ISSN: en trámite
Publicación anual

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2017

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. Eduardo Abel Peñalosa Castro
RECTOR GENERAL

Dr. José Antonio De los Reyes Heredia
SECRETARIO GENERAL

...

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Dra. Norma Rondero López
RECTORA EN FUNCIONES

...

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

Dr. José Raúl Miranda Tello
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. Juan Manuel Galindo Medina
D. C. G. Azalea Idalid Martínez Pérez
ASESORES TÉCNICOS

Dra. María Teresa Castañeda Briones

M. en C. Margarita Chávez Martínez

Dra. Marisol Espinoza Castañeda

I.A. Félix Antonio Naranjo Castañeda

M. en C. María Rita Valladares
COMITÉ EDITORIAL

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Año 3, Número 3, enero-diciembre de 2017, 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: M. en C. María del Rocío Cruz Colín. 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: M. en C. María del Rocío Cruz Colín, 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 2017. Tamaño del archivo 52.2 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	Dra. Gloria Caminal Saperas	Institut de Química Avançada de Catalunya. IQAC.CSIC, España
2	Dra. Libertad Leal Lozano	Universidad Autónoma de Nuevo León. Departamento de Biología Celular y Genética, Facultad de Ciencias Biológicas, México
3	Dra. Virginia Robinson Fuentes	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ciencias Médicas y Biológicas, México
4	Dra. Margarita Bernabé Pineda	Universidad de la Cañada. Oaxaca, México
5	I.B.Q. Patricia Robles Madrigal	Instituto Politécnico Nacional, CECyT "Miguel Othón de Mendizábal", México
6	M en C. María Margarita Pérez Arrieta	Instituto Politécnico Nacional, CECyT "Miguel Othón de Mendizábal", México
7	Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera	Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Análisis Térmico, México
8	Dr. Javier Hernández Fernández	Instituto Politécnico Nacional, CECyT "Carlos Vallejo Márquez", México
9	Dra. Teresa Vicent	Departament d'Enginyeria Química. Universitat Autónoma de Barcelona, Barcelona, España
10	Dra. Erika Rodríguez Sevilla	Universidad Nacional Autónoma de México
11	Dr. Claudio Parolo	University of California - Santa Barbara Department of Chemistry and Biochemistry Santa Barbara, United States of America
12	Dra. Lourdes Rivas Torcates	Nanobioengineering Group. Institute of Bioengineering of Catalonia (IBEC) Barcelona, España
13	Q.B.P. Teresa María Cristina Camarena Jiménez	Academia de Física, CECyT "Miguel Othón" de Mendizábal, IPN Ciudad de México
14	Dr. Julio Bastos Arrieta	Enginyeria Química Campus UPC-Sud.08028 Barcelona, España
15	Dr. Alejandro Ibarra Palos	Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia, UNAM
16	Dr. Gerzon Eusebio Delgado Arciniegas	Universidad de los Andes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela

17	Dr. Luis Eduardo Seijas Ruiz	Universidad de los Andes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela
18	Dra. Marilia Gullén Guillen	Universidad de los Andes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela
19	Dra. Lusbely María Belandria Vivas	Universidad de los Andes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela
20	Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Apan, Hidalgo, México
21	Dr. César Shimizu Durán	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán, Ingeniería en Nanotecnología Sahuayod Morelos, Michoacán
22	Dr. Marcos Flores Álamo	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, (USAII)
23	M. en C. Nayeli López Balbiaux	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, (USAII)
24	Dra. María de Lourdes Chávez García	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
25	Q. María Kenia Zamora Rosete	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
26	Dra. Carmela Crisóstomo Lucas	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
27	M. en C. José Francisco Gómez García	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
28	M. en C. Víctor Fabián Ruíz Ruíz	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
29	M. en C. Imelda Velázquez Montes	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
30	Dr. Jorge Morgado Moreno	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

31	Dr. Alfonso García Márquez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
32	Dra. Ana Laura Maldonado Hermenegildo	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
33	Dr. Jesús Contreras Tapia	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
34	Dr. Jesús Gracia Mora	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
35	Dra. Tania Ariadna García Mejía	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
36	Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
37	Dr. Sigfrido Escalante Tovar	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
38	M. en C. Mariana Lizeth Díaz Ramírez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
39	M. en C. Elizabeth Nieto Callejas	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
40	M. en C. Gisela Hernández Millán	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
41	Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
42	M. en C. Educ. Myrna Teresa Carillo Chávez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
43	M. en C. Raquel Ortega Muñoz	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Biología

44	Dr. Jesús Fernando Montiel Aguirre	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Biología
45	Dra. Adriana Guadalupe Mejía Chávez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Biología
46	Dr. Rogelio Rodríguez Sotres	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Bioquímica
47	Mtro. Rafael Ibarra Contreras	Universidad Nacional Autónoma de México, México. Facultad de Química Departamento de Idiomas
48	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Física y Química Teórica
49	Dr. Fernando Colmenares Landín	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Física y Química Teórica
50	Dra. Kira Padilla Martínez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Física y Química Teórica
51	Dr. Carlos Cosio Castañeda	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Física
52	Dr. Mariano Pérez Camacho	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Ingeniería Química
53	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
54	Dr. Fernando León Cedeño	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
55	Dr. Blas Flores Pérez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
56	M. en C. Margarita Romero Ávila	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
57	Dr. Héctor García Ortega	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
58	Dr. Lino Joel Reyes Trejo	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica

59	Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Instituto de Investigaciones en Materiales Departamento de Polímeros
60	Dr. Joaquín Placios Alquisira	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica
61	M. en C. Gregoria Flores Rodríguez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica
62	M. en C. José Raziel Álvarez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Instituto de Investigaciones en Materiales
63	Dr. Adolfo Obaya Valdivia	UNAM, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Departamento de Ciencias Químicas, Sección de Fisicoquímica
64	M. en C. Blanca Zamora Celis	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
65	Dr. Carlos Gómez Yañez	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
66	Dra. Elsa Miriam Arce Estrada	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
67	Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
68	Dr. Luis Alejandro Galicia Luna	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
69	Dr. Enrique Rico Arzate	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
70	Ph. Dr. José Javier Castro Arellano	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
71	M. en C. Margarito Coronado Maldonado	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
72	Dr. Enrique Aguilar Rodríguez	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
73	M. en C. Efrén Urbina Valle	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
74	Dr. José Felipe Sánchez Minero	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
75	Dra. Adda Jeanette García Chéquer	Hospital Infantil de México Federico Gómez

76	M. en C. Emilio Castillo Campos	Instituto Politécnico Nacional
77	M. en C. Ana María Muñoz Colunga	Instituto Mexicano del Petróleo
78	Dra. Patricia Castilla Hernández	Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco
79	M. en C. Edmundo Arturo Pérez Godínez	Universidad Autónoma Chapingo
80	M. en I. Ixchel Elianai Reyes Yáñez	Instituto Politécnico Nacional
81	M. en C. Rosa Elena Ortega Aguilar	Instituto Tecnológico de Toluca
82	M. en I.Q. María del Socorro Alpízar Ramos	Universidad Nacional Autónoma de México
83	Dr. José Silvestre Mendoza Figueroa	Universidad Nacional Autónoma de México
84	Dr. Daniel Gerardo Rosas Ramírez	Universidad Nacional Autónoma de México
85	Dr. Juan Pablo Carrillo Montes	Universidad Nacional Autónoma de México
86	M. en C. Gumercinda Corona Álvarez	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencas Biológicas
87	M. en C. Claudia Ivette Hernández García	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencas Biológicas
88	M. en C. Pedro Pablo Ku Pech	Universidad Autónoma de Campeche, Facultad de Ciencias Químico Biológicas
89	Dr. Jorge Alberto Mendoza Pérez	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
90	M. en C. Francisco Javier Ramírez Castellanos	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
91	M. en C. Francisco Rojo callejas	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
92	Dr. José Luz González Chávez	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
93	Dr. José de Jesús Pérez Pineda	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencas Biológicas
94	Dra. Elizabeth Toríz García	Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey
95	Dr. Adolfo García Osuna	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química

96	Dr Juan José Espejel Montes	Instituto Politécnico Nacional, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología
97	Dr. Sergio Andrés Águila Puentes	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Centro de Nanociencias y Nanotecnología
98	M. en C. Jorge Martín Alférez Chávez	Universidad Autónoma de Aguascalientes, Centro de Ciencias Básicas
99	Dr. Manuel Soriano García	Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química
100	M. en C. Leonardo Guerrero López	Procuradoría General de la República, Laboratorio de Servicios Periciales
101	M. en C. Maria Elena Taboada Virgen	Secretaría de Salud
102	Dra. Brenda H. Camacho Díaz	Instituto Politécnico Nacional, Instituto Politécnico Nacional

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Ciencias Afines

- Química antropológica
- Química del arte
- Química forense
- Química en microescala
- Otras ciencias

Sección 2. Educación Química

- Estrategias de enseñanza-aprendizaje
- Procesos de evaluación educativa
- Desarrollo y modelos curriculares
- Ambientes de aprendizaje

Sección 3. Química Ambiental

- Higiene y seguridad en química
- Legislación ambiental
- Química del aire
- Química analítica
- Química del agua
- 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 de superficies
- Química teórica

Sección 5. Química de la Vida

- Bioquímica
- Biotecnología
- Microbiología
- Química de alimentos
- Química de medicamentos y salud
- Química de productos naturales

CONTENIDO

CIENCIAS AFINES

Caracterización y análisis de la ceniza del volcán Popocatépetl CA20
Transetosomas como sistema de encapsulación de *Agastache mexicana* CA26

EDUCACIÓN QUÍMICA

Ambientes de Aprendizaje EQ34

- Sistema Web para el Seguimiento de Tutorías Académicas en la ESIQIE-IPN EQ35
- Práctica de laboratorio para la enseñanza de la Química Inorgánica de licenciatura: Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación cristalinos (MOFs) EQ42

Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje EQ48

- Purificación de curcumina por cromatografía en columna. Propuesta para la enseñanza experimental en química orgánica EQ49
- Relación entre la enseñanza teórica y práctica en la materia de Biomoléculas de la carrera de Biología de la FES Iztacala EQ56
- Relación ciencia y arte: Explicación científica del efecto de bruma en las pinturas neoimpresionistas EQ62

Procesos de Evaluación Educativa EQ66

- Caracterización socioeconómica de los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo 2016 - II de la ESIQIE–IPN EQ67
- Evaluación alumno-profesor y su relación con los conocimientos adquiridos sobre proyecto de investigación en la carrera de Biología EQ73
- Diseño y validez de una prueba objetiva para un módulo experimental de la carrera de Biología, FES Iztacala EQ78
- Percepción de estudiantes de Biología de la FES Iztacala con respecto a sus calificaciones: confiabilidad y validez del instrumento EQ89
- Aprovechamiento académico a través de una prueba objetiva estandarizada en contraste con la autoevaluación de los docentes en un módulo teórico-práctico EQ100
- La relación de dos factores que inciden en el rendimiento escolar de los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE – IPN EQ108
- Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, usando software libre EQ115
- Cómo perciben la evaluación por una prueba objetiva de la asignatura de LIC II, los estudiantes de segundo semestre de Biología de la FES Iztacala EQ125

QUIÍMICA AMBIENTAL

Química Analítica QA138

- Validación de la determinación de picloram y ácido2,4-diclorofenoxiácetico en muestras ambientales de suelos por cromatografía de líquidos de alta resolución QA139

- Validación de un método para la determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en suelos por CLAR con derivatización pre-columna....QA146
- Evaluación del Efecto de las Cinéticas de Agregación de los Ácidos Húmicos (*AHs*) en Presencia de Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}....QA154
- Determinación de cloro total y validación de la técnica sobre residuos sólidos urbanos para su reaprovechamiento como combustibles alternos en la industria cementera....QA163

Química del Agua....QA173

- Determinación de la capacidad de adsorción de metales en disoluciones acuosas con *Moringa oleifera*....QA174
- Remoción del Clorotalonil en Medio Acuoso mediante Ultrasonido. Un Estudio Experimental y Teórico....QA178
- Aplicación de ozonación y fotocatálisis heterogénea al colorante Negro de Eriocromo T....QA184
- Estudio teórico del primer paso en la degradación de diclofenaco por radicales hidroxilo....QA189
- Diseño de un sistema de captación y tratamiento de agua pluvial para su utilización en la etapa de cocción en la nixtamalización....QA195
- Remoción de As(III) mediante adsorción por hidrotalcita calcinada Mg/Al....QA203
- Determinación de las constantes cinéticas para la degradación de nitratos mediante un humedal sub-superficial de flujo horizontal con P. *australis* Y T. *latifolia*....QA210
- Eficiencia de la adsorción en columnas empacadas con cáscara de huevo y carbón activado de un lixiviado previamente tratado por Fenton....QA221
- Remoción de arsénico (V) por adsorción en carbón activado de cáscara de coco....QA228
- Eliminación de dureza del agua por medio de aireación. Caso de estudio....QA237
- Pruebas de adsorción para el tratamiento de agua residual textil....QA248
- Efecto del aumento de superficie en un Reactor Anaerobio Convencional....QA256
- Distribución geoquímica de Cd, Cu y Pb en sedimentos utilizando extracciones secuenciales por liofilización....QA262

Química Verde....QA268

- Extractos vegetales como agentes reductores de plata contenida en las placas radiográficas: una contribución a la química verde....QA269
- Síntesis verde y caracterización espectroscópica de una hidrazona de estructura novedosa....QA274

Residuos Peligrosos....QA278

- Delimitación de la zona de afectación de acuífero por derrames de gasolina, mediante la utilización del software HSSM....QA279
- Contaminación por la ebullición de grasas....QA287

QUÍMICA DE MATERIALES

Catálisis....QM298

- Estudio catalítico de un paladaciclo derivado de una arilhidrazona en el acoplamiento Suzuki-Miyaura asistido por irradiación infrarroja....QM299
- Arilhidrazonas con un fragmento imidazol. Síntesis y su uso como precursores catalíticos en el acoplamiento Suzuki-Miyaura....QM305

- Caracterización físico-química de materiales microporosos y evaluación de sus propiedades catalíticas QM312
- Síntesis y caracterización de hidrotalcitas de Zn/Al a diferentes condiciones de reacción QM320
- Compuestos N-carbenos heterocíclicos como catalizadores para producir hidrógeno a partir de glicerol QM325
- Rehidratación de óxidos mixtos Mg(Al)O sintetizados por combustión y su influencia catalítica en la reacción de cianoetilación de alcoholes QM329
- Síntesis del derivado de Teofilina-Triazol-Galactosa (TTG) utilizando un catalizador heterogéneo óxido mixto Cu/Al QM339
- Síntesis de un interruptor molecular basado en un pseudo rotaxano QM345
- Conversión de CO_2 a carbonatos cíclicos en presencia de hidróxidos dobles laminares Mg/Cr QM348
- Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (*E*)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi)benceno promovida por el óxido mixto Cu(Al)O QM351
- Evaluación de un catalizador de Níquel-Ceria en la reacción de metanización de dióxido de carbono QM355
- Conversión fotocatalítica de CO_2, usando materiales metal-orgánicos amino nano estructurados (NH_2-Nano-MOFs) QM363
- Identifying the active sites in catalytic hydrodesulfuration QM372
- Degradación fotocatalítica del Orange II mediante ZnO_2-TiO_2 ..... QM376
- Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados QM381
- Transformación fotocatalítica de CO_2 a productos de valor agregado en óxido de grafeno soportado en óxido de titanio QM387
- Análisis estructural de materiales bicristalinos base TiO_2 y su aplicación en fotocatálisis QM395

Cerámicos QM399

- Síntesis de ZrO_2 mesoporoso con adiciones los iones Ce^{3+} y Fe^{3+}, por el método de coprecipitación QM400
- Síntesis de nano-hidroxiapatita por los métodos sol-gel y coprecipitación QM406
- Caracterización y acondicionamiento de zeolitas mexicanas con calcio para ser usados como materiales adsorbentes QM413
- Estudio de adsorción de arsénico con zeolita natural mexicana QM418
- Síntesis de geopolímeros porosos QM425

Cristaloquímica QM430

- Exfoliación sonoquímica de materiales base carbono y su análisis microestructural para aplicaciones optoelectrónicas QM431

Electroquímica QM436

- Síntesis y evaluación de Pd-Ru como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno QM437
- Pectina de tejocote como inhibidor de la corrosión del acero API 5LX52 en medio ácido QM443
- Análisis del Electropulido de probetas de acero SAE 1020 ..... QM449

Ingeniería Química QM454

- Simulación de una planta para la hidratación de etileno empleando el simulador ProMax 3.2 ..... QM455

Mineralogía QM462

- Estabilidad térmica y cambios estructurales de zeolitas naturales mexicanas QM463
- Estudio y caracterización de roca sedimentaria Lutita de la laguna de Metztitlán-Eloxochitlán Hidalgo QM471
- Sustituciones isomórficas en aragonito natural con bario, plomo, zinc, estroncio, selenio y arsénico QM480
- Estudio y caracterización de obsidianas de la Sierra de las Navajas QM490

Nanoquímica QM502

- Impacto de la alúmina meso-estructurada en la preparación de catalizadores Ni/γ-Al_2O_3 ..... QM503
- Nanopartículas de $MgFe_2O_4$ preparadas por el método del complejo del malato-nitrato activas bajo luz solar QM509
- Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de materiales nanoestructurados mesoporosos base TiO_2, SiO_2 y Al_2O_3 ..... QM514
- Novedoso material compósito basado en nanotubos de carbono incorporados en Estructuras Metal-Orgánicas para la foto-reducción de CO_2 ..... QM520
- Incremento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la MOFHKUST-1 mediante su modificación superficial con SWCNT´s QM529

Polímeros QM542

- Estudio de las propiedades estructurales de dispersiones de microgeles de poli(N-isopropilacrilamida) cargadas electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura QM543
- Polimerización del acrilato de butilo en solución y la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas QM549
- Propiedades mecánicas de placas de mármol sintético elaborado con materiales compuestos a base de resinas poliéster QM554
- Diseño y construcción del equipo para la Determinación del HDT de materiales poliméricos QM560

Química Inorgánica QM565

- Síntesis y caracterización del 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona QM566
- Métodos de deposición de nanopartículas de oro en óxido de circonio monoclínico nanoestructurado en medio básico QM572

Química Orgánica QM582

- Síntesis de óxido de grafito, dopaje con aminas aromáticas y su posterior reducción. Caracterización de los compuestos obtenidos QM583
- Reacción de 2,3-diamino- y 2,3-diamino-5-bromo-piridina con benzaldehídos fluorados, síntesis de hemiaminoacetales QM589
- Obtención de bencilidenanilinas mediante un proceso mecanoquímico QM595
- Síntesis de derivados de Carbohidrato-Triazol-Esteroide con Potencial Actividad Biológica QM601
- Síntesis de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina QM607
- Síntesis de Triazoles Tricíclicos Fusionados Vía Cicloadición Intramolecular [3+2] QM612

Química del Petróleo QM616

- Estudio del DBSNa como surfactante durante el proceso de recuperación mejorada de un aceite crudo pesado QM617

Química de Superficies QM621

- Efectos de la fluoración de las láminas tipo brucita de hidróxidos dobles laminares MgFeAl sobre sus propiedades de adsorción QM622

Química Teórica QM631

- Estudio *in silico* de la Afinidad de 2-Ciano-3,4-dihidro-1*H*-pirimidinas sobre Canales de Potasio Dependiente de Voltaje-K_V^+ QM632
- Haciendo visible la densidad electrónica QM637

QUÍMICA DE LA VIDA

Bioquímica QV645

- Desnaturalización térmica de la β-galactosidasa de *Kluyveromyces lactis* QV646
- Modelado molecular de la interacción entre la integrinaαvβ3 y el pirrol polimerizado por plasma QV652

Biotecnología QV658

- Caracterización y cuantificación electroquímica de las bases púricas de ADN sobre un electrodo de carbón vítreo QV659
- Compuestos derivados del 2-aminobenzimidazol y 2-aminobenzotiazol contra *Candida albicans* QV665
- Efecto de lisina y ácido glutámico en la purificación de la proteína GPN2 humana expresada en *E. coli* QV669
- Efecto del tiempo previo de crecimiento sobre la biodegradación fúngica del verde de malaquita QV676

Microbiología QV682

- Síntesis de derivados de sulfanilamida asistida por microondas y su evaluación anti-microbiana QV683
- Compuestos fenólicos y flavonoides en la actividad antimicrobiana de propóleos mexicanos QV687

Química de Alimentos QV692

- Determinación del índice de saponificación de cremas de leche comerciales mediante un micrométodo QV693
- Evaluación de pH, acidez total e índice de peróxidos de cremas lácteas y vegetales QV697
- Determinación de nitritos en embutidos QV703

Química de Medicamentos y Salud QV708

- La quercetina revierte la dismorfogénesis en un modelo de embriopatía diabética, sin afectar las actividades de las enzimas depuradoras QV709

Química de Productos Naturales QV719

- Estudio de la actividad antioxidante y antiinflamatoria de *Dracocephalum moldavica. L y Agastache mexicana ssp.* en ratones CD1 ..... QV720
- Efecto potenciador del sueño de los extractos totales de toronjil morado y toronjil azul QV724

Índice de Autores 728

SECCIÓN 1.
CIENCIAS AFINES

Índice

Caracterización y análisis de la ceniza del volcán Popocatépetl CA20

Transetosomas como sistema de encapsulación de *Agastache mexicana* CA26

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Caracterización y análisis de la ceniza del volcán Popocatépetl

Almanza Hernández Fernando*, Rangel Núñez José Luis, González Díaz Francisco, Garfias García Elizabeth, Olguín López Bary Sarahy

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: fah@correo.azc.uam.mx

Recibido:
19/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Ceniza Volcánica, MEB, Popocatépetl

Keywords
Volcanic ash, MEB, Popocatépetl

RESUMEN

En el presente trabajo se lleva a cabo la caracterización de la ceniza volcánica recolectada en el municipio de Amecameca de Juárez en el estado de México, proveniente de la erupción explosiva del volcán Popocatépetl del 17de junio del 2013. Por microscopia electrónica de barrido (MEB) se observaron partículas sólidas vítreas y pumíticas con ligeras vesículas. Por difracción de rayos x en polvo (DRX) la muestra presenta abundante silicio y óxido de aluminio con pH de 6.0, gravedad especifica de 2.85, el tamaño predominante es del orden de 0.02 a 0.002 mm correspondiente al 49% en peso de la muestra analizada. Por **e**spectrometría de energía dispersiva (EDS) los elementos químicos encontrados fueron: Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na y K

ABSTRACT

The characterization of the volcanic ash collected in the municipality of Amecameca de Juárez in the state of Mexico, from the explosive eruption of the Popocatépetl volcano of June 17, 2013, is carried out. By scanning electron microscopy (SEM) Vitreous and pumitic solid particles were observed with light vesicles. By X-ray powder diffraction (XRD) the sample has abundant silicon and aluminum oxide with a pH of 6.0, specific gravity of 2.85, the predominant size is of the order of 0.02 to 0.002 mm corresponding to 49% by weight of the analyzed sample. By dispersive energy spectrometry (EDS) the chemical elements were: Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na and K,

Introducción

El volcán Popocatépetl por su origen náhuatl significa "montaña que humea", también conocido como "Don Goyo" o simplemente como "el Popo". Descansa al sur de la Ciudad de México sobre los estados de Puebla, Morelos y el Estado de México (Figura 1), la cima del volcán se localiza en las coordenadas geográficas 19° 02´ N, 98° 62´ W.

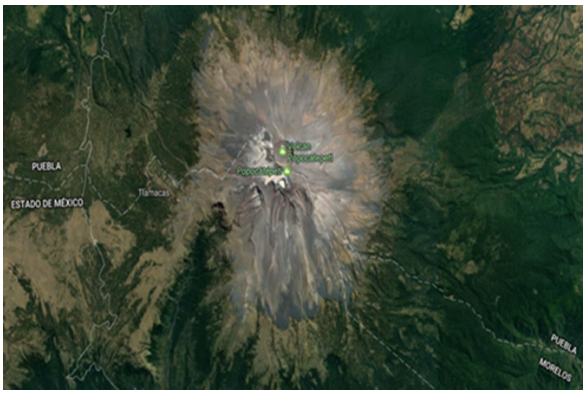


Figura 1. Localización del volcán Popocatépetl. (Tomado de google.com.mx, 2017).

El volcán Popocatépetl es el segundo volcán más alto de México (Suárez, 1995), alcanzando una elevación sobre el nivel del mar de 5,545 m, el primero lo ocupa el Pico de Orizaba o Citlaltépetl con una elevación de 5,747 m y el tercero el Iztaccíhuatl, con quien está unido por la parte norte mediante el paso montañoso conocido como Paso de Cortés, con una elevación de 5,286 m

En diciembre de 1994, después de setenta años de inactividad, se ha presentado un incremento en su actividad que hoy en día prevalecen, teniendo etapas efusivas y explosivas asociadas al crecimiento y destrucción de domos de lava en el interior del cráter, provocando una importante emisión de ceniza volcánica que han alcanzado las ciudades de Puebla, México e inclusive poblaciones más distantes como Querétaro y Veracruz debido a los efectos de los vientos dominantes en la zona (Espinosa, 2012).

La ceniza volcánica es una composición de partículas de roca y minerales muy finas de menos de 2 milímetros de diámetro, constituidas por vidrios volcánicos, fragmentos líticos y fenocristales (Wada, 1977).

El 17 de junio del 2013 el volcán presento una erupción explosiva que generó una columna eruptiva de ceniza de más de 4 km de altura, lanzando fragmentos incandescentes a distancias de hasta 2 km del cráter, las cenizas fueron llevadas hacia el noroeste por los vientos predominantes con caída de ceniza en las poblaciones cercanas a la zona (Reporte, 2013).

En este trabajo se realizo un estudio de caracterización morfologica, quimica y mineralogica de la ceniza volcánica emitida por la erupción del volcán Popocatepetl el 17 de junio del 2013, utilizando las tecnicas de Difracción de Rayos X en polvo (DRX), Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y determinación del diametro de particulas menores a 0.074 mm por el metodo de Hidrómetro.



Figura 2. Columna eruptiva del volcán Popocatepet (Tomada de cenapred.gob.mx/popo/2013/jun/p0617136.

La recolección de la muestra correspondiente al material volcánico proveniente de la erupción del volcán Popocatepetl en los días posteriores al 17 de junio del 2017, se realizo en el municipio de Amecameca de Juarez, Estado de México, situado a 30 km aproximadamente del volcán (Figura 3).

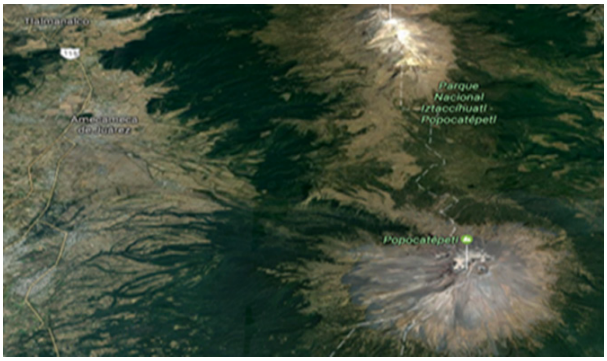


Figura 3. Localización del Municipio de Amecameca de Juarez. Edo. de México. (Tomado de google.com.mx, 2017).

Metodología

La ceniza volcánica analizada proviene del material expulsado del cráter en la erupción explosiva del 13 de junio del 2013 del volcán Popocatépetl.

El material recolectado se secó a una temperatura de 105 °C en horno de temperatura controlada por 16 horas, para posteriormente cribarla por la malla # 200 (0.074 mm); del material fino obtenido se separó en porciones representativas para determinar el diámetro de las partículas finas por el método de hidrómetro y obtener el porcentaje de limos y arcillas existentes, el material restante se separó para el estudio de Microscopía Electrónica de barrido (MEB), Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X en Polvo. Adicionalmente se determinó la Gravedad Específica y determinación de pH en H_2O de una pequeña muestra secada a la intemperie.

En la figura 4 se esquematiza el procedimiento experimental utilizado para el estudio de la ceniza volcánica.



Figura 4. Metodologia Experimental.

El estudio de la morfología y análisis semicuantitativo, por Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) de la muestra sólida de ceniza volcánica se realizó utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) SUPRA 55Vp, ZEISS (Figura 4). Con distancia focal variable de 4.4 a 5 mm con diferencia de potencial de voltaje bajo de 1 kV y 2 Kv para lograr imágenes en alta resolución en muestras no conductivas sin recubrimiento.

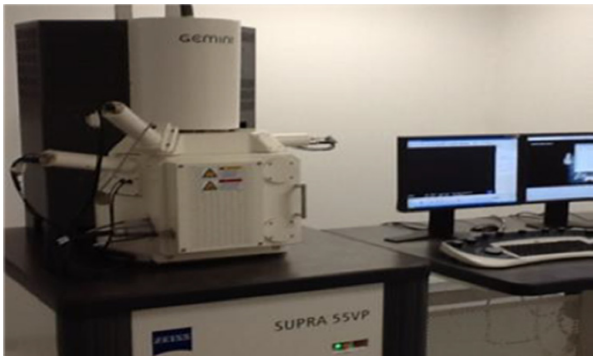


Figura 5. Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55VP.

Para el análisis de Espectrometría de Energía Dispersa (EDS) la muestra se colocó a una distancia focal de 8.5 mm con una diferencia de potencial de voltaje de 20 kV.

En la determinación de las fases minerales presentes en la muestra se empleó un Difractómetro marca PHILIPS Xpert Pro, configurado para polvos.

La propiedad física de la ceniza volcánica se procedió en lo indicado en las normas que se hace referencia, pH (ASTM D4972-13), Gravedad específica (ASTM D854-00) y análisis granulométrico por medio del Hidrómetro (ASTM D422-63).

Resultados y discusión

Propiedades Físicas

En la tabla 1 se presenta los resultados de las pruebas realizadas de la Gravedad Especifica, pH en H_2O y Diámetro de partículas finas.

Tabla 1. Propiedades Físicas de la ceniza del volcán Popocatépetl.

Gravedad Especifica	pH en H_2O	Particulas Finas (%)		
		Arena fina 0.2 – 0.02 mm	Limo 0.02-0.002 mm	Arcilla 0.002-0.0002 mm
2.85	6	40	59	1

La figura 6 muestra la gráfica granulométrica por el método de Hidrómetro de la fracción fina que paso la malla # 200.

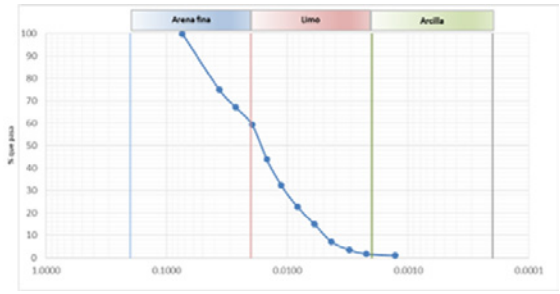


Figura 6. Granulometria de ceniza del volcán Popocatepelt menor a 0.074 mm.

Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

El Sistema de Espectrometría de Energía Dispersa (EDS), se encuentra acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido, de esta manera se puede obtener información detallada de los elementos químicos existentes en la

muestra. En la figura 7 se puede observar el espectro 1 y en la tabla 2 el contenido de elementos químicos.

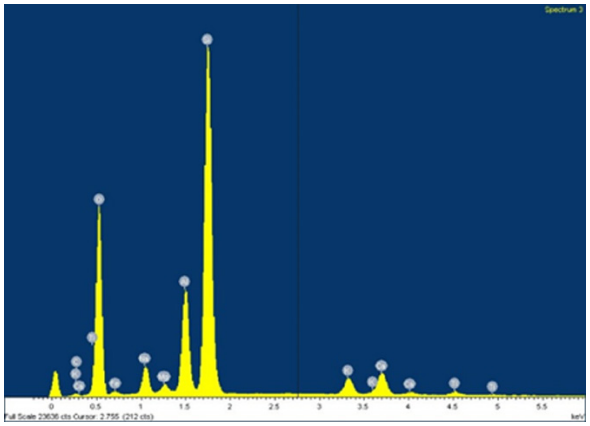


Figura 7. Espectro 1 de EDS de la ceniza del volcán Popocatétl.

Tabla 2. Porcentaje en peso y % atómico de los elementos químicos encontrados en el espectro 1.

Elemento	% en peso	% atómico
C K	0.00	0.00
O K	54.37	68.43
Na K	3.37	2.96
Mg K	0.70	0.58
Al K	7.26	5.41
Si K	26.89	19.28
K K	1.78	0.92
Ca K	2.56	1.29
Ti K	0.56	0.24
Fe K	2.50	0.90
Totales	100	100

De igual manera en la figura 8 se observa el espectro 2 y en la tabla 3 los elementos quimicos encontrados.

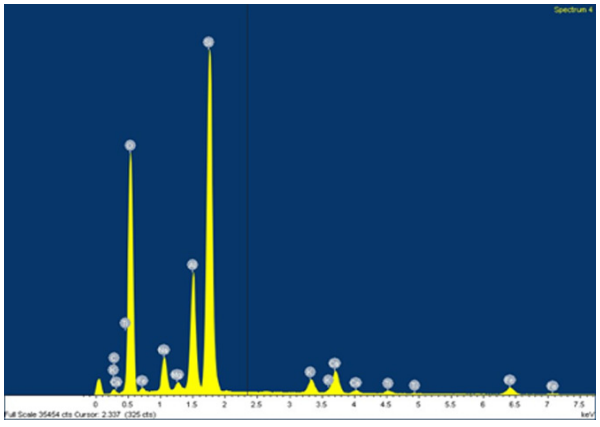


Figura 8. Espectro 2 de EDS de la ceniza del volcán Popocatétl.

Tabla 3. Porcentaje en peso y % atómico de los elementos químicos encontrados en el espectro 2.

Elemento	% en peso	% atómico
C K	0.00	0.00
O K	57.88	71.17
Na K	3.79	3.24
Mg K	0.58	0.47
Al K	7.48	5.45
Si K	24.28	17.01
K K	1.35	0.68
Ca K	2.38	1.17
Ti K	0.40	0.16
Fe K	1.87	0.66
Totales	100	100

Difracción de Rayos X en Polvo

La figura 9 muestra el espectro de Difracción de Rayos X en Polvos (DRX) de la ceniza del volcán Popocatépetl.

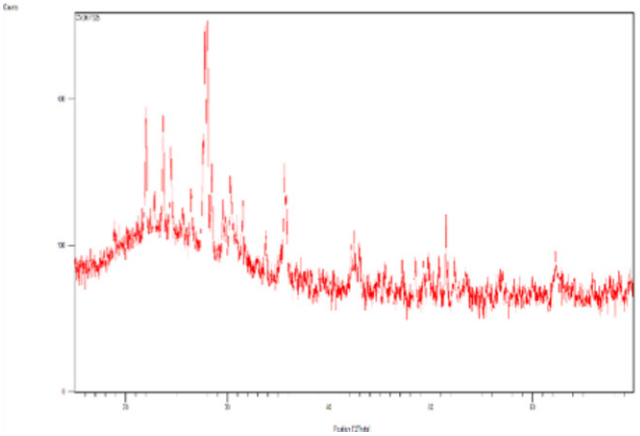


Figura 9. Espectro obtenido de la ceniza volcánica del Popocatépetl.

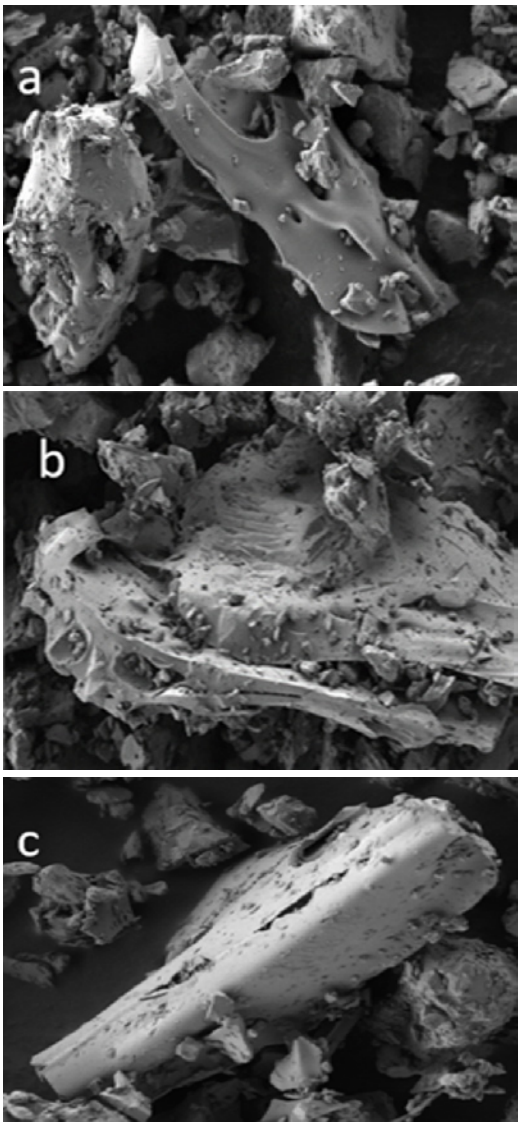
En la tabla 4 se presentan la composición mineralogica mas representativos de la ceniza volcánica.

Tabla 4. Composición mineralogica de la ceniza volcánica.

Formula química	Nombre
Al_2O_3	Óxido de aluminio
Si	Silicio
Fe_2O_3	Óxido de hierro
SiO_2	Óxido de silicio
NaCL	Cloruro de sodio
$CaCO_3$	Carbonato de calcio
CaF_2	Fluoruro de calcio

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La figura 10 muestra las fotografías de la ceniza volcánica; en (a) se aprecian dos bloques ceniza con textura ligeramente vesicular y fluidal con cantos angulosos y subangulosos, también se aprecia partículas vítreas más pequeñas rodeando a estos fragmentos. En (b) se observa una partícula con textura vesicular y fluidal con ligeras fracturas y con cantos subangulosos. En (c) partícula en forma de bloque liso de tipo fluidal con fractura en su cara superior con cantos subredondeados. En (d y e) partículas pumíticas de textura vesicular que pueden corresponder a fragmentos líticos y en (f) partícula en bloque fluidal con dos vesículas en su cara frontal y evidencias de corte en su cara lateral.



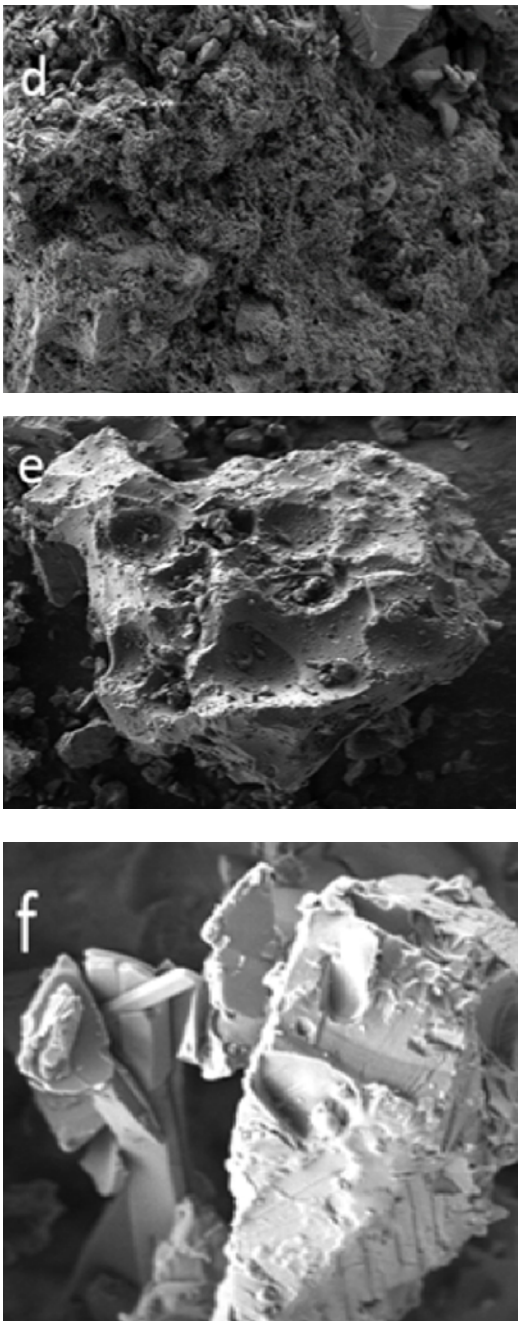


Figura 10. Fotografias de ceniza volcánica obtenidas por MEB.

Conclusiones

La morfología de la ceniza del volcán Popocatépetl presento partículas pumíticas y bloques lisos con y sin vesículas producto de la expulsión de los gases atrapados en ellas, el tamaño predominante es del orden de 0.02 a 0.002 mm, la Gravedad Especifica es de 2.85 indicando que es un material pesado con respecto a la gravedad especifica del agua que es 1.0; el pH en H_2O calculado indica un material ligeramente acido del orden de 6.

Por Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) los elementos químicos encontrados en la ceniza en % en peso en forma de óxidos fue: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, Na_2O, K_2O

Del análisis de Difracción de Rayos X en polvo muestran la presencia de abundante silicio y óxido de aluminio y con presencia escasa de otros minerales como óxidos de hierro, titanio y de silicio, así como carbonato de calcio y fluoruro de calcio.

Agradecimientos

Se agradece a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Azcapotzalco, por el uso del Laboratorio de Microscopia de la División. Y en especial al Dr. Víctor Argüelles por proporcionar la muestra de ceniza volcánica estudiada.

Agradecimientos a los patrocinadores, o colaboradores que ayudaron en la investigación.

Referencias

ASTM D422, (2007): Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils.

ASTM D854, (2014): Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer.

ASTM D4972, (2001): Standard Test Method for pH of Soils.

Espinosa, R. (2012). Historia de la Actividad del VOLCÁN POPOCATÉPETL 17 años de erupciones. *CENAPRED*, p.4

Reporte de actividad del volcán Popocatépetl. (2013). Recuperado el 10 de junio del 2017 de www.cenapred.gob.mx/reportesVolcan/Procesos?tipoProceso=detallesReporteVolcan&id_registro=5912&caso_reporte=0.

Suárez G. (1995). Volcán Popocatépetl Estudios Realizados Durante la Crisis de 1994-1995. X. CENAPRED.

Wada K. (1977). Amorphous clay constituents of soils. *Adv. Agron*. 26: 211-260

www.google.com.mx/maps, (2017).

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Transetosomas como sistema de encapsulación de *Agastache mexicana*

Vera Pérez Jonathan[1*], Martínez Cortés Dulce Maribel[1], Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes, Cerón Montes Genaro Iván[2], Quezada Cruz Maribel [2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. Av. Acueducto s/n Barrio La Laguna, Ticomán Del. Gustavo A. Madero. México, D.F. C.P. 07340
[2]Universidad Tecnológica de Tecámac. Carretera Federal México - Pachuca, Km. 37.5, Predio Sierra Hermosa, C.P. 55740, Tecámac, Estado de México.

*Autor para correspondencia: jonathan_vp15@live.com.mx

Recibido:
19/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Transetosomas, encapsulación, Agastache.

Keywords
Transethosomes, encapsulation, Agastache.

RESUMEN

El uso de plantas como *Agastache mexicana* en el tratamiento fitoterapéutico ante diferentes afecciones como trastornos relacionados al sistema nervioso central, enfermedades gastrointestinales y cardiovasculares, ha dado origen a la búsqueda de sistemas de encapsulación que aseguren el atrapamiento, la liberación, la manejabilidad y preservación de sus compuestos activos. En este trabajo se propone a los transetosomas como matriz de encapsulación debido a su biocompatibilidad, capacidad de atrapamiento entre otras propiedades fisicoquímicas atribuidas a su tamaño submicrométrico. Se logró encapsular un extracto etanólico de *Agastache mexicana* en transetosomas con un tamaño de 722nm, y morfología esférica, se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía DIC, mediante microscopía de fluorescencia y espectrometría FT-IR se comprobó el atrapamiento del extracto. Se comprobó que los transetosomas son capaces de encapsular un extracto etanólico de A. mexicana, con lo que se pretende que estos sistemas puedan ser utilizados en extractos de plantas semejantes.

ABSTRACT

The use of *Agastache mexicana* as a phytotherapeutic treatment for different affections such as disorders of the central nervous system, gastrointestinal and cardiovascular diseases has led to the search for encapsulation systems that ensure the entrapment, release, manipulation and preservation of the active compounds. In this work, there are proposed the transethosomes as encapsulation matrix, due to its biocompatibility, entrapment capacity among other physicochemical properties attributed to its submicrometric size. It was possible to encapsulate an ethanolic extract of *Agastache mexicana*, in transethosomes with a size of 722nm and spherical morphology, was characterized by scanning electron microscopy, DIC microscopy and by fluorescence microscopy and FT-IR spectrometry. It was verified that the transethosomes can encapsulate an ethanolic extract of *A. mexicana*, with what it is intended that these systems be used in similar plant extracts.

Introducción

El género *Agastache* pertenece a la familia *Lamiaceae,* que comprende 22 especies de hierbas medicinales, aromáticas y perennes, la mayoría de las plantas de este género crecen silvestres en el sudeste de Asia y América del Norte, de estas plantas 12 son endémicas de México siendo la especie *Agastache mexicana* una de las más importantes de este género debido a su enorme comercialización y a su uso extensivo en la medicina tradicional mexicana como sedante, antidepresivo, antihipertensivo, en problemas gastrointestinales, en diferentes tipos de dolor y como antifúngico, esto mediante extractos, compuestos puros, infusiones (tisanas o tés), tinturas, partes de las plantas cortadas o pulverizadas (Zielińska & Matkowski, 2014; Estrada-Reyes *et al.*, 2014; Salazar, 2009; Juárez et al., 2015).

Los problemas actuales con el uso de moléculas bioactivas de esta y otras plantas están relacionados con la protección de sus propiedades frente a factores ambientales, su solubilidad tanto en agua como en biofluidos y en su biodisponibilidad, (Pinho et al, 2013).

Ante estas problemáticas un enfoque eficaz es el empleo de la encapsulación que proporciona a los principios activos una barrera eficiente ante el medio ambiente y/ o interacciones químicas, así mismo la extensión de su vida útil. (Coronel y San Martin, 2014). Además, ofrece beneficios como; una mayor capacidad de venta, novedosa funcionalidad y una mejor biodisponibilidad, (Kanekanian, 2013; Pasukamonset et al, 2016).

De los diferentes sistemas de encapsulación existentes se ha propuesto el uso de liposomas (cápsulas de bicapas de fosfolípidos construidos artificialmente, se describen como partículas esféricas con tamaños en el rango nanométrico al micrómetro) ya que ha sido utilizado ampliamente en áreas de alimentos y fármacos tanto en la investigación como en la industria. (Ghorbanzade et al., 2016). De estos liposomas se deriva una nueva generación llamada transetosomas que están compuestos de fosfolípidos, etanol y un activador o surfactante, y que tienen una alta capacidad de atrapamiento de principios activos de hasta 325 Kda (Abdulbaqi et al., 2016). Además de ofrecer numerosos beneficios, incluyendo la facilidad de manejo, estabilidad mejorada, protección contra la oxidación, retención de ingredientes volátiles y liberación controlada.

El objetivo de esta investigación es la encapsulación de un extracto etanólico de *Agastache mexicana* con transetosomas con el fin de proporcionar todos los beneficios que conlleva el utilizar el sistema de encapsulación etosomal.

Materiales y métodos

Material vegetal

La planta *Agastache mexicana* ssp. xolocotziana. (Toronjil blanco) fue adquirida en el Mercado de Sonora de la Ciudad de México, el ejemplar de esta planta está depositado en el herbario del instituto mexicano del seguro social IMSS con número de voucher 16259.

Preparación del extracto etanólico de A. mexicana xolocotziana

Las partes aéreas de *A. mexicana* xolocotziana fueron secadas y pulverizadas, posteriormente se colocaron 10 g de este material vegetal en 90 mL de etanol, el extracto obtenido se filtró convencionalmente y se obtuvo un porcentaje de solidos del 10.63 %.

Formulación de transetosomas y encapsulados

Se utilizó el método de inyección fría de Zhaowu et al, 2009 con ligeras modificaciones, donde la fase orgánica (etanol) disuelve la lecitina de soya y Tween 80 en una relación 100:10 (p:p), con un sistema de goteo a un caudal de 200 µl/min se inyecta la fase acuosa, después se homogeneiza en un baño de ultrasonido durante 5min.

Para la formulación de los encapsulados transetosomales se empleó la misma metodología y en la fase hidrofílica se agregó el 2% de extracto de *A. Mexicana* xolocotziana respecto a la matriz lipídica.

Caracterización de la estructura y morfología de transetosomas y encapsulados

Microscopía de campo claro y de contraste diferencial interferencial (DIC, Nomarski)

Se utilizó un microscopio de la marca Leica de campo claro y con DIC para visualizar la estructura y morfología transparente de los etosomas, aprovechando los cambios del índice de refracción.

Microscopía electrónica de barrido

La estructura superficial de los transetosomas fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JCM-6000 plus.

Determinación de tamaño

Se utilizó un microscopio Leica con la técnica DIC, una cámara Lumnera y el software Image-Pro Insight.

Comprobación del atrapamiento

Microscopía de fluorescencia

Se utilizó un microscopio de fluorescencia Nikon para observar el extracto atrapado en los transetosomas debido a la fluorescencia de clorofila.

Espectroscopía ATR-FTIR

Se analizó los transetosomas, el extracto antes y después de encapsular mediante espectrometría infrarroja en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Two, en un intervalo de 4000 a 500 cm^{-1}.

Resultados y discusión

Caracterización de morfología y estructura

Microscopía de campo claro y DIC

El uso de la técnica DIC permite constatar de manera simplificada la formación de transetosomas. En la figura 1A, se observa la morfología esférica común de los liposomas y que comparte con los transetosomas, esto indica que la suspensión hidroalcohólica en la que se encuentran no modifica su morfología, en la imagen 1B se observa con detalle la morfología esférica de los transetosomas debido al desfase del índice de refracción que permite hacer esta técnica, logrando obtener imágenes con relieves en 3D, que ayuda a percibir la estructura multilamelar de los transetosomas, llamada así por la formación de multicapas. En ambas micrografías se observa diversos tamaños. Las micrografías obtenidas por DIC, permitieron calcular un tamaño promedio de 722 ± 35 nm. Sin embargo, el tamaño de los liposomas puede variar debido al método de ultrasonido como lo reporta Moreno et al., 2016.

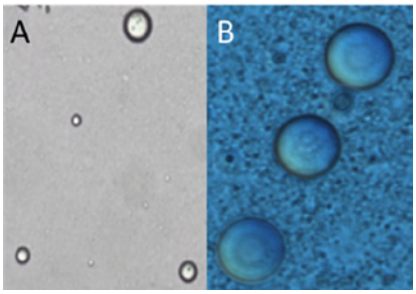


Figura 1. Micrografías de transetosomas obtenidas en campo claro(**A**) y mediante la técnica DIC (**B**), con acercamiento 80X.

Microscopía electrónica de barrido

La figura 2 muestra la micrografía a 15000 aumentos, en la cual se aprecia con mayor definición las vesículas presentes después del proceso de inyección fría. Se muestra una gran cantidad de partículas submicrométricas. Mediante esta técnica se puede saber el tamaño aproximado de vesícula, que en comparación de la técnica DIC es menor (500 nm). En esta micrografía se observan partículas esféricas y semiesféricas contrastadas de en color blanco. Debido a que la técnica se realiza a un alto vacío se muestra que algunas vesículas pierden su morfología y tienden a formar agregaciones. De acuerdo a Abdulbaqi et al., 2016, las vesículas con tamaños inferiores a un micrómetro son aptas para aplicaciones tópicas e inferiores a 300nm son adecuadas para aplicaciones dérmicas. El uso de MEB permite elucidar la morfología de los transetosomas y además de mostrar información complementaria a la microscopía DIC.

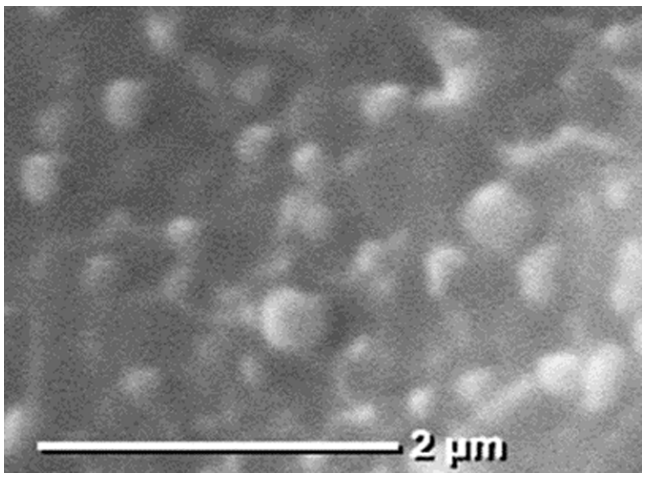


Figura 2. Micrografía electrónica de barrido de transetosomas vistas a 15000X.

Comprobación del atrapamiento

Análisis mediante espectroscopia infrarroja FT-IR

Se empleó la espectroscopia infrarroja con el fin de comprobar la encapsulación del extracto de *Agastache mexicana.* Para ello, una vez obtenidos los transetosomas con el extracto, se desestabilizo la suspensión obtenida a un pH de 2, se centrifugó y posteriormente se rompieron los etosomas con tritón X-100 y se hizo una extracción etanólica con el sedimento. Posteriormente se analizó mediante FT-IR.

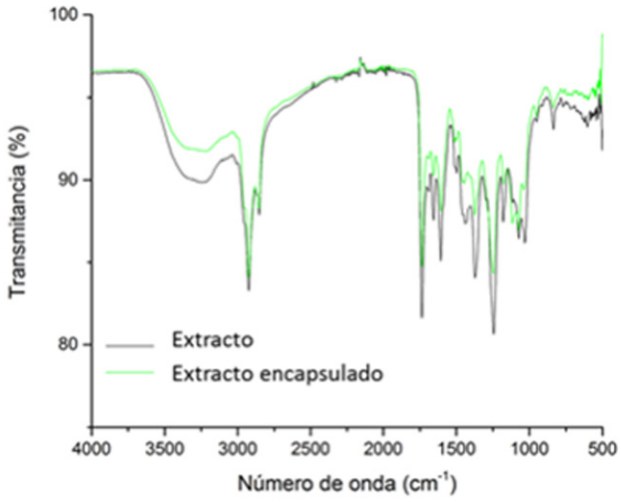


Figura 3. Espectro infrarrojo de extracto etanólico de A. mexicana antes y después de encapsular.

La figura 3 muestra como resultado los dos espectros del extracto de *Agastache mexicana,* en donde se muestra una macro composición semejante, diferenciada solo por la intensidad de la transmitancia, indicando mayor concentración en el espectro del extraño inicial. La similitud de las bandas después del proceso de encapsulación indica que se están conservando las características (grupos funcionales). Se identifica la presencia de compuestos fenólicos como los flavonoides a los que se les atribuyen las actividades biológicas mencionadas en la introducción. En ambos espectros de acuerdo a Ortega et al., (2007) la banda de absorción a 1233 cm-1 se asigna al estiramiento de los anillos de pirano, típicos de los compuestos flavonoides y las bandas que aparecen entre 1300 y 1380 cm-1 asignadas al enlace C-O muestra deformidades angulares de fenoles. De acuerdo a Pereira et al., (2015) las bandas características de los flavonoides son: grupos OH (de fenoles y de alcoholes del azúcar), grupos C=O (1719 cm-1) de cetona, CH3 y éter cíclico (2960 cm-1), muestran una banda de absorción fuerte con un pico a 1015 cm-1 asignado a la deformación del anillo aromático C-H, así como bandas a 1650 y 1455 cm-1 correspondientes a la vibración de estiramiento del anillo aromático C = C.

De manera complementaria se muestran los espectros infrarrojos en la figura 4 de los transetosomas en suspensión líquida y de la matriz seca. Donde la suspensión indica una fuerte señal en las bandas de 3700-3100 y 1700-1600 cm-1 que corresponden a la vibración del grupo O-H, lo que indica la presencia de agua, que no permite la identificación de los grupos funcionales de los precursores. Sin embargo, la amplitud del pico ubicado aproximadamente en 3700 cm-1 indica una interacción de los grupos O-H del agua y de los componentes de lecitina de soya (Popova et al., 2016). Mientras tanto el espectro de la matriz muestra vibraciones de tensión correspondientes a los enlaces C-H del residuo acilo de los fosfolípidos que dan lugar a bandas de absorción en la región de 2800-3100 cm-1. Las bandas más fuertes en el espectro de un fosfolípido generalmente corresponden a las de tensión antisimétrica (2920 cm-1) y simétrica (CH2 2850 cm-1) del grupo -CH2. Los picos 1742 y 1728 cm−1 son característicos de los grupos carbonilos de la lecitina de soya.

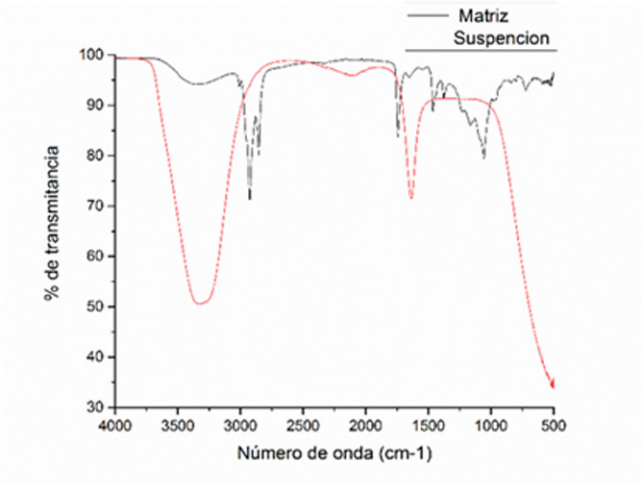


Figura 4. Espectro infrarrojo de liposomas elásticos en suspensión acuosa (suspensión) y en estado sólido (matriz).

Microscopía de fluorescencia

Debido a que los extractos etanólico de A. mexicana tiene una gran cantidad de clorofila y que esta emite fluorescencia (García et al, 2015), se optó por emplear la microscopía de fluorescencia con el fin de observar la distribución del extracto y su encapsulación en los transetosomas. En la figura 5A se observan los transetosomas en campo claro con una tonalidad verde característica del extracto, indicando que la encapsulación se llevó acabo, en la figura 5B se observa la misma micrografía pero mediante la técnica de fluorescencia donde se muestra los transetosomas con una tonalidad rojiza que indica que el extracto está en la estructura del transetosomas, debido a la gran cantidad de vesículas y para apreciar los encapsulados, se seleccionó la sección donde se muestran dos vesículas que rondan cerca de los 5 micrómetros, sin embargo el fondo rojizo de la micrografía 5B es causado por la fluorescencia de las vesículas con menor tamaño.

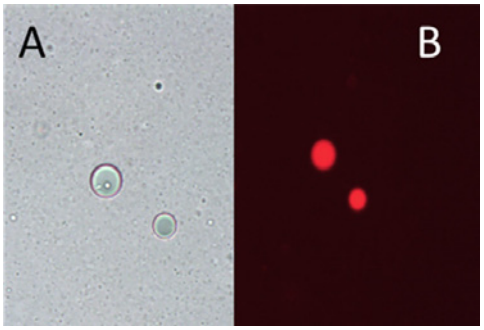


Figura 5. Micrografías a 80x de transetosomas como encapsulantes de *A. mexicana*. Micrografía en campo claro (**A**), micrografía de fluorescencia (**B**).

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron transetosomas esféricos submicrométricos que van de los 500 a los 700 nm en promedio y que son capaces de encapsular un extracto de A. mexicana, con la finalidad de preservar sus componentes, los cuales pueden ser monitoreados por FT-IR y comprobar que el proceso de encapsulación se llevó a cabo mediante las propiedades fluorescentes de la clorofila. Estas aportaciones permiten proponer a los transetosomas como vehículos novedosos para la encapsulación de extractos etanólicos de matriz compleja. Cabe resaltar que ensayos complementarios como la medición de la estabilidad, la vida de anaquel y la eficiencia de atrapamiento pueden proporcionar más información para la mejora de estos vehículos transetosomales.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional y a la Universidad Tecnológica de Tecámac.

Referencias

Abdulbaqi I. M., Darwis Y., Khan N. A. K., Assi R. A., Khan, A. A. (2016). Ethosomal nanocarriers: the impact of constituents and formulation techniques on ethosomal properties, in vivo studies, and clinical trials. *International Journal of Nanomedicine*, 11, 2279.

Coronel-Aguilera C. P., San Martín-González M. F. (2014). Encapsulation of spray dried β-carotene emullsion by fluidized bed coating technology. *LWT-Food Science and Technology*.

Estrada-Reyes, R., López-Rubalcava C., Ferreyra-Cruz O. A., Dorantes-Barrón A. M., Heinze G., Aguilar J. M., Martínez-Vázquez M. (2014). Central nervous system effects and chemical composition of two subspecies of *Agastache mexicana*; an ethnomedicine of Mexico. *Journal of ethnopharmacology*, 153(1), 98-110.

Garcia P. J. L., Gutierrez-Contreras R. (2015). Red fluorescence of chlorophyll| Fluorescencia roja de la clorofila.

Ghorbanzade, T., Jafari, S. M., Akhavan, S., & Hadavi, R. (2016). Nano-encapsulation of fish oil in nano-liposomes and its application in fortification of yogurt. *Food Chemistry*, 216, 146-152.

Juárez, Z. N., Hernández, L. R., Bach, H., Sánchez-Arreola, E., & Bach, H. (2015). Antifungal activity of essential oils extracted from *Agastache mexicana* ssp. xolocotziana and Porophyllum linaria against post-harvest pathogens. *Industrial Crops and Product*s, 74, 178-182.

Kanekanian A. (2013). Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals (2012), edited by N. Garti and DJ

McClements, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK. ISBN 978-1-8456-9801-0. *International Journal of Dairy Technology*, 66(3), 458-459.

Moreno Y. L., Becerra N., Chaparro S. P., Reyes C. J. (2016). Evaluación de la sensibilidad colorimétrica para la determinación de nanoestructuras compuestas de polidiacétileno/lípidos, usando espectroscopia de absorción electrónica y UV-Vis fluorescencia. *Acta Agronómica*, 65(3), 268-275.

Ortega G. M., Bermello A., Guerra M., Michelena G. L., Castillo G., Armenteros S., Legrá S. (2007). Estudios de separación y caracterización de pigmento en caldos de fermentación de Botryodiplodia theobromae. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 41(3), 27

Pasukamonset P., Kwon O., Adisakwattana S. (2016). Alginate-based encapsulation of polyphenols from Clitoria ternatea petal flower extract enhances stability and biological activity under simulated gastrointestinal conditions. *Food Hydrocolloids*, 61, 772-779.

Pereira V. A., de Arruda I. N. Q., Stefani R. (2015). Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time–Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocolloids*, 43, 180-188.l

Pinho E., Grootveld M., Soares G., Henriques M. (2014). Cyclodextrins as encapsulation agents for plant bioactive compounds. *Carbohydrate polymers*, 101, 121-135.

Popova A. V., Hincha D. K. (2016). Effects of flavonol glycosides on liposome stability during freezing and drying. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1858(12), 3050-3060.

Salazar Aranda R., Rodríguez T., Yael C., Alanís Garza B. A., Pérez López L. A., & Waksman de Torres, N. (2009). Evaluación de la actividad biológica de productos herbolarios comerciales. *Medicina universitar*ia, 11(44), 156-164.

Zhaowu Z., Xiaoli W., Yangde Z., Nianfeng L. (2009). Preparation of matrine ethosome, its percutaneous permeation in vitro and anti-inflammatory activity in vivo in rats. *Journal of liposome researc*h, 19(2), 155-162.

Zielińska S., Matkowski A. (2014). Phytochemistry and bioactivity of aromatic and medicinal plants from the genus Agastache (Lamiaceae). *Phytochemistry Reviews*, 13(2), 391-416.

SECCIÓN 2.
EDUCACIÓN QUÍMICA

Índice

Ambientes de Aprendizaje EQ34

Sistema Web para el Seguimiento de Tutorías Académicas en la ESIQIE-IPN EQ35

Práctica de laboratorio para la enseñanza de la Química Inorgánica de licenciatura: Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación cristalinos (MOFs) EQ42

Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje EQ48

Purificación de curcumina por cromatografía en columna. Propuesta para la enseñanza experimental en química orgánica EQ49

Relación entre la enseñanza teórica y práctica en la materia de Biomoléculas de la carrera de Biología de la FES Iztacala EQ56

Relación ciencia y arte: Explicación científica del efecto de bruma en las pinturas neoimpresionistas EQ62

Procesos de Evaluación Educativa EQ66

Caracterización socioeconómica de los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo 2016 - II de la ESIQIE–IPN EQ67

Evaluación alumno-profesor y su relación con los conocimientos adquiridos sobre proyecto de investigación en la carrera de Biología EQ73

Diseño y validez de una prueba objetiva para un módulo experimental de la carrera de Biología, FES Iztacala EQ78

Percepción de estudiantes de Biología de la FES Iztacala con respecto a sus calificaciones: confiabilidad y validez del instrumento EQ89

Aprovechamiento académico a través de una prueba objetiva estandarizada en contraste con la autoevaluación de los docentes en un módulo teórico-práctico EQ100

La relación de dos factores que inciden en el rendimiento escolar de los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE – IPN EQ108

Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, usando software libre EQ115

Cómo perciben la evaluación por una prueba objetiva de la asignatura de LIC II, los estudiantes de segundo semestre de Biología de la FES Iztacala EQ125

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Ambientes de Aprendizaje

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Sistema Web para el Seguimiento de Tutorías Académicas en la ESIQIE-IPN

Ocotitla Rojas Nancy[1*], Rangel Reyes David A.[1], Avalos Bravo Armando Tonatiuh[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESCOM, Departamento de Ingeniería en Sistemas Computacionales, Av. Juan de Dios Bátiz s/n esq. Av. Miguel Othón de Mendizabal, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.
[2]ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco. Gustavo A. Madero, Lindavista, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: nanwen1@gmail.com

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
27/agosto/2017

Palabras clave
Tutoría, Sistema Web, Aplicaciones para Comunicaciones en Red

Keywords
Tutorship, Web System, Applications for Network Communications

RESUMEN

Debido a la falta de tiempo de profesores y/o alumnos de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) que participan en el Programa Institucional de Tutorías (PIT), la mayor parte de las veces no se pueden llevar a cabo las tutorías de forma presencial, aunado que actualmente no se cuenta con un sistema de registro de las actividades realizadas durante dicho programa. Debido a esto, se propuso desarrollar un sistema software que apoye a los profesores de la ESIQIE inscritos en el PIT a dar seguimiento al proceso de tutorías; permitir tener un registro e impartir tutorías en línea por medio de chats convencionales o videoconferencias, de igual forma los profesores interesados podrán registrar nuevos cursos de tutorías y así mismo los alumnos podrán mantener contacto con sus profesores tutores e inscribirse a nuevos cursos de tutorías. Este sistema auxiliará a todos aquellos alumnos tutorados y profesores tutores de la ESIQIE.

ABSTRACT

Due to the lack of time of teachers and/or students of the Higher School of Chemical Engineering and Extractive Industries (ESIQIE) participating in the Institutional Tutoring Program (PIT), most of the time it is not possible to carry out tutorials in person, together with the fact that there is currently no system for recording activities carried out during the program. It is for this reason that a support system for the follow-up of academic tutoring of the PIT in the ESIQIE is proposed, which will allow monitoring the tutoring process, register and provide online tutoring through conventional chats or videoconferences, In the same way the interested teachers will be able to register new tutoring courses and also the students will be able to maintain contact with their tutors teachers.

Introducción

Hoy en día, existe en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) el Programa Institucional de Tutorías (PIT) como el instrumento que orienta la acción tutorial en las Unidades Académicas incluida la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), cuyo objetivo principal es participar en la formación integral de los alumnos a través de un proceso de acompañamiento y programas de apoyo.

Por otra parte, es bien sabido que tanto profesores y alumnos generalmente tienen sus agendas muy ocupadas y en muchas ocasiones no se puede establecer un horario y lugar para realizar la sesión de tutoría lo que hace que el programa no cumpla de forma correcta su objetivo, además actualmente no se cuenta con un sistema que permita llevar un registro de las actividades realizadas en las sesiones y la evidencia del trabajo realizado por alumnos y profesores.

En la ESIQIE existen aproximadamente 5894 alumnos, de los cuales 3350 son regulares y 2544 son irregulares, por otro lado, se cuenta con aproximadamente 60 profesores tutores inscritos en el PIT así mismo hay cerca de 1075 alumnos tutorados. Debido a una cantidad pequeña de profesores tutores es difícil que atiendan de manera presencial a cada uno de los alumnos tutorados, inclusive es casi imposible aceptar más alumnos tutorados. Además, actualmente no se cuenta con algún sistema de apoyo para las tutorías en la ESIQIE.

Por lo que, se propone un Sistema Web para el Seguimiento de Tutorías Académicas en la ESIQIE (SWS-PIT), es decir, es una aplicación web que permite automatizar la manera en cómo se imparten las tutorías, permitiendo a los profesores tutores realizar dicha actividad a través de un chat o por medio de videoconferencias de forma grupal o individual (incluso con la comodidad de poder llevarlas a cabo desde sitios fuera de la escuela), además, podrá dar seguimiento a las mismas a través de dicho sistema; y podrán crear tutorías de acuerdo a diversas áreas de conocimiento. Los usuarios podrán registrarse en el SWS-PIT así como establecer horarios para las tutorías. Así mismo, el SWS-PIT permitirá al alumno tutorado unirse a las tutorías correspondientes y mantener un contacto con su profesor tutor.

Se realizó una investigación de sistemas similares a SWS-PIT y se encontraron los siguientes:

1. Moodle. Es una aplicación web de tipo ambiente educativo virtual, un sistema de gestión de cursos, de distribución libre, que ayuda a los educadores a crear comunidades de aprendizaje en línea. Este tipo de plataformas tecnológicas se conoce como LCMS (Learning Content Management System) (Moodle, 2002).

2. Edmodo. Es una plataforma social educativa gratuita que permite la comunicación entre alumnos y los profesores en un entorno cerrado y privado. Proporciona al docente un espacio virtual privado en el que se pueden compartir mensajes, archivos y enlaces, un calendario de aula, así como proponer tareas y actividades y poder gestionarlas (Edmodo, 2015).

3. SISeT. Sistema Institucional de Seguimiento de la Tutoría, es un recurso para la labor del coordinador(a) del Programa Institucional de Tutoría, para el registro de las sesiones de los tutores y también para los estudiantes; cada uno tiene distintos espacios y momentos de participación en el SISeT (SISeT, 2013). Es un sistema propio de la UNAM.

Los sistemas antes mencionados no brindan los servicios de video chat privado, chat privado, agendar citas, por lo que SWS-PIT tiene ventajas sobre ellos, al ser un sistema más completo.

Desarrollo

La arquitectura de SWS-PIT está basada en una arquitectura cliente-servidor y basado en un modelo de tres capas, las cuales son: capa de presentación, capa lógica de negocio y capa de datos. Observe figura 1.



Figura 1. Arquitectura de SWS-PIT.

En la figura 2, se muestra un diagrama a bloques de los módulos que integran a SWS-PIT. Posteriormente se describen cada uno de los módulos.

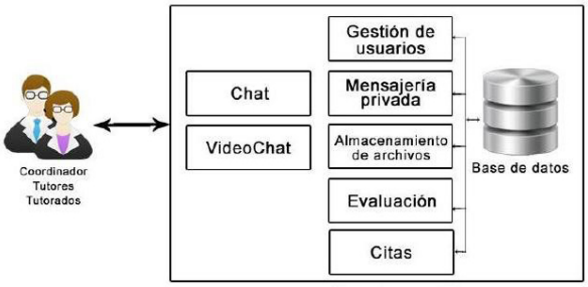


Figura 2. Módulos de SWS-PIT.

Módulo Video Chat

Este módulo permite a los usuarios establecer contacto mediante una videoconferencia en línea ya sea grupal o individual, entre profesor tutor y un grupo de alumnos tutorados o de forma privada entre alumno tutorado y profesor tutor. Los usuarios deben entrar SWS-PIT donde tendrán que acceder a una sala de video chat para conectarse con los demás usuarios y así llevar a cabo la tutoría. Observe figura 3.

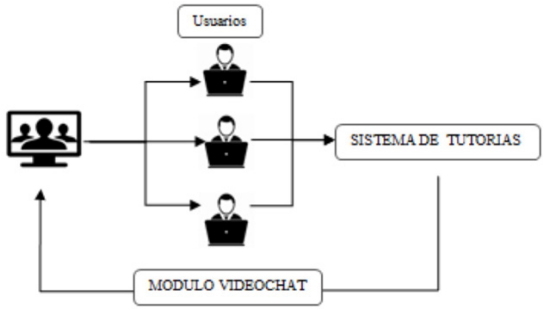


Figura 3. Módulo Video Chat.

Módulo Chat

Este módulo permite al profesor tutor y alumnos tutorados mantener contacto directo mediante mensajes de texto a través de una plática grupal entre ellos o de forma privada entreprofesor tutor y alumno tutorado. Observe figura 4.

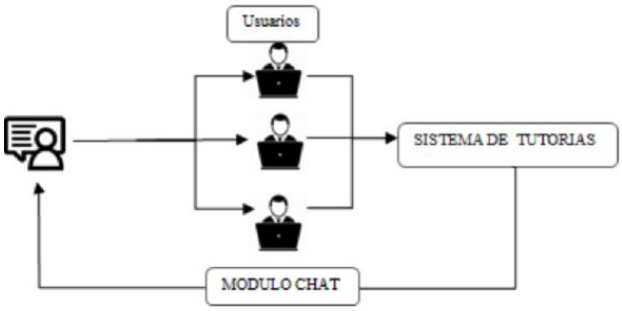


Figura 4. Módulo Chat.

Módulo Gestión de Usuarios

En este módulo el administrador del SWS-PIT, llevará el control de todos los usuarios registrados en el mismo y podrá dar de alta a nuevos tutores, tutorados y otros administradores, así como modificar la información referente a estos o eliminarlos del sistema. Observe figura 5.

Cada usuario del sistema tiene diferentes opciones en este módulo, tal como se describe a continuación:

- Alumno

El alumno tutorado tiene una sección para realizar su registro en el sistema, al final del mismo recibirá un correo electrónico de confirmación de registro satisfactorio. El alumno tendrá cuatro opciones que podrá efectuar, tales como: poder visualizar, actualizar y eliminar su información (darse de baja). Además, de visualizar la información de su profesor tutor registrado en el sistema.

- Profesor

El profesor tutor para poder registrarse en el sistema, deberá realizar una solicitud al administrador enviando su información, donde, el administrador tendrá que validar todos los datos del profesor para poder darlo de alta en el sistema. El profesor tendrá cuatro opciones que podrá realizar, tales como: visualizar, actualizar y eliminar su información (darse de baja). Y visualizar la información de sus alumnos tutorados registrados en el sistema.

- Administrador

El administrador podrá visualizar y actualizar su información, visualizar a todos los usuarios del sistema, así como, actualizar y eliminar la información de los mismos. Además, tendrá una opción para registrar a un usuario en el sistema.

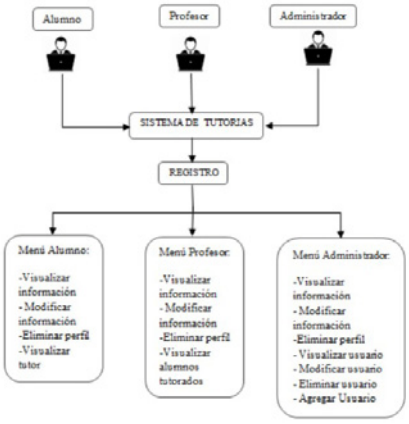


Figura 5. Módulo gestión de usuarios.

Módulo Mensajería Privada

Este módulo permite establecer la comunicación privada entre dos o más usuarios, mediante mensajes de texto y teniendo la posibilidad de enviar archivos adjuntos; para el manejo de archivos este módulo se apoya en el módulo de almacenamiento de archivos. Observe figura 6.

Los mensajes, así como los destinatarios y remitente son almacenados en la base de datos y cada que el usuario consulta este módulo el sistema genera una tabla con todos los mensajes que ha recibido y otra con los que ha enviado con los correspondientes archivos adjuntos de cada mensaje en caso de que se envien.

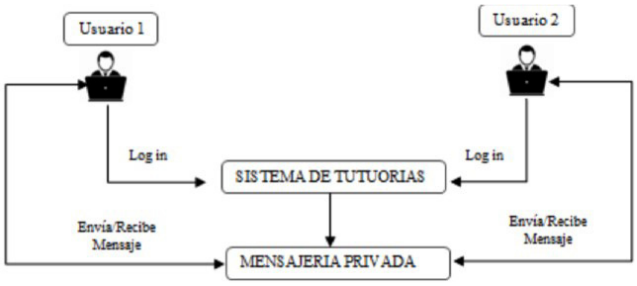


Figura 6. Módulo Mensajería Privada.

Módulo Almacenamiento de Archivos

Este módulo permite guardar archivos (documentos e imágenes) referente a las evidencias de los alumnos tutorados y material proporcionado por los profesores tutores, cada usuario podrá consultar los archivos asociados a su cuenta, subir nuevos y/o eliminarlos cuando ya no los requiera. Observe figura 7.



Figura 7. Módulo gestión de archivos.

Módulo de Evaluación

Una de las ventajas y los principales propósitos del SWS-PIT es la automatización del proceso de evaluación que se tiene que realizar cada fin de semestre a los alumnos tutorados y profesores tutores, por lo que todos los formatos han sido pasados a formularios web donde se podrán realizar estas evaluaciones, generar reportes en formato PDF y gráficas de utilidad para el administrador.

Módulo Citas

En este módulo el profesor tutor podrá crear citas con sus alumnos tutorados, para realizar la tutoría de manera más organizada. El profesor tutor podrá escoger la fecha y hora para llevar a cabo la cita y seleccionará de su lista de alumnos tutorados a los que desee que participen en dicha sesión. Se podrá eliminar las citas hechas, avisando por un mensaje privado a los participantes que la cita ha sido cancelada. La información sobre la cita (hora, fecha y alumnos tutorados) son almacenados en la base de datos, el tutor puede gestionar las citas previamente creadas.

Resultados y discusión

Para verificar el correcto funcionamiento del SWS-PIT se realizaron pruebas de funcionalidad a cada uno de los módulos que integran el sistema con el fin de evaluar el trabajo y corregir posibles errores. Primero entrar a la ventana en que se visualiza al iniciar la aplicación web, la cual es para iniciar sesión y obtener acceso al sistema a los usuarios registrados.

Por otra parte, en la figura 8 se presenta la vista que permite registrar a nuevos usuarios dentro del sistema y es necesario ingresar los datos: nombre completo, correo electrónico, teléfono, número de boleta o número de empleado, entre otros.



Figura 8. Formulario de registro nuevo usuario.

La vista que se presenta en la figura 9 muestra una vez que se haya iniciado sesión en SWS-PIT, las opciones varían en función del tipo de usuario (profesor tutor o alumno tutorado).



Figura 9. Pantalla de bienvenida.

Si el profesor tutor elige la opción videoconferencia podrá comunicarse vía video y voz con uno o varios alumnos tutorados de forma síncrona; en la pantalla se mostrará un recuadro con la grabación en vivo para cada usuario conectado en el momento. Tal como se puede observar en la figura 10.

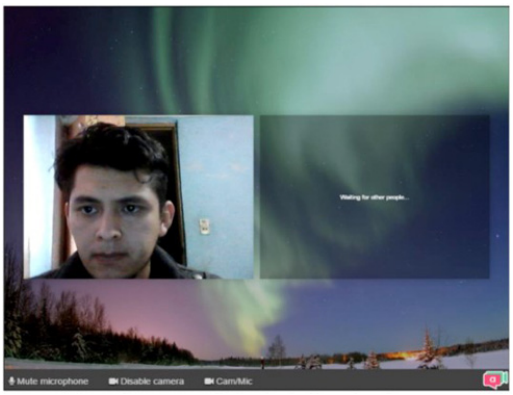


Figura 10. Pantalla de inicio de videoconferencia.

Pero si el usuario eligió la opción de chat, el sistema cargará una nueva sala de conversación, en donde el usuario tiene que ingresar un nombre con el que será identificado, además existe la posibilidad de conectarse con su cuenta de Facebook o Twitter. Observe la figura 11.

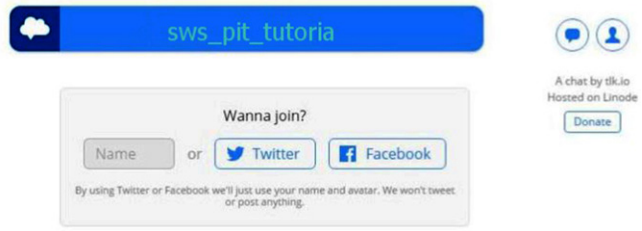


Figura 11. Pantalla de inicio de chat.

Una vez, que el usuario haya entrado a la sala de chat, se mostrará la conversación junto con un área de texto donde el usuario podrá escribir el mensaje a ser enviado. Observe figura 12.

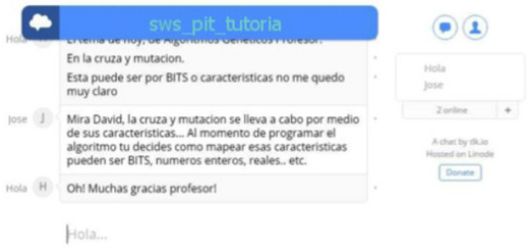


Figura 12. Chat alumno-profesor

El alumno tutorado, podrá realizar las evaluaciones correspondiente al período corriente, a través del formulario que se presenta la figura 13.



Figura 13. Formulario de evaluación tutorado

Los coordinadores del PIT de la ESIQIE, podrán ver los resultados gráficamente de la evaluación realizada a los tutorados acerca de sus tutores, esto se puede observar en la figura 14.

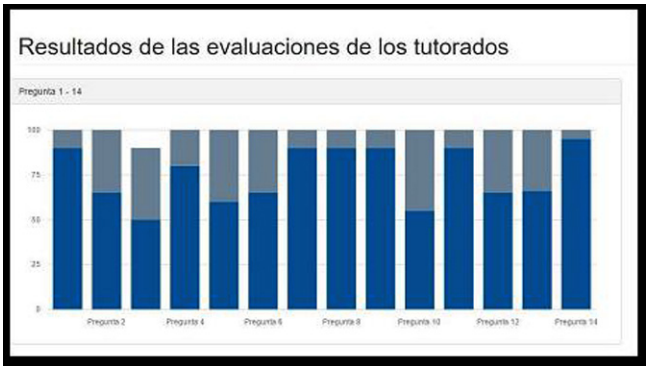


Figura 14. Estadísticas de los resultados de las evaluaciones.

En la figura 15. se muestra la vista que le permite al alumno tutorado descargar los acuses en formato PDF de las evaluaciones que ha realizado, que corresponden a las tres evaluaciones que se le pide al tutorado realice durante el semestre que esté inscrito al programa.



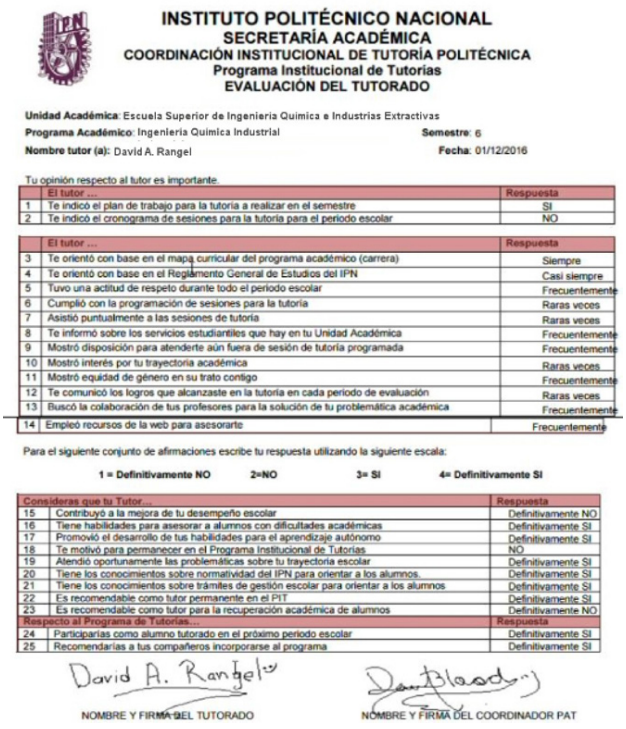
Figura 15. Gestión de evaluaciones para tutorado.

El profesor tutor tiene una vista correspondiente para descargar su acuse de la evaluación que realizó el alumno tutorado. Observe figura 16. Cabe mencionar que el alumno tutorado como el profesor tutor, podrán subir una imagen de su firma con la finalidad de agregarla a los reportes de las evaluaciones que son generadas por el sistema, la imagen debe tener una resolución 230 x 100 pixeles.



Figura 16. Gestión de evaluaciones para el tutor.

En la figura 17 se muestra un ejemplo de un reporte en formato PDF generado por SWS-PIT correspondiente a la evaluación emitida por el tutorado para calificar a su profesor tutor.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA ACADÉMICA
COORDINACIÓN INSTITUCIONAL DE TUTORÍA POLITÉCNICA
Programa Institucional de Tutorías
EVALUACIÓN DEL TUTORADO

Unidad Académica: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Programa Académico: Ingeniería Química Industrial **Semestre**: 6
Nombre tutor (a): David A. Rangel **Fecha**: 01/12/2016

Tu opinión respecto al tutor es importante.

	El tutor ...	Respuesta
1	Te indicó el plan de trabajo para la tutoría a realizar en el semestre	SI
2	Te indicó el cronograma de sesiones para la tutoría para el periodo escolar	NO

	El tutor ...	Respuesta
3	Te orientó con base en el mapa curricular del programa académico (carrera)	Siempre
4	Te orientó con base en el Reglamento General de Estudios del IPN	Casi siempre
5	Tuvo una actitud de respeto durante todo el periodo escolar	Frecuentemente
6	Cumplió con la programación de sesiones para la tutoría	Raras veces
7	Asistió puntualmente a las sesiones de tutoría	Raras veces
8	Te informó sobre los servicios estudiantiles que hay en tu Unidad Académica	Frecuentemente
9	Mostró disposición para atenderte aún fuera de sesión de tutoría programada	Frecuentemente
10	Mostró interés por tu trayectoria académica	Raras veces
11	Mostró equidad de género en su trato contigo	Frecuentemente
12	Te comunicó los logros que alcanzaste en la tutoría en cada periodo de evaluación	Raras veces
13	Buscó la colaboración de tus profesores para la solución de tu problemática académica	Frecuentemente
14	Empleó recursos de la web para asesorarte	Frecuentemente

Para el siguiente conjunto de afirmaciones escribe tu respuesta utilizando la siguiente escala:

1 = Definitivamente NO 2=NO 3= SI 4= Definitivamente SI

	Consideras que tu Tutor...	Respuesta
15	Contribuyó a la mejora de tu desempeño escolar	Definitivamente NO
16	Tiene habilidades para asesorar a alumnos con dificultades académicas	Definitivamente SI
17	Promovió el desarrollo de tus habilidades para el aprendizaje autónomo	Definitivamente SI
18	Te motivó para permanecer en el Programa Institucional de Tutorías	NO
19	Atendió oportunamente las problemáticas sobre tu trayectoria escolar	Definitivamente SI
20	Tiene los conocimientos sobre normatividad del IPN para orientar a los alumnos.	Definitivamente SI
21	Tiene los conocimientos sobre trámites de gestión escolar para orientar a los alumnos	Definitivamente SI
22	Es recomendable como tutor permanente en el PIT	Definitivamente SI
23	Es recomendable como tutor para la recuperación académica de alumnos	Definitivamente NO
	Respecto al Programa de Tutorías...	Respuesta
24	Participarías como alumno tutorado en el próximo periodo escolar	Definitivamente SI
25	Recomendarías a tus compañeros incorporarse al programa	Definitivamente SI

David A. Rangel
NOMBRE Y FIRMA DEL TUTORADO

NOMBRE Y FIRMA DEL COORDINADOR PAT

Figura 17. Ejemplo de reporte generado.

Conclusiones

Se desarrolló un sistema web totalmente funcional que permitirá a los participantes del PIT en la ESIQIE a mejorar la comunicación dentro del proceso de tutoría, convirtiendo está en modalidad en línea, además se realizó la automatización del proceso de evaluación que el PIT requiere, así como permitir la generación estadística relevante para el coordinador del programa de dicha escuela.

Como trabajo a futuro se espera contar con el apoyo de las autoridades de la ESIQIE para implantar el sistema dentro de la escuela para poder realizar pruebas con usuarios del PIT y de ser posible incorporar este proyecto como un sistema oficial de la escuela para beneficio de la comunidad. De llevarse a cabo lo antes mencionado se consideraría escalar el sistema para poder dar apoyo a otras unidades académicas del IPN que trabajen con el PIT.

También, se podría implementar un módulo de notificaciones al celular para el recordatorio de las citas a los usuarios de SWS-PIT. E implementar técnicas de análisis de datos para mejorar la información estadística generada.

Agradecimientos

Nosotros agradecemos a la ESCOM-ESIQIE-IPN por las facilidades otorgadas para el desarrollo del Sistema de Web para el Seguimiento de Tutorías Académicas del PIT en la ESIQIE.

Referencias

Revolution Learning (2015). Edmodo. Chicago, Illinois. Recuperado el 03 de marzo del 2016, de https://www.edmodo.com/?language=es.

Martin Dougiamas (2002). Moodle Partners. Australia. Recuperado el 10 de marzo del 2016 de https://moodle.org/?lang=es.

PIT-IPN (2012). Programa Institucional de Tutorías (PIT). IPN México. Recuperado el 08 de febrero del 2016. http://www.tutorias.ipn.mx/Paginas/Inicio.aspx.

Ponce Ceballos Salvador, Alcántara Enríquez Víctor M. (2012). UABC México. Recuperado el 18 de marzo de http://www.snte.org.mx/digital/018_00opt.pdf.

Revolution Learning (2015). Edmodo. Chicago, Illinois. Recuperado el 03 de marzo del 2016, de https://www.edmodo.com/?language=es.

UNAM (2013). Sistema Institucional de Seguimiento de Tutoría (SISeT). UNAM México. Recuperado el 14 de marzo del 2016 de http://tutoria.sdi.unam.mx/SIT/dev_semestral/index.php/site/login

Universidad Pedagógica de Durango (2009). Programa Institucional de Tutorías. UPD México. Recuperado el 14 de marzo 2016 de http://www.upd.edu.mx/PDF//ProgramaInstitucionalTutorias

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Práctica de laboratorio para la enseñanza de la Química Inorgánica de licenciatura: Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación cristalinos (MOFs)

González Santiago Berenice*, García Sánchez Miguel Ángel

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Edificio R, San Rafael Atlixco 186. Colonia Vicentina, Apartado Postal: 55-534, Ciudad de México, C. P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: gonzsbe@gmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
19/agosto/2017

Palabras clave
MOF, Química Inorgánica, Licenciatura

Keywords
MOF, Inorganic Chemistry, Synthesis

RESUMEN

En el presente trabajo se describe un experimento de laboratorio para la síntesis y caracterización de un compuesto de coordinación conocido como MOF (metal-organic framework). En la síntesis se integran conocimientos de química inorgánica y para el entendimiento de las propiedades del sólido, el alumno debe conocer los aspectos fundamentales de la espectroscopia para los análisis de las muestras. El material sintetizado es el KHUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$ de fórmula $C_{18}H_6Cu_3O_{12}$; con ruta de síntesis adaptada a la infraestructura disponible en los laboratorios de la universidad. Se aplicó la teoría aprendida de cursos, como el principio ácido-base de Lewis y aspectos fundamentales de la química del estado sólido. Se utilizan algunas de las técnicas de caracterización más importantes en ciencia de materiales como: análisis térmico, espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X de polvos.

ABSTRACT

This work described an experiment that involves the synthesis and characterization of a coordination network solid, known a metal–organic framework (MOF). The experimental activity introduces students to the important concepts of inorganic chemistry, and basics of spectroscopy are required to understand the properties and analysis of MOF. As the university laboratories do not have direct access to the instrumentation common used in MOF preparation, the material KHUST-1 ($Cu_3(BTC)_2$, formula $C_{18}H_6Cu_3O_{12}$), was synthesized by a modified route previously reported. The undergraduate students deal with the Lewis concept of acid-base reactions, and solid-state chemistry. Analysis of samples includes characterization methods used in materials science: thermogravimetric analysis, Powder X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy.

Introducción

Estudios de los compuestos inorgánicos de coordinación datan del año de 1875, fue J. H. Van't Hoff quien describió que las moléculas octaédricas apropiadamente sustituidas deberían exhibir isomería geométrica, esto solo en teoría, pero los trabajos experimentales de Alfred Werner que describieron la síntesis y las propiedades estructurales de compuestos de coordinación (Wulfsberg, 1991) dieron auge a la Química inorgánica moderna.

Un compuesto de coordinación es un complejo que contiene un metal enlazado con ligantes, característica que también lo determina como compuesto híbrido. El término material híbrido abarca muchas combinaciones y es necesario de al menos dos unidades de diferente naturaleza, por ejemplo; orgánico-inorgánico, polímeros de coordinación cristalinos (Batten et al., 2012) o bien amorfos que generalmente se obtienen por el método sol-gel (Wright y Sommerdijk, 2000).

En los polímeros de coordinación emerge una clase de materiales conocidos como redes metal-orgánicas estructuradas, MOFs (siglas de metal-organic frameworks) (Ferey, 2008). El estudio de estos compuestos revoluciono el campo de los sólidos porosos por la elevada área superficial de hasta 7,000 m^2/g (Farha et al., 2012), superando por mucho a otros materiales porosos. La síntesis y caracterización de MOFs ha tenido auge por sus aplicaciones potenciales en almacenamiento y separación de gases, administración de fármacos y catálisis (Janiak et al., 2010; Corma et al., 2010).

Los MOFs son materiales híbridos que no caben dentro de la clasificación organometálica, pues sus enlaces se presentan entre el metal y un átomo distinto del carbono formando redes cristalinas metal-orgánicas. Se enlazan por iones o agregados (clusters) metálicos a ligantes orgánicos. La química de coordinación y supramolecular ayuda a explicar sus características de cristalinidad, empaquetamiento y gran porosidad. El enlace de coordinación consiste en la donación de un par de electrones libres del ligante que actúa como una base de Lewis a un catión metálico que es un ácido de Lewis, permitiendo el ensamble de estructuras cristalinas que por medio de la cristalografía permite analizar y entender las interacciones para la determinación estructural (Cook et al, 2013).

En 1999 se reportaron las síntesis de los primeros MOFs porosos y estables, HKUST-1 y MOF-5 (Li et al., 1999; Chui et al., 1999). Estos sólidos son los compuestos más estudiados incluso el HKUST-1 también conocido $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3 \cdot xH_2O$ (Figura 1) está disponible comercialmente como Basolite™ C300 por la empresa BASF. El ensamblaje de la estructura del HKUST-1 es rígido y consiste en dímeros de Cu (II) conectadas a cuatro oxígenos del ácido trimésico ($C_6H_3(COOH)_3$=BTC), creando una geometría cuadrada plana, alrededor de dos sitios de cobre adyacentes (Figura 1). Este MOF tiene áreas superficiales reportadas entre 800 a 1900 m^2/g (Petit et al 2012.; Prestipino *et al* 2006).

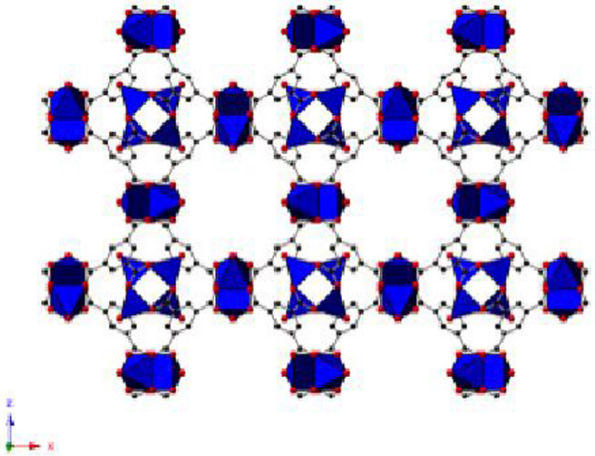


Figura 1. Estructura cristalina de HKUST-1. Simulada con el software CrystalMaker a partir del archivo CIF (Crystallographic Information, Li et al., 1999).

La síntesis de MOFs generalmente se lleva a cabo en disolución, usando la técnicas hidrotérmica y/o solvotérmica en reactor Parr, se realiza en tiempos de reacción desde un día hasta semanas con altas temperaturas y presiones, además del uso de disolventes como dimetilformamida (DMF). Recientemente se ha reportado la síntesis de HKUST-1 con tiempo de reacción de 10 minutos usando la síntesis asistida por microondas (Blanita *et al,* 2016) y de 5 minutos para la síntesis sonoquímica (Xu *et al,* 2016).

En la búsqueda por innovar las prácticas para el curso de laboratorio de Química Inorgánica a nivel licenciatura, en UAM-I, considerando que los MOFs son compuestos de coordinación contemporáneos, se diseñó esta actividad experimental, que consiste en la síntesis y caracterización del HKUST-1. El presente protocolo se ha probado con 57 alumnos de las Licenciaturas de Química e Ingeniería Química en tres últimos trimestres lectivos (16-P, 16-O, 17-I).

Metodología

El experimento está planteado para dos sesiones de laboratorio (3-5 horas), la primera es para desarrollar la síntesis y la otra para su caracterización por difracción de rayos X de polvos, análisis térmico y espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). Este protocolo se basó en un método reportado que usa asistencia de un reactor de ultrasonido (Xu *et al,* 2016), sin embargo, al no disponer de éste en los laboratorios de docencia de UAM-I, se evaluó la posibilidad de usar dispositivos de limpieza ultrasónica, los cuales tiene una frecuencia de 42 KHz. La síntesis sonoquímica tiene la ventaja de los efectos químicos producidos por la propagación de ultrasonido en una frecuencia entre 20 Khz y 10 MHz.

Materiales y métodos

Toxicidad y precauciones en el uso de reactivos

Los alumnos estudiantes deben ser conscientes de la capacidad oxidante las sales metálicas (nitratos) y con la manipulación del NaOH que es corrosivo. El ligante BTC puede causar irritación en la piel, ojos y vías respiratorias y ser dañino si se ingiere o se inhala. Todos los reactivos para esta práctica se utilizaron como se reciben del proveedor (95% pureza, Sigma-Aldrich).

Síntesis de HKUST-1

En la sesión 1 se realizó la síntesis de HKUST-1. En un tubo de ensaye se disolvieron 0.8 mmol de nitrato de cobre ($Cu(NO_3).3H_2O$) en 1.5 mL de agua desionizada, posteriormente se agregaron lentamente 1.8 mL de hidróxido de sodio (NaOH, 1 M). Esto permitió la formación del hidróxido de cobre y se observó que el color cambió de azul muy tenue a intenso. En otro tubo de ensaye se disolvieron 0.8 mmol de ácido *trimésico* en 3.8 mL de etanol. Se mezcló la solución de ácido trimésico con la solución de Cu(II) (ver ecuación 1). La mezcla obtenida se colocó en un baño ultrasónico por 10, 30 minutos a temperatura ambiente.

$Cu(OH)_2 + H_3BTC \rightarrow / Cu_3(BTC)_2 + H_2O$ (Ecuación 1)

La Figura 2 muestra las mezclas obtenidas en los experimentos realizados. Los cristales sólidos de color azul se filtraron al vacío haciendo uso de un embudo Büchner y matraz kitasato. El sólido obtenido se guardó en una caja Petri y se dejó secar a temperatura ambiente.



Figura 2. Mezclas de síntesis HKUST-1.

Caracterización de HKUST-1

En la sesión 2 se pesó el HKUST-1 sintetizado (Figura 3) y los rendimientos de reacción calculados fueron de 85-90%. La caracterización de la fase del producto se realizó por difracción de rayos X de polvos para evaluar la cristalinidad del MOF. Se utilizó un difractómetro de Rayos-X de polvos de la marca Bruker D8 Advance con radiación Kα de Cu, λ = 1,5405 Å. El análisis de espectroscopia infrarroja fue llevado a cabo en un equipo Perkin Elmer Paragon 1000 (FTIR) (equipado con ATR, Attenuated Total Reflectance). Adicionalmente las propiedades térmicas se realizaron por análisis termogravimétrico en el equipo Perkin Elmer Diamond, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un intervalo de temperatura de 25-600 °C utilizando atmosfera de aire.

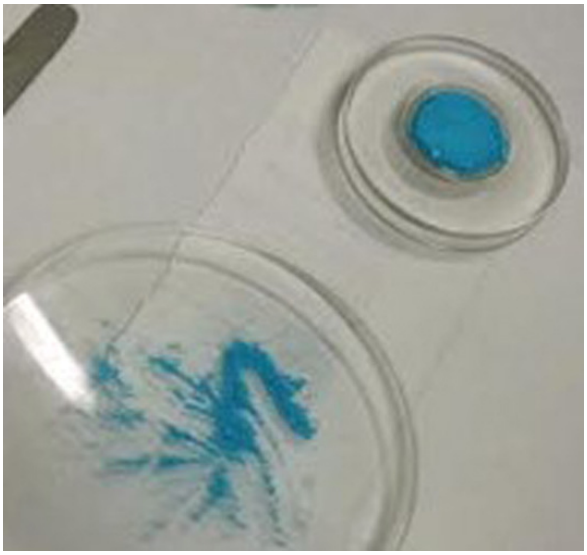


Figura 3. Sólido HKUST-1 obtenido de la síntesis.

Resultados y discusión

En la Figura 4 se observa el patrón simulado para la estructura HKUST-1 obtenido de la base de datos de cristalografía de la Universidad de Cambridge y es comparado con los difractogramas de HKUST-1 sintetizados en esta actividad experimental. Los sólidos obtenidos tienen patrones de difracción con simetría cúbica con el grupo espacial Fm3m con parámetro de red de a=26.3 Å, similar al reportado para HKUST-1 (Petit et al, 2012). Los estudios de difracción nos indican solo una fase en la estructura y las diferencias observadas en cuanto a la intensidad de la primera señal correspondiente al plano de reflexión (200) son por las aguas de coordinación es importante señalar que esta diferencia es menor en la reacción realizada por 30 minutos. En la Figura 5 se observan las moléculas de agua coordinadas en la estructura del polímero de coordinación HKUST-1.

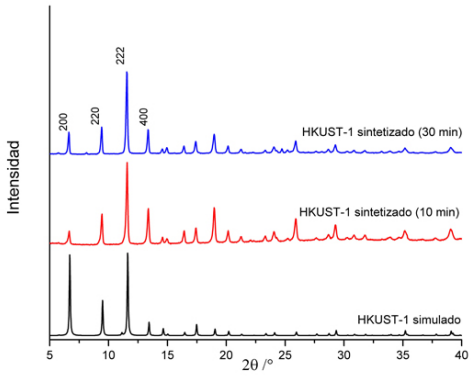


Figura 4. Comparación de los difractogramas de la estructura simulada para el HKUST-1 (a) y la muestra sintetizada (b).

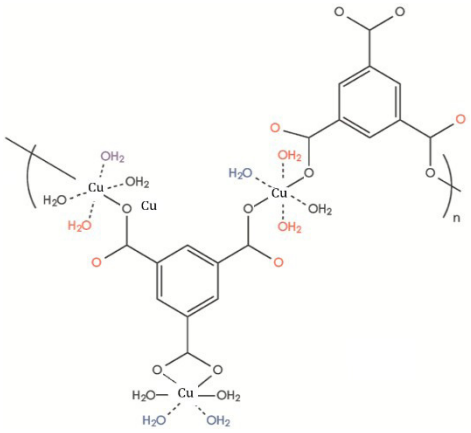


Figura 5. Esquema del HKUST-1 con aguas coordinadas.

En el termograma que aparece en la Figura 6 se observan la pérdida de masa 20% atribuida al agua coordinada, la estructura empieza a colapsar después de 350 °C. De este análisis se observó la importancia de analizar la muestra secada por lo tanto se optó secar la muestra a 100 °C (aquella preparada en los 30 min de reacción). Por el tiempo que tiene asignado la UEA de laboratorio de Química Inorgánica solo se hizo el secado por 2 horas.

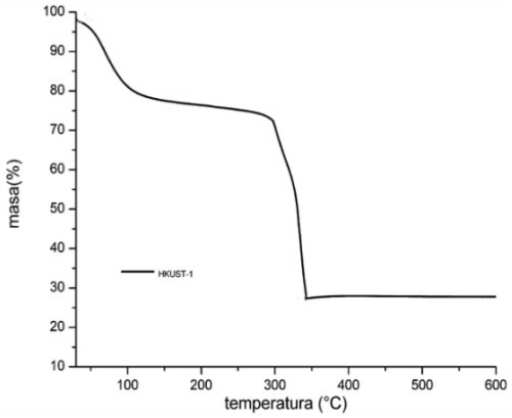


Figura 6. Termograma del HKUST-1.

Los espectros de FTIR de tres muestras de HKUST-1 se observan en la Figura 7. La muestra 1a (sintetizada en 10 minutos de reacción) sin tratamiento térmico, el espectro del KUST-1 sintetizado en 30 min reacción se observa en 1b *(*sin tratamiento térmico) y 1c *(*tratamiento térmico a 60 °C). Los FTIR son semejantes a trabajos previamente reportados. En los tres espectros se encuentran las bandas características de los grupos funcionales del ligante. Las vibraciones de estiramiento asimétricas, esto en 1648 y 1590 cm^{-1}. También se observan las vibraciones simétricas en 1450 and 1370 cm^{-1}.

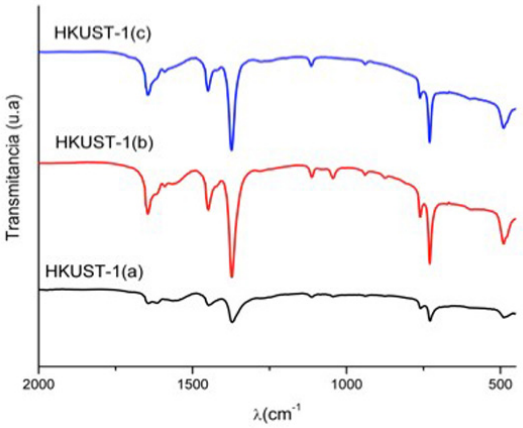


Figura 7. Espectros de infrarrojo de HKUST-1 (10 min.) sin tratamiento térmico, (b) HKUST-1 sintetizada (30 min.) y (c) HKUST-1 (30 min.) secada a 60 °C.

Conclusiones

El protocolo de la práctica permitió integrar la síntesis de compuestos de coordinación modernos y técnicas instrumentales tales como análisis térmico, espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X de polvos.

Se puede mencionar que algunos alumnos no obtuvieron el MOF puro, esto los encaminó a cuestionarse críticamente sobre el detalle de la preparación de las disoluciones y los pasos posteriores.

Con base a los resultados obtenidos en los tres trimestres (16-P, 16-O y 17-I), el 96 % de los alumnos de las licenciaturas de Química e Ingeniería Química completaron este protocolo. En conclusión, para la sesión de laboratorio de la UEA Química Inorgánica (clave 2141073) perteneciente a la Licenciatura en Ingeniería Química, con sesión de 3 horas fue muy importante el tiempo porque da la ventaja de repetir en el mismo día en caso de errores, a diferencia de las síntesis inorgánicas clásicas, en la cuales habría que esperar a la próxima clase. Por ejemplo 5 % de los estudiantes por no seguir correctamente las indicaciones omitieron la adición de NAOH y como resultado sus disoluciones mostraron una tonalidad muy diferente del resto del grupo y optaron por repetir la síntesis.

En el caso de la UEA laboratorio de Química Inorgánica (clave 2141094) para los alumnos de la Licenciatura en Química, hay protocolos que se han practicado en un periodo considerable y también se han desarrollado en otras UEAS de la licenciatura. En este sentido considero necesario incluir esta práctica que involucra caracterización de sólidos inorgánicos contemporáneos. La necesidad de la revisión bibliográfica en ambos grupos los dirige a ponerse al día con investigaciones que son de actual interés científico, tanto en la industria como en la académica.

Si bien el tema es enriquecedor, una propuesta complementaria es la realización de este protocolo para cursos optativos en trimestres más avanzados que hagan uso de microscopias, análisis de adsorción y Rayos X, pues se podría estudiar con detalle el proceso de hidratación, morfología y capacidad de adsorción.

Agradecimientos

Especiales agradecimientos al Ingeniero Ricardo Rosas y Dr. Federico González García por el acceso y facilidades otorgadas para el uso del Laboratorio de Difracción de Rayos X de UAM-I CBI (Edificio T-128). A los doctores Fernando Rojas González (UAM-I) y Martha Poisot (Universidad del Papaloapan, UNPA-Tuxtepec) por las sugerencias y comentarios.

Referencias

Base de datos de cristalografía de la Universidad de Cambridge consultada para descargar el archivo CIF para simular el patrón de rayos X. https://cds.dl.ac.uk/.

Batten S. R., Champness N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Ohrstrom L., O'Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J. (2012). Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *Cryst. Eng. Comm*. 14: 3001-3004.

Blanita G., Borodi G, Lazar D., Biris A.-R., Lucian Barbu-Tudoran, Coldea I. , Lupu D. (2016). Microwave assisted non-solvothermal synthesis of metal-organic frameworks. *RSC Adv*., 6, 25967-25974.

Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P. H., Orpen, A. G., Williams I. D. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$, *Science*, 283: 1148-1150.

Cook T. R., Zheng Y. R., Stang P. J. (2013). Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic *Materials Chem. Rev*., 113 (1) 734–777.

Corma A., García H., Llabrés i X. F. X. (2010). Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous *Catalysis. Chem. Rev*. 110: 4606-4655.

Farha O. K., Eryazici I., Jeong, N. C., Hauser B. G., Wilmer C. E., Sarjeant A. A., Snurr R. Q., Nguyen S. T., Yazaydın A. Ö., Hupp, J. T. (2012). Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?. *J. Am. Chem. Soc*.134: 15016-15021.

Ferey G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* 37: 191-214.

Janiak C., Vieth J. K., MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs) (2010). *New J. Chem*. 34: 2366-2388.

Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*. 402: 276-279.

Petit C., Wrabetz S., Bandosz T. J. (2012). Microcalorimetric insight into the analysis of the reactive adsorption of

ammonia on Cu-MOF and its composite with graphite oxide. *J. Mater. Chem*. 40: 21443-21447.

Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino, F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P. L., Kongshaug K. O., Bordiga, S. (2006). Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates. *Chem. Mater*: 18: 1337-1346.

Wright, J. D. y Sommerdijk, N. A.J.M (2000). Sol-Gel Materials: *Chemistry and Applications*. CRC Press, p. 3-8.

Xu W., Li G.,Li W., Zhang H. (2016). Facile room temperature synthesis of metal-organic frameworks from newly synthesized copper/zinc hydroxide and their application in adsorptive desulfurization. *RSC Adv*. 6:37530-37534.

Wulfsberg, G. (1991). Principles of Descriptive Inorganic Chemistry. University Science Books, p. 229-230.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Estrategias de Enseñanza-Aprendizaje

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Purificación de curcumina por cromatografía en columna. Propuesta para la enseñanza experimental en química orgánica

Aguilera Martínez Luis Erasmo, Arellano Martínez Luis Antonio, Penieres Carrillo José Guillermo, García Estrada José Guadalupe, Ortega Jiménez Fernando*

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Sección de Química Orgánica, Avenida 1 de mayo s/n, Colonia Santa María Guadalupe Las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C. P. 54740, México.

*Autor para correspondencia: fdo.ortega@unam.mx

Recibido:
15/junio/2017

Aceptado:
6/septiembre/2017

Palabras clave
Curcumina, cromatografía, enseñanza

Keywords
Curcumin, chromatography, teaching

RESUMEN

Este trabajo describe una propuesta para el mejoramiento de la enseñanza experimental en un laboratorio de química orgánica para la carrera de ingeniería química que se imparte en la FES-Cuautitlán UNAM, por medio de la purificación de curcumina utilizando cromatografía en columna. Los resultados muestran que el protocolo presentado es una excelente alternativa que permite mejorar la enseñanza experimental de la química orgánica a través de un experimento sencillo y con el cual se puede demostrar un principio teórico aplicando diferentes técnicas previamente aprendidas.

ABSTRACT

This paper describes a proposal for the improvement of experimental teaching in an organic chemistry laboratory for the chemical engineering career that is taught at FES-Cuautitlán UNAM, through the purification of curcumin using column chromatography. The results show that the presented protocol is an excellent alternative that allows to improve the experimental teaching of organic chemistry through a simple experiment and with which a theoretical principle can be demonstrated applying different previously learned techniques.

Introducción

Uno de los sectores industriales de crecimiento más rápido en una economía desarrollada es la industria química y, dentro de ésta, destaca la industria química orgánica, en la que la característica más llamativa es su gran diversidad (Tejedor, 2017). Esta diversidad se debe a varios aspectos, entre los que destacan el tipo y finalidad de sus productos, la capacidad de producción, la extensa variedad de estructuras químicas que se sintetizan industrialmente y a los procesos de síntesis desarrollados para generar dichas estructuras químicas (Wittcoff y Reuben, 2002).

En la actualidad, la química orgánica en general experimenta un desarrollo creciente al compás de los nuevos descubrimientos científicos y tecnológicos en el área, su importancia recae en muchos compuestos orgánicos, que sin duda alguna constituyen una de las bases de la economía de un país.

En el Plan de Estudios de la Carrera de Ingeniera Química que se imparte en la FES Cuautitlán-UNAM se presenta la asignatura de Química Orgánica I (Ingeniería Química., 2016), entre las actividades de la asignatura se encuentra una sesión de laboratorio, dicha sesión tiene como objetivo desarrollar habilidades en la identificación de propiedades fisicoquímicas y métodos tanto de separación como de purificación en compuestos orgánicos y dada la importancia que ha venido experimentado esta área de la química, resulta muy significativo proporcionar a los estudiantes de esta carrera, las bases de los conocimientos que les permitan vincular la parte teórica con la práctica, además de equiparlos con las habilidades, destrezas y herramientas experimentales que les permitan entender y aplicar estos conocimientos para su formación profesional.

Dada la importancia que tiene la química orgánica, su estudio en los laboratorios de enseñanza es fundamental, ya que con ello se ilustran de una manera más didáctica los principios teóricos a través de, tanto de la síntesis de diferentes compuestos, de su reactividad, así como del uso de las diferentes técnicas que se utilizan para la separación, purificación y caracterización de los mismos; de igual manera, esta enseñanza experimental es pieza clave para que el alumno de licenciatura desarrolle destrezas dentro de un laboratorio de química orgánica, que le permitan entender y aplicar los conocimientos de esta área de la química.

Dado lo anterior y con la finalidad de proporcionar a los estudiantes de Ingeniera química un material didáctico adecuado para el estudio de la sesión experimental vinculada a la química orgánica En este trabajo se presenta un protocolo sobre el aislamiento y purificación de la curcumina (Anderson, *et al*., 2000) como una propuesta para el mejoramiento de la enseñanza experimental en química orgánica. Esta práctica tiene como meta que el alumno aplique integralmente los conocimientos adquiridos durante el curso de laboratorio de Química Orgánica I, por lo que se propone llevarla a cabo en la última sesión del curso.

En esta experiencia se harán uso de algunas de las técnicas aprendidas como lo es la extracción, la identificación de los componentes extraídos mediante cromatografía en capa fina y la purificación del componente principal utilizando cromatografía en columna. Quedando implícitos en la metodología general de esta práctica, procedimientos como la destilación simple para la eliminación del disolvente.

Presentación del protocolo de práctica

Objetivos

1) Aislar los pigmentos de la *Cúrcuma longa* utilizando la técnica de extracción con diclorometano a temperatura ambiente asistida por ultrasonido.

2) Emplear la técnica de cromatografía en capa fina para observar los componentes de los extractos obtenidos.

3) Llevar a cabo la separación de la curcumina mediante cromatografía en columna.

Temas a revisar

a) Propiedades físicas, químicas y toxicológicas de la curcumina.

b) Métodos de extracción de productos naturales. Extracción con solventes orgánicos. Extracción con ultrasonido, características, ventajas y desventajas.

c) Cromatografía en capa fina y en columna.

d) Selección de los eluyentes para la separación de compuestos por cromatografía en columna.

Metodología

Material

Extracción		Destilación	
Matraz Erlenmeyer de 125 mL	3	Matraz de bola de fondo plano de 100 mL	1
Matraz Erlenmeyer de 50 mL	2	Matraz de bola de 100 mL	1
Vaso de precipitados de 250 mL	1	T de destilación	1
Probeta graduada de 100 mL	1	Refrigerante para agua con mangueras	1
Vidrio de reloj	1	Tapón de vidrio	1
Embudo de vidrio	1	Colector	1
Matraz kitazato de 250 mL	1	Pinzas de tres dedos con nuez	4
Embudo Büchner con alargadera	1	Barra magnética	1
Manguera para vacio	1	Recipiente de peltre	1
Espátula	1		
Varilla de vidrio	1		
Cromatografía			
Placas para cromatografía (portaobjetos)	8	Pipeta graduada de 10 mL	1
Matraces Erlenmeyer de 25 mL o tubos de ensaye de 15 mL	10	Pipeta graduada de 1 mL	1
Gradilla	1	Capilares	5
Frasco para cromatografía con tapa	1	Columna de cromatografía	1
Pro-pipeta	1	Pipeta pasteur	1

Equipo

Baño de ultrasonido	1	Parrilla con agitación	1
Lámpara de luz UV con gabinete	1	Rotavapor (opcional)	1
Balanza	1		

Sustancias

Diclorometano	300 mL	Metanol	20 mL
Sílice malla 70-230	15 gr	Acetato de etilo	100 mL
Sílice para ccf	35 gr	Cúrcuma en polvo	2 gr
Sulfato de sodio anhidro	10 gr	Cúrcuma (raíces)	20 gr

Material diverso

Papel filtro del número 2	Frascos para residuos de 250 mL	8
Fibra de vidrio	Mechero Bunsen	
Cromatofolios de sílice (opcional)	Cúter	

Extracción

Se colocó 1 g de harina de cúrcuma en un matraz Elenmeyer de 125 mL y se adicionaron 50 mL de diclorometano. Se sujeto el matraz de tal manera que quede inmerso en un baño de ultrasonido el cual fue previamente llenado con agua (Figura 1). Despues se sometio la mezcla de extracción a sonicación durante 30 minutos. Una vez trascurrido este tiempo, se adiciono la cantidad necesaria de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua remanente que haya sido extraída de la harina de cúrcuma y se filtró por gravedad. Se enjuago el matraz con un poco diclorometano (5 a 8 mL). Se recupero el filtrado, y se tomo 1 ml de esta solución, luego se puso en un vial y se utilizo para cromatografía en capa fina.



Figura 1. Equipo de ultrasonido.

Posteriormente se transfierio el resto del filtrado a un matraz de bola de 100 mL, y dentro de él una barra magnética. El montaje del equipo de destilación (Figura 2) simple se utilizo para eliminar en su totalidad el diclorometano. Nota. Se puede utilizar un rotavapor.

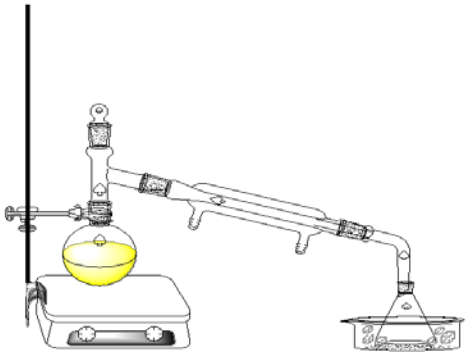


Figura 2. Montaje del equipo para realizar una destilación simple.

Cromatografía en capa fina

Se utilizo el extracto obtenido y se aplico la muestra en la cromatoplaca. Se eluyo con una mezcla diclorometano-metanol (97:3) (Figura 3).

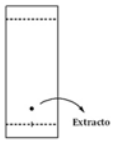


Figura 3. Diagrama para la aplicación del extracto.

Se reveló la cromatoplaca con luz ultravioleta. Se anotaron las observaciones y se interpretaron las cromatoplacas obtenidas.

Se observó el numero de componentes coloridos que tuvo el extracto. Se calculo el Rf de cada una de las señales en forma de manchas en la cromatoplaca.

Observaciones:

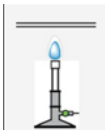
1) Para preparar las cromatoplacas se introdugeron dos portaobjetos juntos, limpios y secos, en una suspensión de gel de sílice al 35% en AcOEt. Para mayor facilidad se pueden usar cromatofolios comerciales.

2) Para aplicar las soluciones a las cromatoplacas se utilizaron capilares, que previamente debieron ser estirados en la flama del mechero con el fin de que tengan el diámetro adecuado (Figura 4a).

3) Se Introdujo la placa en la camara para ccf y se eleuyo como se indico previmante (Figura 4b)

3) Se revelaron las placas utilizando una lampara de luz ultravioleta. Precaución, nunca mire directamente la luz ultravioleta, ésta puede causar daños severos a los ojos. Una vez revelada la placa (Figura 4c), se marcó ligeramente con un lápiz el contorno de las manchas para mejor ubicación de las mismas.

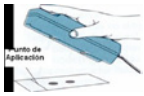
4) Para mayor claridad de los resultados, se incluyeron en la bitacora los dibujos de las cromatoplacas de todos los experimentos de esta práctica.



Preparación de tubos capilares



b) Frasco-cámara para ccf



Revelado de placas utilizando lámpara de UV

Figura 4. Cromatografía en capa fina.

Purificación de la curcumina por cromatografía en columna

Se introdujo un pedazo de algodón en la columna ayudándose de la varilla de vidrio. Por otra parte, se prepararon 200 mL de una mezcla de CH_2Cl_2/Metanol en una relación v/v 99:1, con 10 mL de esta mezcla empapando el algodón y procurando que no queden burbujas de aire (Nota 1). También se preparo gel de sílice (15 gr de sílice y 50 mL de la mezcla CH_2Cl_2/MeOH) y se empacó la columna (Figura 5), (Nota 2).

Por otro lado, se re-disuelvió el extracto obtenido con la mínima cantidad del eluyente y se aplicó uniformemente sobre la fase estacionaria. Se abrió la llave para colectar el disolvente y permitir que se adsorbiera la muestra aplicada. Se eluya la muestra con la mezcla que se preparó cuidando que la columna no se seque.

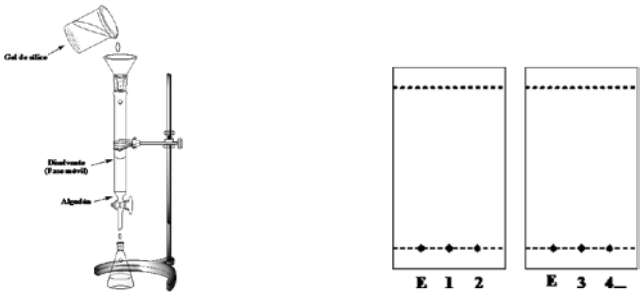


Figura 5. Montaje de columna de gel de sílice y seguimiento de la columna por ccf. **E**: Extracto como referencia.

Se colectaron fracciones de 8-10 mL en los frascos viales y se verifico la separación de la muestra siguiéndola por cromatografía en capa fina utilizando una mezcla diclorometano-metanol (97:3) (Figura 5). Se Juntaron las fracciones que contenían el componente colorido menos polar y se removió el disolvente mediante una destilación simple (Figura 2, Nota 3). Se peso la cantidad de compuesto obtenido el cual corresponde a la curcumina pura (Nota 4). Se Calculó el porcentaje de curcumina contenida en la cúrcuma, y se comparó este porcentaje en relación al método de extracción empleado.

Notas:

1) Se mantuvo cerrada la llave de la columna.

2) Una vez que se empacó la columna, se dejo el nivel del disolvente 0.5 cm por encima de la fase estacionaria recién empacada y se recuperó la mezcla de eluyente para re-utilizarla en el desarrollo de la cromatografía.

3) En este procedimiento, se cercioró de colectar el diclorometano en un baño de hielo y cuando se elimino en su totalidad el disolvente fue retirado inmediatamente en el matraz bola de la fuente de calentamiento para evitar descomposición del producto aislado.

4) Para mayor facilidad, se pesó el matraz bola vacio antes de vaciar las fracciones que contienen la curcumina pura y al terminar la destilación, se volvió a pesar este matraz. Se determinó el peso del compuesto aislado por diferencia de peso.

Manejo de residuos

Los residuos generados durante el desarrollo de esta práctica se separaron en frascos contenedores siguiendo la tabla 1 que a continuación se describe.

Tabla 1. Residuos de la práctica Purificación de curcumina por cromatografía en columna.

Residuos	
R1: CH_2Cl_2	**R5**:Sílice para columna
R2: CH_2Cl_2-MeOH	**R6**: Sulfato de sodio húmedo
R3: Capilares	**R7**: Papel filtro
R4: Sílice para ccf	**R8**: Cúrcuma impregnada de CH_2Cl_2

R1 y **R2**: Se guardaron para su recuperación por destilación.

R3, **R4**, **R7** y **R8**: Se empacó cuidadosamente para su incineración.

R5: Se lavó para su reutilización.

R6: Se secó y se empacó para incineración. Si está limpio se puede reutilizar.

Resultados y discusión

Resultados obtenidos al desarrollar el protocolo de práctica

A continuación se describen los resultados al realizar el experimento. En primera instancia se llevo a cabo la extracción, en un matraz erlenmeyer de 125 mL se peseraon 0.5 g de harina de cúrcuma y se adcionaron 50 mL de diclorometano como disolvente, posteriormente el matraz se colocó en un baño de de ultrasonido durante 30 minutos (Figura 1). La figura 6 muestra el antes y el despúes de la extracción.



Figura 6. Izquierda sistema previo al ultrasonido, derecha sistema después de la sonicación.

Una vez hecho esto, se realizó una filtración por gravedad para eliminar el remanente de la harina de raíz de cúrcuma (Figura 7).



Figura 7. Filtración del extracto.

De acuerdo a la metodología planteado en el protocolo antes descrito, se aisló 1 mL del filtrado con el cual se realizó una cromatografía en capa fina utilizando un eluyente diclorometano-metanol (97:3), los resultados se encuentran descritos en la figura 8.

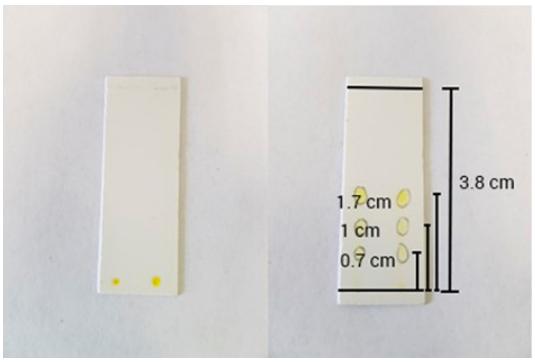


Figura 8. Izquierda placa cromatográfica con el extracto aplicado en dos puntos. Derecha placa después de la elución con la mezcla de disiolventes.

Como se puedo observar en la placa de la derecha, se se observa la presencia de tres componetes en el extracto a los cuales se les determinó el R.f., en la tabla 2 se ilustran los resultados.

Tabla 2. Resultados de Rf según el componente, obtenidos por medio de una cromatografía en capa fina del extracto de *cúrcuma*.

Componente	Rf
Curcúmina	0.45
Demetoxicurcumina	0.26
Bis-demotoxicurcumina	0.18

Posterior a esto, se tomo el extracto restante se eliminó el disolvente utilizando un rotavapor a 60°C (Figura 9).



Figura 9. Eliminación del disolvente en el extracto por medio de destilación en rotavapor.

Una vez eliminado todo el disolventes del extracto, se monto una columna cromatografica de acuerdo a las especificaciones descritas en la metodología del protocolo.

Con la minima cantidad de eluyente se aplica el extracto en la columna, y se comienza a realizar la cromatografia en columna como se muestra en la figura 10.

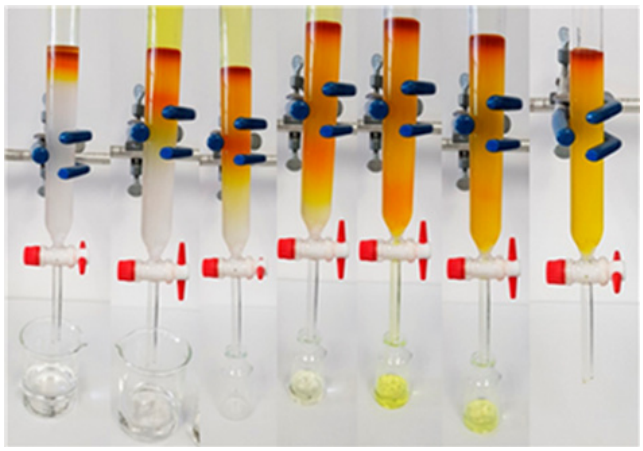


Figura 10. Proceso de la cromatografía en columna, izquierda inicio, derecha final.

Despues de realizar dicha cromatografía se obtuvieron 18 viales con aproximadamente 10 mL de muestra, con la finalidad de establecer la separación de los componentes, se realizó cromatografía en capa fina a cada una de las muestras obteniendas, estos datos se pueden observar en la figura 11.

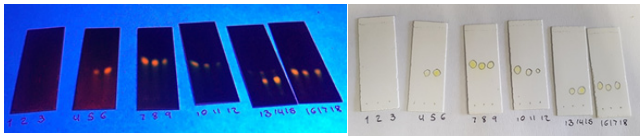


Figura 11. Cromatografía en capa fina de las 18 muestras obtenidas de la cromatografía en columna.

De acuerdo a estos resultados se juntaron de la muestra 4 a la 12 en un matraz de bola y se procedió a eliminar el disolvente utilizando un rotavapor, el mismo procedimiento se hizo para las muestras 14-18. Los resultados de esta parte del experimneto sa resumen en las tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos de la cromatografía en columna.

Compuesto	Peso obtenido (g)
Curcúmina	0.0908
Curcuminoides	0.0860

Finalmente, se determinaron las porcentajes de curcúmina y curcuminoides presentes en la harina de la raíz de cúrcuma (Tabla 4) en relación a la cantidad utilizada de harina de cúrcuma.

Tabla 4. Porcentajes de los compuestos en la raíz de cúrcuma.

Compuesto	Porcentaje (%)
Curcúmina	18.16
Curcuminoides	17.2

Conclusiones

Se logó aislar los pigmentos de la cúrcuma utilizando la técnica de extracción con diclorometano a temperatura ambiente asistida por ultrasonido.

Se utilizó con éxito la técnica de cromatografía en capa fina para observar los componentes del extracto obtenido.

Fue posible llevar a cabo la separación de la curcumina y curcuminoides mediante cromatografía en columna.

Se encontró que la purificación de curcumina por cromatografía en columna puede ser considerada como una práctica de laboratorio para la mejorara de la enseñanza experimental en la química orgánica.

Con estos resultados obtenidos, la práctica "Purificación de curcumina por cromatografía en columna", logrará incluirse como una práctica experimental en Química Orgánica I en la última sesión del curso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos DGAPA-UNAM PAPIME PE206117 y FESC-PIAPI1618 por el apoyo económico para realizar este trabajo.

Referencias

Anderson. A. M., Mitchell. M. S., Mohan. R. S. (2000). Isolation of Curcumin from Turmeric. *J. Chem. Educ*. 77: 359-360.

Ávila Zárraga G. y colaboradores, (2001). Química Orgánica, Experimentos con un Enfoque Ecológico. 1ª Ed. UNAM, México.

Ingeniería Química. (2016). Recuperado el 7 de junio de 2017 de: http://www.cuautitlan.unam.mx/licenciaturas/ing_quimica/plan_estudios.html.

Jiménez. A., Beltrán. G., Uceda. M. Ultrasonic extraction of plant materials–investigation of hemicelulose release from buckwheat hulls. (2003). *Ultrasonics Sonochem*. 10: 127-133.

Mason. T.J., Paniwnky. L., Lorimer. J.P. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochem*., 3: S253-S260.

Rasmussen. H. B., Christensen. S. B., Kvist. L. P., Karazmi. A. (2000). A simple and efficient separation of the curcumins, the antiprotozoal constituents of *Curcuma longa*. *Planta Med*. 6: 396-398.

Tejedor Sanz, A. (2017). Materias primas: reservas, suministro de energía y productos básicos de la Industria Química Orgánica. Recuperado de Recuperado el 7 de junio de 2017, de. http://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-01.php.

Wittcoff H.A., Reuben B.G. (2002). Productos químicos orgánicos industriales. Tecnología, formulaciones y usos, Vol 2. 7ª Ed. Limusa p. 522.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Relación entre la enseñanza teórica y práctica en la materia de Biomoléculas de la carrera de Biología de la FES Iztacala

Gaviria González Llaraí Carolina*, Perales Vela Hugo Virgilio, Romero Lujambio Silvia Idalia, Salazar Rojas Víctor Manuel, Salcedo Álvarez Martha Ofelia, Vázquez Medrano Josefina

Universidad Nacional Autónoma de México, Módulo de Biomoléculas, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Avenida de los Barrios Número 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: llaraisia16@gmail.com

Recibido:
15/junio/2017

Aceptado:
11/agosto/2017

Palabras clave
Relación teoría y práctica, instrumento de evaluación

Keywords
Theory and practice, evaluation instrument

RESUMEN

En el segundo semestre de la carrera de Biología impartida en la FES Iztacala de la UNAM, se ubica la asignatura de Biomoléculas, donde se enseña mediante teoría y práctica, la estructura, función y actividad de las moléculas biológicas. La materia presenta alto índice de reprobación, por lo que se requiere desarrollar estrategias que mejoren el aprendizaje de los alumnos. En el presente trabajo se propone el uso de un instrumento de medición que correlacione el aprendizaje en el salón de clases y el del laboratorio, con la finalidad de elegir las actividades prácticas a realizar durante el curso. Los resultados muestran diferencias significativas en la relación que existe entre el trabajo en laboratorio y la teoría entre las dos prácticas que se probaron. El instrumento utilizado permitió diferenciar la eficiencia de las prácticas, lo que posibilita seleccionarlas para mejorar el aprendizaje de la asignatura de Biomoléculas.

ABSTRACT

The Biomolecules Module is located in the second semester of the Biology course that is taught at FES Iztacala, UNAM. In this module, the structure, function, and activity of biomolecules is taught through theory and laboratory practice. The Biomolecules course has a high failure rate; therefore, the development of strategies that improve student learning is needed. In the present work we propose the use of an evaluation instrument that correlates what students learn in the classroom and in the laboratory; this would allow us to choose correctly the laboratory practices to be performed during the course. The results show significant differences in the relationship between laboratory work and theory of the two laboratory practices that were assessed. Therefore the evaluation instrument tested in the present work does allow us to differentiate the efficiency of the practices for teaching the subject of Biomolecules, enabling to choose the best practice to improve the learning.

Introducción

El conocimiento científico comprende dos componentes distintos y estrechamente relacionados: teória y práctica (evidencia empírica), es decir conocimientos declarativos y procedimentales (Havdala y Ashkenazi, 2007). La comprensión de la interrelación entre estos dos componentes es crucial para establecer un proceso de enseñanza-aprendizaje en ciencias. En el segundo semestre del nuevo plan de estudios de la carrera de Biología de la FES Iztacala UNAM, se imparte la asignatura de Biomoléculas, la cual requiere de la coordinación de conceptos y elementos teóricos revisados en el aula, con el desarrollo de evidencias empíricas a través de prácticas de laboratorio.

De acuerdo con los datos reportados en el 2017 por el Sistema Integral de Control Escolar de la FESI UNAM sobre el nuevo plan de estudios de la carrera de biología, la materia de Biomoléculas presenta un alto índice de reprobación: 33.84%. Dicho índice de reprobación probablemente se relaciona con la dificultad de integrar los conceptos con la aplicación de un contexto o problemática concreta.

La asignatura de Biomoléculas tiene como objetivo el integrar la estructura química de los diferentes tipos de biomoléculas, con base en sus propiedades fisicoquímicas, para comprender su función biológica y los fundamentos de sus métodos de estudio (Plan de estudios 2034, 2015); busca relacionar a los alumnos con los problemas a los que se van a enfrentar en el ámbito laboral, lo que incluye el desarrollo de destrezas en diversas técnicas de laboratorio y la capacidad para integrar el conocimiento justamente a la resolución de problemas.

Dentro del plan de estudios, Biomoléculas se relaciona con otras asignaturas, de manera horizontal: Química, Fisicoquímica y Laboratorio de Investigación Científica II; y de forma vertical: con Estructura y Función Celular, Biología del desarrollo, Laboratorio de Investigación Científica IV, Fisiología Vegetal y Genética; las cuales se imparten en semestres posteriores.

La teoría del modelo constructivista de aprendizaje, señala que aprendemos cuando somos capaces de elaborar una representación personal sobre el objeto o situación real, por lo que el conocimiento es el resultado de la interacción entre el sujeto y la realidad en la que se desenvuelve (Araya et al., 2007).

Para Piaget "el mecanismo básico de adquisición de conocimientos consiste en un proceso en el que la nueva información se incorpora a los esquemas o estructuras preexistentes en la mente de las personas, que se modifican y reorganizan según un mecanismo de asimilación y acomodación facilitado por la actividad del alumno" (Nieda y Macedo, 1997).

En el trabajo de laboratorio, los alumnos que cursan la asignatura de biomoléculas utilizan la teória obtenida en el salón de clases y realizan experimentos para responder a preguntas que se resuelven utilizando ambos elementos; tanto la teória como la práctica.

Así en la asignatura de Biomoléculas se desarrolla un método de enseñanza basado en problemas, particularmente en las sesiones prácticas, donde el aprendizaje se da según lo que señala López Cuachayo, en el 2008; como una construcción del sujeto a medida que organiza la información que proviene del medio cuando interacciona con él, que tiene su origen en la acción conducida con base en una organización mental previa la cual está constituida por estructuras y estas por esquemas debidamente relacionados.

El resultado del aprendizaje en las sesiones prácticas entonces, está íntimamente ligado al conocimiento que adquiere el alumno durante las sesiones teóricas, el cual facilitará la organización mental y la incorporación de la información nueva en los estudiantes.

Del Valle y Villa en 2008, señalan que los problemas para los alumnos universitarios deben tener las siguientes características:

Deben llevar a los alumnos a tomar decisiones o hacer juicios basados en hechos, información lógica y fundamentada.

Es necesaria la cooperación de los integrantes del grupo de trabajo para abordar el problema de manera eficiente. Es importante que no se dividan el trabajo.

Las preguntas deben ser abiertas, ligadas a un aprendizaje previo, es decir, dentro de un marco de conocimientos específicos-temas de controversia.

El conocimiento de los objetivos del curso debe ser incorporado en el diseño de los problemas

En educación podemos entender la práctica como una praxis que implica conocimiento para conseguir determinados fines. La práctica es el saber hacer, tanto si lo realizamos materialmente como si no (Clemente 2007).

Dada la importancia de evaluar el nivel de coordinación del componente teórico con el práctico en el proceso

de enseñanza-aprendizaje, en el presente trabajo se presenta un instrumento como propuesta para medir la relación entre el contenido teórico y contenido práctico de la asignatura de Biomoléculas, así como la influencia que dicha relación tiene en el proceso de aprendizaje de los alumnos, con la finalidad de evaluar y optimizar el desarrollo de las prácticas de laboratorio de la asignatura de Biomoléculas del nuevo plan de estudios de la carrera de biología de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala.

Metodología

En colaboración con el departamento de evaluación educativa de la FES Iztacala, se diseñaron los cuestionarios (1 y 2) que se aplicaron a siete grupos en el semestre 2016-II, durante la implementación del nuevo plan de estudios de la carrera de Biología de la FES Iztacala. Específicamente durante dos actividades prácticas de unidades temáticas diferentes, que involucraban el uso de cromatografía de separación en columna y el uso del espectrofotómetro para identificar biomoléculas. Dichos cuestionarios quedaron integrados por dos bloques que buscan obtener información sobre la metodología que se utilizó y la relación de la metodología con la teoría revisada en el salón de clases.

Para ambas prácticas, los profesores explican los temas durante las clases teóricas previas a que los alumnos acudan al laboratorio a realizar los experimentos enfocados a resolver una pregunta, las prácticas A y B que se comparan en este trabajo, presentan procedimientos instrumentales semejantes, pero con enfoques diferentes. En la práctica A se utilizó el cuestionario 1, y a la práctica B el 2.

Mediante el instrumento que se diseñó, se evaluó la comprensión de: conocimiento teórico, trabajo práctico y la relación que existe entre ambas partes mediante un análisis de varianza completamente al azar, donde se consideraron como fuentes de variación, el grupo escolar (con siete niveles) y el diseño de la práctica (con dos niveles).

Los valores se analizaron en términos de porcentaje, considerando una n = 165 para la práctica A y una n = 152 para la práctica B.

Cuestionario 1. Instrumento de evaluación aplicado a la práctica de laboratorio identificada con la letra A (Cinética enzimática).

Grupo:
Nombre de la Actividad Práctica:
Fecha:

El presente cuestionario tiene como finalidad mejorar el desarrollo de las prácticas. Tu opinión es muy importante.

Instrucciones: A continuación, se presentan preguntas relacionadas con la práctica de laboratorio, de las cuales tendrás que subrayar la que más se aproxime a tu experiencia, en otras deberás escribir lo que se te pide.

1.- Ordena las actividades que se requieren en la práctica de CINETICA ENZIMATICA colocando los números 1 al 3 en la columna de la derecha.

ACTIVIDADES	ORDEN
Analizar las muestras en el espectrofotómetro	
Incubar en el medio de reacción por 10 minutos	
Colocar la betaína aldehído	

2.- ¿A qué longitud de onda leíste en el espectro?

a) 590 nm b) Entre 360 y 700 nm
c) 280 nm d) 340 nm

3.- ¿El responsable de la absorción de luz es?

a) enlaces peptídicos b) anillos aromáticos
c) reducción de la coenzima d) concentración de la enzima

4.- El objetivo de separar por cromatografía las diferentes fracciones se cubrió:

a) Nada b) Muy poco
c) Poco d) Totalmente

Cuestionario 2. Instrumento de evaluación aplicado a la práctica de laboratorio identificada con la letra B (Cromatografía de pigmentos vegetales).

Grupo:
Nombre de la Actividad Práctica:
Fecha:

El presente cuestionario tiene como finalidad mejorar el desarrollo de las prácticas. Tu opinión es muy importante, por lo tanto, te solicitamos de la manera más atenta respondas con absoluta honestidad.

Instrucciones: A continuación, se presentan preguntas relacionadas con la práctica de laboratorio, de las cuales tendrás que subrayar la que más se aproxime a tu experiencia, en otras deberás escribir lo que se te pide.

1. Ordena las actividades que se requieren en la práctica de CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA DE PIGMENTOS VEGETALES, colocando los números 1 al 3 en la columna de la derecha.

ACTIVIDADES	ORDEN
Colectar las fracciones	
Colocar la muestra en la columna	
Analizar las muestras en el espectrofotómetro	

2. ¿A qué longitud de onda leíste en el espectro?

a) 590 nm b) Entre 360 y 700 nm
c) 280 nm d) Entre 590 y 700

3. ¿El responsable de la absorción de luz es?

a) El solvente b) La resina de la columna
c) El pigmento vegetal d) El amortiguador

4. El objetivo de separar por cromatografía de adsorción los diferentes pigmentos vegetales a partir de un extracto de hojas se cubrió:

a) Nada b) Muy poco
c) Poco d) Totalmente

Resultados y discusión

Como resultado del análisis del instrumento que se aplicó a los alumnos para evaluar la comprensión del componente práctico, se observaron diferencias significativas ($P<0.05$) entre los dos diseños de prácticas. La práctica B, presentó el mayor nivel de comprensión, de manera que permitió una mayor aplicación de conceptos abstractos a través de evidencias empíricas en el laboratorio (Figura 1).

Con respecto a la comprensión teórica, no se identificaron diferencias significativas entre los dos diseños de prácticas (Figura 2). Los resultados son muy similares con los dos esquemas de práctica evaluados, incluso en los niveles de "no comprensión" y "confusión". Sin embargo, cabe resaltar que el componente teórico registró el resultado más alto de confusión entre los tres componentes evaluados. Lo cual sugiere que se deben ajustar las estrategias didácticas con la finalidad de mejorar la comprensión de conceptos teóricos a través de un diseño alternativo a los analizados.

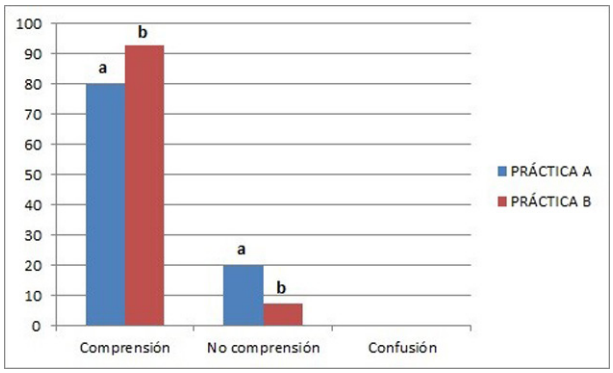


Figura 1. Comparación de la comprensión del trabajo en el laboratorio entre las prácticas A y B. Las letras diferentes indican que hay diferencias significativas a partir de la prueba de ANOVA (α de 0.05).

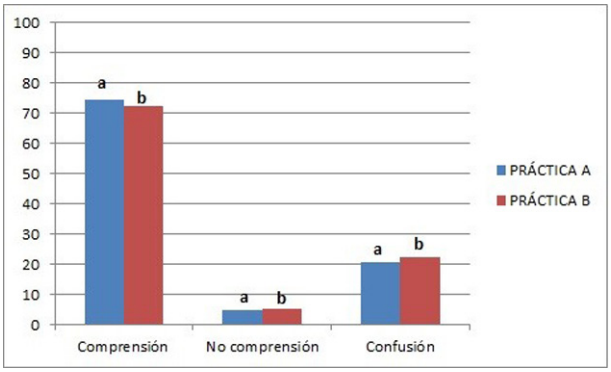


Figura 2. Comparación de la comprensión de la teoría entre las prácticas A y B. Las letras iguales indican que no hay diferencias significativas a partir de la prueba de ANOVA (α de 0.05).

El componente de relación entre teoría y práctica se evaluó a partir de la concordancia entre los aciertos de las preguntas del componente práctico con las del teórico. Se observaron diferencias significativas ($p< 0.05$) entre los dos diseños de práctica. La práctica A presentó una relación mayor entre los dos tipos de contenidos (Figura 3). Lo anterior indica que a pesar de que la práctica B permite una mayor aplicación de conceptos abstractos de forma empírica, es la práctica A, la que logra construir aprendizajes significativos en la asignatura de Biomoléculas entre los estudiantes analizados.

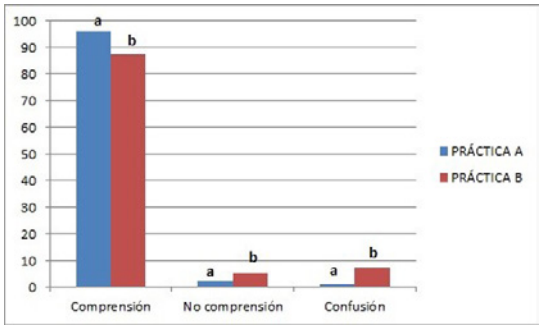


Figura 3. Comparación de la relación entre el trabajo de laboratorio y la teoría entre las prácticas A y B. Las letras diferentes indican que hay diferencias significativas a partir de la prueba de ANOVA (α de 0.05).

Respecto al efecto del grupo escolar en la relación enseñanza-aprendizaje de la asignatura de Biomoléculas, se observó que existe alta heterogeneidad en las formas de aprendizaje entre los diferentes grupos analizados.

Independientemente del tipo de diseño de práctica, se observaron diferencias significativas ($P< 0.05$) en los tres componentes de compresión analizados (teórico, práctico y la interacción). Lo cual sugiere que las estratégias didácticas para optimizar el proceso de enseñanza-aprendizaje requieren considerar estas diferencias en el diseño de las prácticas de laboratorio, pues cada profesor aborda la teoría de diferente manera, lo cual produce diferentes resultados (Figura 4).

Por otro lado, el trabajo en el laboratorio se aborda de una forma más homogenea, ya que se le proporcionan los mismos elementos a todos los grupos, lo que explicaria que en ninguno de los siete grupos se observe confusión práctica (Figura 4).

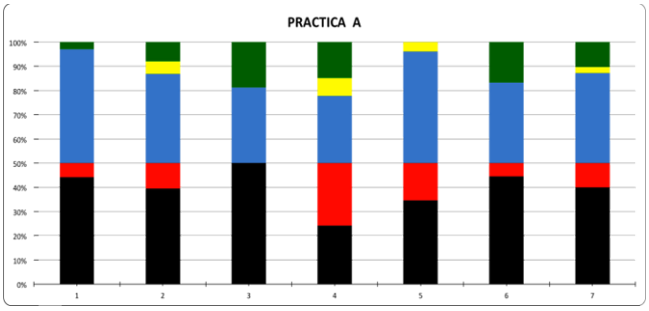


Figura 4. Diferencias de aprendizaje para la práctica A, obtenidas en siete grupos. En color negro se presenta el porcentaje de comprensión práctica; en rojo, el porcentaje de no comprensión práctica; en azul, el porcentaje de comprensión teórica; el color amarillo, representa la no comprensión teórica; y el verde muestra el porcentaje de confusión teórica en cada grupo.

Los ejercicios planteados para los estudiantes deben conferirles un pensamiento crítico que les permita analizar y resolver problemas; encontrar, usar y evaluar fuentes apropiadas de información; trabajar en equipo; demostrar habilidades de comunicación tanto verbales como escritas; y utilizar el conocimiento y desarrollo intelectual adquirido (Duch *et al*., 2001). De acuerdo a los resultados de este trabajo, en la práctica A los alumnos utilizan en mayor medida dicho conocimiento y desarrollo intelectual, lo que se ve reflejado en la relación mayor que existe entre la teoría y el trabajo en el laboratorio con respecto a la práctica B.

Aun cuando los resultados encontrados permiten analizar la experiencia docente teórica y práctica en esta asignatura, el instrumento de evaluación diseñado, se podría enriquecer considerando todos los elementos que se señalan para evaluar la factibilidad de las estrategias de aprendizaje basadas en problemas.

Entre mayor sea la relación que existe entre lo que se enseña a los alumnos en el salón de clases y lo que se enseña en el laboratorio, se facilita la formación integral de los alumnos, entendiendo esto como que el alumno obtenga: "una formación general y especializada equilibrada, que responda a los requerimientos actuales del mercado laboral que demanda el dominio de las modernas tecnologías, capacidad para resolver problemas y tomar iniciativas, manejar procesos de pensamiento crítico y creativo, liderazgo y disposición para trabajar en equipos multi, inter y transdisciplinarios, todo esto unido a un compromiso con valores éticos" (Tünnermann, 2011).

En general la relación de la teoría y la práctica, es un punto importante para desarrollar en la universidad, pues como señala Alvarez-Alvarez, en el 2015, "En los mensajes académicos el pensamiento es más abstracto y descontextualizado, y el soporte habitual es el impreso; en los mensajes de la práctica el pensamiento es más concreto y contextualizado, y su soporte habitual es el oral". Desarrollar estrategias para evaluar la correlación entre ambos componentes y como participan en el proceso de enseñanza-aprendizaje, es relevante para la enseñanza de las ciencias.

El aplicar el instrumento de evaluación presentado en este trabajo, permitirá seleccionar las prácticas que relacionan mejor los saberes procedimentales con los declarativos, así como probar las propuestas que se realicen para incorporar nuevas prácticas relacionadas al temario del nuevo plan de estudios de la carrera de Biología de la FES Iztacala.

Por otro lado, la integración que el alumno realiza despues de haber obtenido los conceptos en las clases teóricas y

haber realizado los procedimientos en el laboratorio, podría mejorarse con una retroalimentación final, donde se analicen los resultados de todos los equipos y se contrasten con la hipotesis planteada antes de entrar al laboratorio.

Conclusiónes

Los resultados muestran que es posible diferenciar la eficiencia de las prácticas utilizadas para enseñar la materia de Biomoléculas con el instrumento de evaluación probado en este trabajo.

Se debe considerar en el instrumento una forma de evaluar que el problema planteado para el trabajo de laboratorio se encuentre relacionado a los objetivos del curso.

El instrumento de evaluación puede servir para indicar si se deben hacer ajustes en los métodos de enseñanza en la parte teórica o en el trabajo de laboratorio.

Se debe considerar la heterogeneidad en las estrategias de enseñanza utilizadas en los grupos, al momento de proponer y diseñar las prácticas de laboratorio.

Agradecimientos

Se agradece a los profesores del Módulo de Biomoléculas por su apoyo para aplicar los cuestionarios a sus grupos para realizar este trabajo.

Se agradece al departamento de evaluación educativa de la FES Iztacala por revisar y corregir el instrumento de evaluación utilizado en el presente trabajo.

Referencias

Araya V. Alfaro M. y Andonegui M. (2007). Constructivismo: Origenes y perspectivas. Laurus. 13(24): 76-92.

Álvarez-Álvarez, C. (2015). Teoría frente a práctica educativa: algunos problemas y propuestas de solución. Perfiles Educativos. Vol. XXXVII. Núm 148.

Clemente M. (2007). La complejidad de las relaciones teoría-práctica en educación, Teoría de la Educación, 19: 25-46.

Del Valle López Á., Villa Fernández N. (2008). Aprendizaje basado en problemas: una propuesta metodológica, Editores Narcea, España. p. 197.

Duch B. J., Groh S. E., Allen, D. E. (2001). The power of problem-based learning: a practical" how to" for teaching undergraduate courses in any discipline. Stylus Publishing. p. 6.

Havdala, R., Ashkenazi, G. (2007). Coordination of theory and evidence: Effect of epistemological theories on students' laboratory practice. *Journal of Research in Science Teaching*, 44(8), 1134-1159.

López-Cuachayo M. A. (2008) El aprendizaje basado en problemas. Una propuesta en el contexto de la educación superior en México. *Tiempo de Educar*, 9 (18): 199-232.

Nieda J., Macedo B. (1997). Un currículo científico para estudiantes de 11 a 14 años. UNESCO – OEI. Madrid. p. 41.

Tünnermann Bernheim C. (2011). El constructivismo y el aprendizaje de los estudiantesUniversidades. http://www.redalyc.org/pdf/373/37319199005.pdf

Sistema de Control Escolar de la FES Iztacala. (2017). Resumen de los índices de reprobación en el nuevo plan de estudios de la carrera de Biología, UNAM.

Plan de estudios de la Carrera de Biología en la FES-Iztacala, UNAM. Temario de Biomoleculas 1203. http://biologia.iztacala.unam.mx/plan2034/obligatorias/1203_biomoleculas.pd

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Relación ciencia y arte: Explicación científica del efecto de bruma en las pinturas neoimpresionistas

Aragón Alberto Lizbeth, Camacho Gamiño Ana Fabiola, Baché Ortega Emely, Alfaro Fuentes Ricardo*

Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. C. U. Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: ralfarof@gmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
18/agosto/2017

Palabras clave
Reflectancia difusa, puntillísmo, relación ciencia arte

Keywords
Diffuse reflectance, pointillism, relation science art

RESUMEN

El divisionismo pictórico o puntillismo es una técnica artística utilizada por los pintores neoimpresionista que consiste en crear una obra de arte empleando únicamente pequeños puntos de pigmentos que, por la proximidad entre ellos y su interacción producen una aparente difuminación de los colores en el espectador. Este fenómeno puede explicarse con el concepto científico de la reflectancía difusa que consiste en la dispersión de la luz de forma aleatoria. Los resultados obtenidos del fueron presentados en una muestra experimental, dando evidencia de la importancia de realizar experimentos en donde se muestre la relación de la ciencia y las humanidades. El trabajo presentado en la muestra es un ejemplo de las actividades generadas por miembros del claustro de profesores de asignaturas sociohumanísticas, que tienen como directriz lograr que los estudiantes de la Facultad de Química en la UNAM sean sensibles a las necesidades sociales.

ABSTRACT

The pictorial divisionismo or pointillism is an artistic skill used by the painters' neoimpressionist who consists of creating a work of art using only small points of pigments that, for the proximity between them and his interaction they produce the apparent difumination of the colors in the spectator. This phenomenon can make clear with the scientific concept of the diffuse reflectancía that it consists of the dispersion of the light of random form. The results obtained of were presented in experimental sample, giving evidence of the importance of realizing experiments where there appears the relation of the science and the humanities. The work presented in the sample is an example of the activities generated by members of the teachers' cloister of subjects partner-humanistic, that have as directive achieve that the students of the Faculty of Chemistry in the UNAM are sensitive to the social needs.

Introducción

El *Art institute* de Chicago posee uno de los más famosos y representativos cuadros del movimiento artístico conocido como Neoimpresionismo, Puntillismo o Divisionismo óptico. Se trata de "*Una tarde de domingo en la isla de la Grande Jatte*" (1884-1886), del pintor francés George Seurat. Contemplar esta obra provoca una serie de sensaciones que van desde el asombro hasta la curiosidad por la ciencia que subyace en ella, para, finalmente, disfrutar de su composición armónica y luminosa, en esta obra se representa una relacion estrecha entre ciencia y arte, y provoca de manera muy importante sentimientos, sensaciones y todos los aspectos que caracterizan a la humanidad.

La curiosidad por entender a qué se debe esa especie de bruma que vemos flotar sobre la superficie de las pinturas neoimpresionistas, fue la inspiración para el estudio de reflectancia difusa en las obras puntillistas. Los conocimientos sobre la naturaleza y comportamiento de la luz, que aportaron científicos como Faraday o Maxwell en el siglo XIX (Roque, 2002), así como el desarrollo de la industria química de pigmentos sintéticos envasados en tubos de obstrucción, influyeron enormemente en el nacimiento del Impresionismo.

Los pintores franceses Claude Monet y Pierre-Auguste Renoir, propusieron la técnica impresionista de pinceladas yuxtapuestas que consiste en no mezclar en la paleta los pigmentos sino utilizarlos tal cual y colocar en el lienzo una pincelada breve y gruesa de color puro junto a otra del color complementario para dar un aspecto más brillante (Sureda, 2000). Este logro fue inspirado por las aportaciones del químico Michel Eugène Chevreul (1786-1889) quien estudió el comportamiento de los colores en proximidad, así como la mezcla del color en la retina -mezcla óptica- y publicó, entre otros textos, el de "La ley del contraste simultáneo de los colores".

Tras el agotamiento del movimiento impresionista, George Seurat desarrolló una técnica pictórica apoyada más profundamente en las propuestas científicas. Estudio los textos de Cheveul así como la teoría científica de los colores, del físico Ogden Nicholas Rood (Kemp, 2000), entre otros. El Divisionismo de Seurat, además de sustituir la técnica de mezclar los colores en la paleta, cambia las pinceladas yuxtapuestas de los impresionistas por puntos de color. Al incidir la luz en cada uno de estos puntos de pigmentos, de acuerdo a su estructura química, absorberán parte de la radiación electromagnética y emitirán el resto provocando una mezcla de luz de distintos colores en la retina del observador.

En este sentido Vladimir Escalante (Baché y Berlanga, 2008) en uno de sus ensayos menciona: "Si los puntos son suficientemente pequeños, sus imágenes se unen en la retina de un observador situado a distancia, dando la impresión de un color mezclado. Esta técnica va más allá de una simple mezcla de luces de colores. Cuando se ponen figuras de ciertos colores, por ejemplo, colores complementarios a poca distancia una de otra, se pueden producir efectos ópticos como vibración o elevación de los bordes de las figuras y cambios en el tinte de los colores. La técnica de dividir los colores para juntarlos nuevamente en el ojo produce entonces más que la suma de sus partes".

El efecto de bruma que se observa sobre las pinturas neoimpresionistas, puede evaluarse por medio del estudio de las leyes de la óptica, en donde la reflexión de la luz juega un papel importante para poder medir o cuantificar el efecto de la difuminación de la luz en las obras puntillistas. En este sentido cuando un haz de luz incide sobre una superficie lisa, este se ve reflejado en un solo sentido denominado ángulo especular (fenómeno de reflexión) sin embargo, cuando la superficie es rugosa la luz es reflejada aleatoriamente y se le conoce como reflectancia difusa. Actualmente este fenómeno puede determinarse empleando un espectrofotómetro con una fuente de luz láser y una esfera integradora (Figura 1.) y un detector. La técnica consiste en barrer todos los ángulos posibles, exceptuando el ángulo especular, a diferentes longitudes de onda (de 300 a 700 nm), y con esto determinar el grado de difuminación de la luz. Para poder establecer un intervalo de medida se emplean además materiales estandarizados como son el espectralón (que es un material completamente rugoso), vidrio opaco, un cerámico blanco o un espejo de alta pureza; para obtener una escala relativa de la reflectancia difusa (Medina y Carranza, 2002).

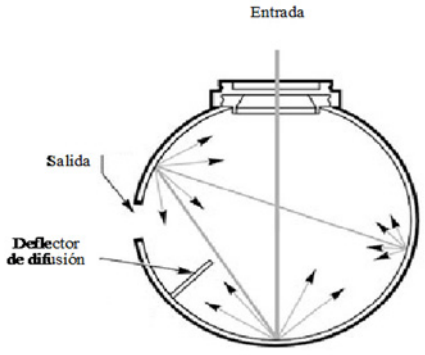
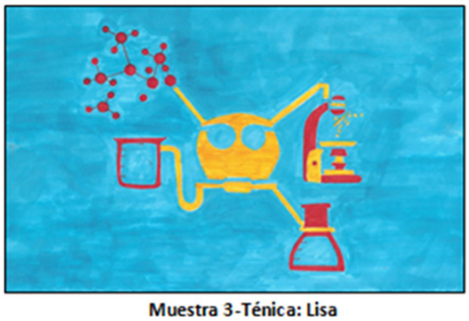


Figura 1. Esquema de una esfera integradora.

Recientemente en el mes de mayo se expuso un trabajo titulado "*La Reflectancia Difusa en el Divisionismo Pictórico*" en la Muestra Experimental de Física "Andoni Garritz Ruiz" (2017), que se celebra semestre a semestre en la Facultad de Química de la UNAM, en donde evaluamos el grado de difuminación que presentar una obra puntillista, mientras que la obra realizada con una técnica continua (pinceladas uniformes) no se observa el efecto de bruma, para ello se empleó el espectrofotómetro Minolta y para obtener la escala relativa se emplearon materiales con diferentes grados de rugosidad (opalina, vidrio opaco, cerámico blanco, espejo de alta pureza y espectralón). Los resultados obtenidos mostraron que una obra puntillista tiene valores de difuminación cercanos a los de un difusor perfecto, tal como el espectralón, mientras que la obra con técnica continua mostró valores de difuminación muy bajos, parecidos a los de un material cerámico blanco, en la Figura 2A. se puede apreciar el efecto de bruma, el cual es provocado por la reflectancia difusa, mientras que en la obra de la Figura 2B la cual se realizó con técnica continua no se observa el efecto de bruma. Es entonces que con el trabajo presentado en la muestra experimental se dio una primera evidencia de cómo evaluar el grado de difuminación de una obra de arte.



A



B

Figura 2. Imagen alusiva al logo de la Facultad de Química, la figura 2A uso la técnica puntillista, mientras que la figura 2B uso la técnica lisa o continua.

Desarrollo

Los conocimientos científicos de los fenómenos ópticos, de la naturaleza y comportamiento de la luz, así como de la estructura química de los pigmentos, nos permiten entender los efectos que provocan ciertas obras pictóricas en la retina del observador, y hacen evidente la relación entre la ciencia y el arte. Efectivamente, la física y la química del color se unen en las obras pictóricas, sobre todo, en las pinturas neoimpresionistas, cuya superficie está totalmente cubierta por puntos de colores puros (no mezclados en la paleta); la estructura química característica de cada color, absorbe parte de la radiación electromagnética y emite el resto. Todas estas longitudes de onda que se desprenden de la superficie del cuadro, vuelven a formar la luz blanca que el espectador percibe como bruma.

Con el experimento descrito es posible establecer una medida del grado de difuminación de las técnicas pictóricas. En la Facultad de Química se imparten diferentes asignaturas sociohumanísticas tales como "Ciencia y Sociedad", "Ciencia y Arte" o "Historia y Filosofía de la Química" en donde cada una de estas materias de a través de debates trata de sensibilizar al estudiante de que las ciencias exactas o "duras" son actividades primordialmente humanas, las cuales no pueden ser desligadas de su entorno social, con el fin de impulsar el interés de los alumnos a fomentar su autoformación cultural.

Las asignaturas sociohumanisticas han ganado relevancia y prestigio dentro de la Facultad de Química; es por ello que dentro de tantas propuestas que se pueden plantear, en este momento estamos impulsando a los profesores de las asignaturas experimentales, en conjunto con docentes de asignaturas sociohumanisticas, a desarrollar actividades, eventos o proyectos con los estudiantes para sensibilizarlos y mostrarles cómo tanto la ciencia como las ciencias sociohumanísticas, pueden generar conocimientos más integrales que permitan acercar a las profesionistas a la sociedad.

Un primer ejemplo de lo que se acaba de mencionar es justamente el proyecto que desarrollamos dentro de las asignaturas de "Ciencia y Arte" y el "Laboratorio de Física", un proyecto de la técnica puntillista y el grado de reflectancía difusa como ejemplo de cómo la ciencia y las humanidades se interrelacionan. Es entonces que el claustro de profesores seguirá promoviendo a otros docentes de las demás asignaturas a desarrollar este tipo de acciones, con las cuales se generen científicos más integrados con la sociedad y con su entorno.

Conclusiones

Las obras artísticas que presentan la técnica del divisionismo pictórico presentan un efecto de bruma ante el ojo de un espectador, mientras que las obras realizadas con pinceladas uniformes, no presentan este efecto. Esto se debe principalmente al fenómeno óptico de la reflectancia difusa, la cual fue evaluada de manera satisfactoria por la comparación de diferentes materiales con el uso de un espectrofotómetro; este trabajo que fue presentado en la Muestra experimental de Física "Andoni Garritz" es el primer ejemplo en donde una obra de arte desde un punto de vista científico al realizar una medida del grado de difuminación que presenta. A demás de esto la realización del proyecto presentado en la muestra fue el fruto de la integración de las asignaturas de Ciencia y Arte con el Laboratorio de Física demostrando que cuando se desarrollan actividades multidisciplinarias los proyectos se vuelven mucho más interesantes y permite que los futuros profesionistas de la química tengan una mayor sensibilidad con la sociedad y traten de resolver necesidades específicas. Es entonces que este trabajo contribuye a evidenciar la importancia de la transdisciplina y de generar personas más conscientes de las necesidades que aquejan a nuestra sociedad.

Referencias

Aragón L., Castillo A. B., Camacho A. F. (2017). La Reflectancia Difusa en el Divisionismo Pictórico. Muestra Experimental de Física "Andoni Garritz Ruiz". Facultad de Química, UNAM.

Baché E., Berlanga R. (2008). La fascinación de la inteligencia: Opiniones sobre Ciencia y Arte. Facultad de Ciencias, UNAM.

Kemp M. (2000) La ciencia del arte. La óptica en el arte occidental de Brunelleschi a Seurat. Editorial Akal, Madrid, España.

Medina J., Carranza J. (2002). Propuesta de un método de medición de reflectancia difusa. Memorias del Simposio de Metrología. Centro Nacional de Metrología (CENAM), pags. 115-120.

Roque G. (2002) ¿Qué onda? La abstracción en el arte y la ciencia, Arte y Ciencia XXIV Coloquio internacional de Historia del Arte, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Universidad Nacional Autónoma de México.

Sureda, J., McCully, E., Eitner, L., Pollock, G. (2000). Summa Pictorica: La época de las revoluciones. Historia Universal de la pintura, Editorial Planeta, Madrid, España.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Procesos de Evaluación Educativa

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Caracterización socioeconómica de los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo 2016 - II de la ESIQIE–IPN

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

[1]ESIQIE Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Formación Básica, UALM Edif. 6 cubículo 6311, Col. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P.07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, UPIICSA, Calle de Té 950, Col. Granjas México, Iztacalco, Ciudad de México, Ciudad de México, C.P. 08400, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: lamoraless@outlook.com

Recibido:
15/junio/2017

Aceptado:
24/agosto/2017

Palabras clave
Caracterización, socioeconómicos, estudiantes

Keywords
Characterization, socioeconomic, students

RESUMEN

El trabajo presenta los resultados de una investigación sobre los rasgos socioeconómicos de los alumnos que cursan el segundo semestre de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo II-2016 de la ESIQIE-IPN. Es una investigación descriptiva con un diseño no experimental – cuantitativa, sistémica y empírica. Los resultados muestran los valores de los indicadores económicos y sociales como son: estudios de los padres, ocupación de los padres, ingreso familiar, adicciones, tipo de vivienda, lugar donde vive, tiempo de transportación de la casa a la escuela, trabajo de los estudiantes, ingreso de los estudiantes, número hermanos, religión que practica, tipo de escuela de procedencia. Entre los rasgos más sobresalientes se encontró que es una población preponderantemente masculina, católica, con residencia en la zona metropolitana, dedicada a los estudios únicamente y con adicción al alcohol. Otros rasgos no menos importantes son detallados en el estudio.

ABSTRACT

The paper presents the results of a research on the socioeconomic traits of the students who study the second semester of the Industrial Chemical Engineering degree period II-2016 of ESIQIE-IPN. It is a descriptive research with a non-experimental design - quantitative, systemic and empirical. The results show the values of economic and social indicators such as: parental studies, parental occupation, family income, addictions, type of house, place of residence, time of transportation from home to school, student work, income of student's, number brothers, religion practicing, type of school of origin. Among the most outstanding features was found to be a predominantly male, Catholic population, residing in the metropolitan area, dedicated to studies solely and with alcohol addiction. Other no less important features are detailed in the study.

Introducción

Entre los principales retos, de la Escuela Superior de Ingeniería Química Industrial e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) se consideran el rendimiento escolar, la deserción de alumnos, la baja eficiencia terminal de los egresados entre otros. En el proceso de reforma del Instituto Politécnico Nacional (IPN) del 2002 al 2006 se tomó en cuenta estos retos, mediante la instauración de un Modelo Educativo. El compromiso del IPN es lograr que la mayoría de los alumnos terminen con éxito sus estudios (IPN, 2004). Sin embargo, el rendimiento escolar de los alumnos en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial (IQI) en la ESIQIE es bajo. Se sabe que el problema de bajo rendimiento escolar es multifactorial. En una primera aproximación se pueden agrupar en factores externos e internos a la institución. Entre los factores externos a la institución que determinan el rendimiento escolar y por ende la eficiencia terminal de los alumnos están: el nivel socioeconómico y cultural del hogar y de la comunidad de origen del estudiante. Autores como De Giraldo y Mera consideran que el nivel socioeconómico y cultural del hogar y de la comunidad de donde proviene el estudiante, determinan, en parte, su nivel de información, experiencia y rendimiento (De Giraldo & Mera, 2002). Mas recientemente, García afirma que Coleman y colaboradores sustentan que el aprendizaje depende del nivel socioeconómico de las familias de los estudiantes y que las escuelas son las que producen las inequidades sociales y económicas de los países (García, 2014). Desde el estudio de Coleman, especialmente en los últimos años, se han realizado diversas investigaciones que ponen énfasis en la importancia que tienen las escuelas en el rendimiento escolar, una vez que se toman en consideración las condiciones socioculturales o socioeconómicas del estudiante (INEE, 2007).

La carrera de Ingeniería química Industrial está estructurada en cuatro niveles y nueve semestres. El primer nivel comprende, el primero y segundo semestre. Se ha detectado que en estos dos primeros semestres hay una deserción escolar del 40% del total que ingresan a la carrera. Es por esta razón que se plantea la necesidad de definir la caracterización socioeconómica de los estudiantes, para en futuras investigaciones estudiar su relación con el rendimiento escolar.

Con base en lo anterior, se planteó la siguiente pregunta de investigación: ¿Cuáles *son las características socioeconómico de los alumnos que cursan el segundo semestre de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo II 2016 de la ESIQIE – IPN?*

Metodología

Delimitación del estudio

Para la investigación se tomaron los resultados de la encuesta que se aplicó a los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial en el periodo 2016 – II.

Delimitación geográfica

El estudio se hizo con los alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial, de la ESIQIE del IPN.

Delimitación demográfica

El estudio estuvo conformado por un total 108 alumnos inscritos.

Delimitación teórica

Área general: Educación, Área específica: Calidad de la educación, Especialidad: Economía de la Educación. Línea de investigación*:* Economía de la educación.

El objetivo de la investigación**:** "Determinar las características socioeconómicas de los alumnos que cursan el primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial, de la ESIQIE".

Método y diseño de investigación

Es un diseño no experimental – cuantitativo, sistémico y empírico, debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable. Es descriptivo, ya que solo se analiza y estima las características socioeconómicas de los estudiantes.

Las características socioeconómicas son los rasgos económicos y sociales de un individuo, una familia o un país: para medirlo se utilizan una serie de indicadores distintos. Es un diseño de tipo transversal, debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2016 – II.

Se describen frecuencias, tablas de contingencia. Es observacional, en función de que no hubo intervención del investigador (Supo, 2012).

Es de tipo prospectivo, debido a que los datos se recogieron a propósito de la investigación. El análisis estadístico es univariado**.**

El instrumento utilizado para medir las características socioeconómicas, fue una adaptación del cuestionario socioeconómico de la Universidad Estatal del Valle de

Ecatepec que ha sido aplicado de forma de Individual. Con una duración de aplicación de 35 minutos aproximadamente, el área que evalúa son datos generales y nivel socioeconómico.

Descripción del instrumento

El cuestionario del estudio socioeconómico de la Universidad estatal de Ecatepec fue elegido, ya que cumple con los indicadores de la regla de la AMAI. Los indicadores económicos e indicadores sociales son: estudios de los padres, ocupación de los padres, ingreso familiar, tipo de vivienda, lugar donde vive, tiempo de transportación de la casa a la escuela, adicciones, trabajo de los estudiantes, ingreso de los estudiantes, número hermanos, religión que practica y tipo de escuela de procedencia.

Muestra

Es una muestra no probabilística a criterio y conveniencia del investigador y a propósito de la investigación debido a que la elección de la muestra fue de manera informal y condicionada. El cuestionario sociológico se aplicó a 110 alumnos.

En la tabla 1, se puede observar que en la muestra 107 alumnos son de género masculino y representa el 64.8% y 38 participantes del género femenino que representa el 36.2%, contemplándose una diferencia mínima de 3 alumnos.

Tabla 1. Muestra el numero de alumnos encuestados y su genero.

Género	*Frecuencia N*	*Porcentaje*
Masculino	69	64.8
Femenino	38	36.2

Recolección de datos

Los datos de la muestra fueron proporcionados por el cuestionario que se aplicó. Los cuestionarios fueron aplicados al término del semestre después del último examen extraordinario. Una vez recolectados los datos se procesaron en el Programa IBM SPSS Statistics Versión 22.

Resultados y discusión

Descripción de la muestra

Se aplicaron 110 encuestas de las cuales se validaron 107 y tres no cumplieron con los requisitos de respuesta.

En la figura 1, se observan los resultados concernientes a: porcentaje de hombres y mujeres, el turno y lugar donde viven actualmente los alumnos.

La población femenina constituye apenas un 36% del total de la muestra, mientras que el sexo masculino representa el 64%.

En lo referente al estado donde viven, se encontró que el mayor porcentaje de alumnos, 48% vive en el Estado de México, mientras que ligeramente abajo 46.3% viven en la Ciudad de México, y apenas 1.9% vive en Hidalgo.

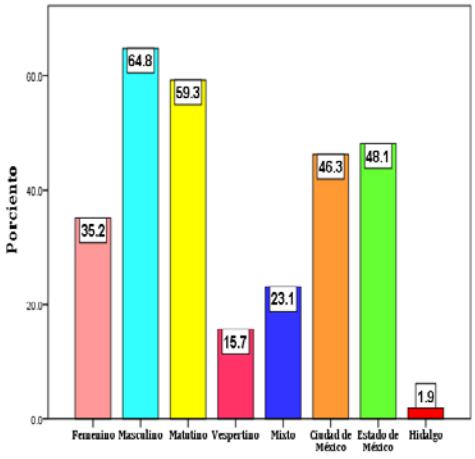


Figura 1. Muestra los porcientos de sexo, turno y estado donde viven los alumnos.

Estos resultados revelan la prevalencia de sujetos del sexo masculino, con un origen comunitario preponderantemente del Estado de México y de la Ciudad de México.

La figura 2, muestran los porcentajes del indicador: edad. En el gráfico vemos claramente que 88.1% de la muestra tiene entre 18 y 21 años de edad, y 11.9% tiene entre 22 y 25 años, pero los estudiantes de 19 y 20 años representan un poco más de la mitad de la muestra, 52%.

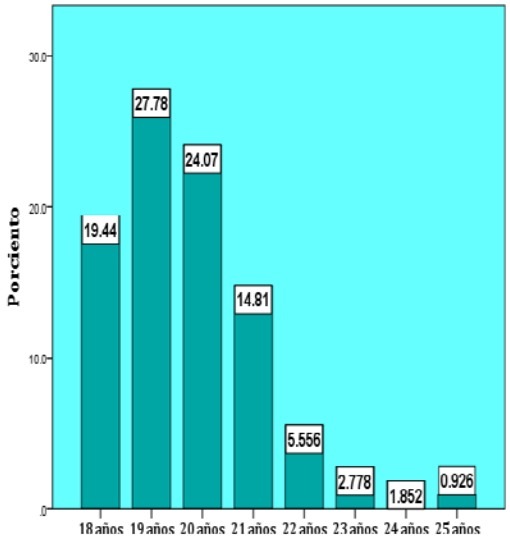


Figura 2. Porciento de la edad de los alumnos encuestados.

En la figura 3, se muestran los resultados de las delegaciones donde viven los alumnos, que respondieron vivir en la Ciudad de México, 46.3% de la población estudiantil encuestada. Las delegaciones con mayor población escolar son: Gustavo A. Madero con un 17.6%, cabe decir que en ésta delegación se encuentra la ESIQIE, por lo que estos alumnos suelen tener tiempos de trasladó de su casa a la escuela de entre media y una hora, en transporte público. Iztapalapa con un 7.4% y Cuauhtémoc con un 4.6% reportan un tiempo de 2 horas de trasladó. Las delegaciones con menor población estudiantil son: Álvaro Obregón con 2.8%, Azcapotzalco, Coyoacán, Iztacalco, Miguel Hidalgo y Tláhuac tienen 1.9% cada uno. Las delegaciones Benito Juárez, Milpa Alta y Magdalena Contreras tienen un 0.9% de la población estudiantil. Estas dos últimas delegaciones tienen entre 2.5 y 3.5 horas de trasladó en transporte público.

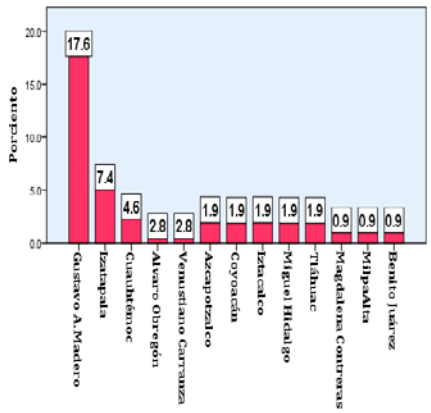


Figura 3. Muestran los porcientos de las delegaciones donde viven los alumno.

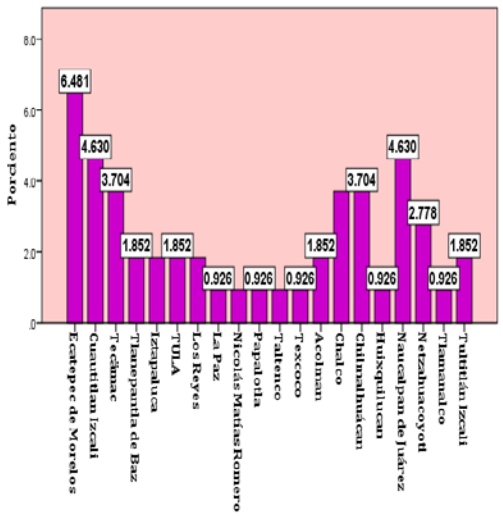


Figura 4. Muestra los porcientos de los municipios donde viven los alumnos.

En la figura 4, se muestran los resultados de los Municipios del Estado de México (48.1%) e Hidalgo (1.9%) donde residen los alumnos encuestados. Cabe mencionar que el transporte para los alumnos desde estos puntos hasta la ESIQIE tiene un recorrido de entre cuatro y cinco horas. La distribución porcentual reporta que el 6.48% son de Ecatepec, 4.6% de son de Cuautitlán Izcalli y el mismo porcentaje de Naucalpan de Juárez, 3.7% son de Chalco; en Chimalhuacán y Tecámac radican 3.7%; 2.7% provienen de Nezahualcóyotl; 1.85% viven en Tlalnepantla, y los restantes municipios que son Acolman, Ixtapaluca, Tula, Tultitlán, los Reyes de la Paz, Huixquilucan, Nicolás Matías Romero, Papalotla, Texcoco y Tlalmanalco en cada uno de estos radica un 0.926% de estudiantes.

Los resultados del indicador número de hermanos que tiene el alumno se muestra en la figura 5. Los datos arrojan que 37% de alumnos tienen un hermano, y 31.5% tienen dos hermanos; 14.8 % tiene tres hermanos. 5.6%, no tiene hermanos y 9% de los encuestados tienen entre cuatro a seis hermanos. El hecho de que 68.5% de los encuestados tengan entre uno y dos hermanos asegura que los recursos familiares se dividen entre menos miembros en casi el 70% de las familias de los encuestados.

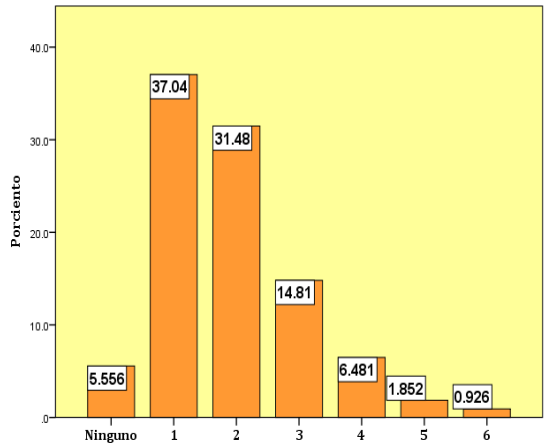


Figura 5. Muestra los porcientos del número de hermanos de los alumnos.

Los resultados del indicador tipo de vivienda son reveladores y confirman lo que afirmábamos en el indicador número de hermanos. Como se observa en la figura 6, 67.59% de los alumnos viven en casa, y 26.85% en departamento, en otro tipo de vivienda 4.7%. De estos, en 61.1% la vivienda es de su propiedad y en el 25% es rentada. El 3.7% vive con amigos y tan solo el 0.9% vive en una vivienda rural. Con estos resultados se infiere que por encima del 60% vive en casa propia.

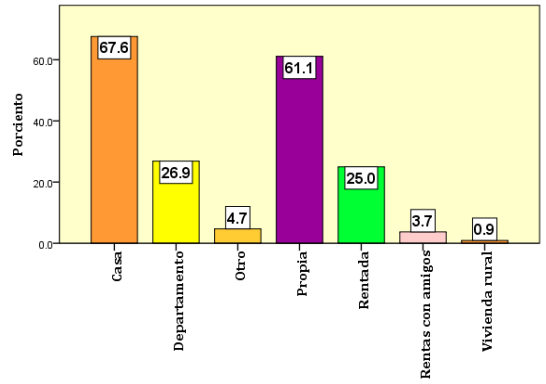


Figura 6. Muestra los porcientos del tipo de vivienda donde viven los alumnos.

En la figura 7, se muestran los porcentajes de la filiación de los estudiantes a algún tipo de culto religioso. En éste indicador se destacan dos resultados: que el 65.7% es católico, y que 25% no practica ninguna religión. Los restantes cultos religiosos son marginales con apenas 0.9%, exceptuando al cristianismo que empieza a repuntar con un 4.6%. La mayor parte de la población practica el catolicismo.

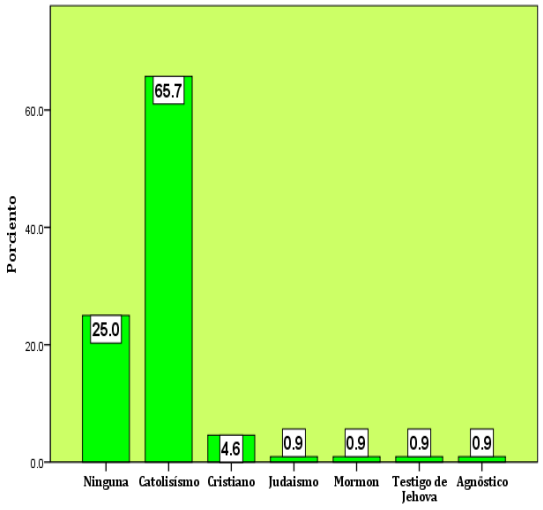


Figura 7. Muestra el porciento de la religión que practican los alumnos.

La figura 8, muestra los porcientos de la escolaridad de los alumnos el tipo de escuela pública o privada en la que han cursado sus estudios previos a la licenciatura. Un 80.6% de los alumnos cursaron su primaria en escuela pública, el 18.5% en primaria privada, el 87.9% curso en secundaría pública, en secundaria privada solo cursaron el 10.2%. En bachillerato público curso el 86.1% y en privado únicamente el 12%. Por lo que se puede afirmar que el 85% de los alumnos realizo su formación en escuelas públicas.

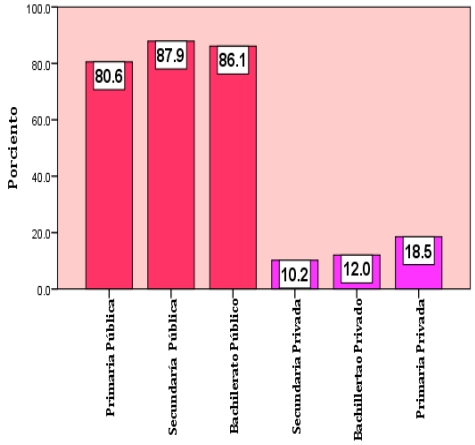


Figura 8. Muestra porcientos de los antecedentes escolaridad pública y privada.

En la figura 9, se muestra los resultados de sueldos de los alumnos que trabajan. El 69.4% de los alumnos no trabaja y el 29.6% de los alumnos trabaja. De los alumnos

que trabajan sus sueldos están de la siguiente forma: el 6.5% tienen un sueldo menor de $500, el 8.3% cobran un sueldo entre $500 a $1,300, el 7.4% reciben un sueldo de entre $1,300 a $2,600, el 3.7% cobran un sueldo entre $2,600 a $3,900, el 0.9% tienen un sueldo entre $3,900 a $5,200 y el 2.8% gana más de $5,200. Estos porcentajes nos hacen ver que casi el 70% de los estudiantes tiene como única actividad el estudio y los que trabajan solo lo hacen para apoyar su actividad como estudiantes.

Finalmente, la figura 10, muestra los resultados de consumo de tabaco y alcohol. 69.4% no fuma y el 29.6% fuma. En cuanto al consumo de alcohol, 37.9% de los alumnos no consume alcohol y el 61.9% consume alcohol con la siguiente frecuencia: 36.11% lo consume una vez al mes, el 12.04%, 2 veces al mes, el 2.778% lo consume 3 veces al mes y el 10.19% lo consume 4 veces o más al mes.

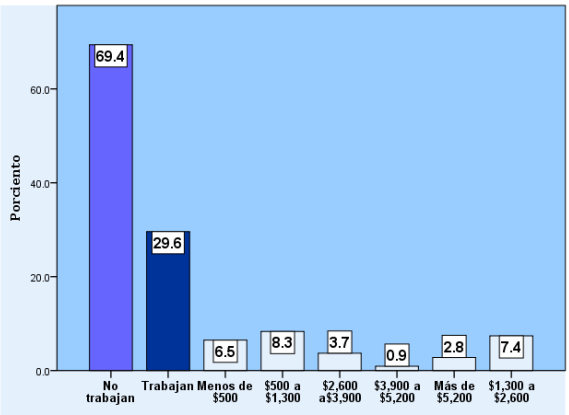


Figura 9. Muestra los porciento de sueldo y alumnos que trabajan.

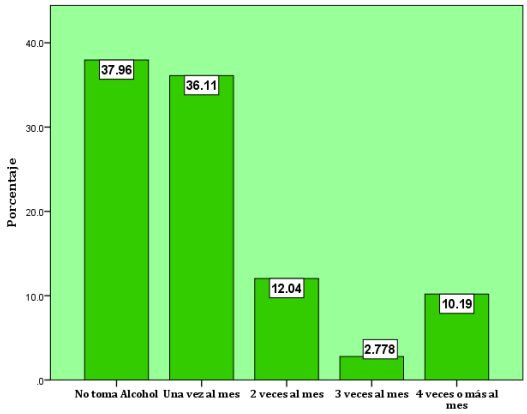


Figura 10. Muestra los porcentajes de consumo de alcohol de los alumnos.

Como se nota el alcoholismo entre la comunidad estudiantil está convirtiéndose en un problema.

Conclusiones

Con base en nuestros resultados estamos en posibilidades de describir el perfil socioeconómico de la población de alumnos que cursan el segundo semestre de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo II 2016 de la ESIQIE – IPN. Esta está compuesta por individuos del sexo masculino preponderantemente (69%), con una edad entre 18 y 21 años (88.1%), que en su mayoría radica en el área metropolitana, es decir en la Ciudad de México y el Estado de México (94%), en las delegaciones y municipios más cercanos a la ubicación geográfica de la propia ESIQIE.

Más de la mitad de los estudiantes viven en casa o departamento propios (61%), en familias de pocos integrantes, ya que la generalidad de éstos tiene entre uno y dos hermanos o no tienen (66%), profesan la religión católica (67%), tienen como actividad principal el estudio (70%) y consumen alcohol cuando menos una vez al mes (61.9%).

Con la caracterización socioeconómica de los estudiantes que hemos definido, aportamos los elementos de base para la realización de una investigación que indague la relación que existe entre este perfil socioeconómico y la eficiencia terminal.

Referencias

Amador, J. S., & González , V. R. (2015). Rendimiento escolar en alumnos de nivel superior del IPN. *Revista Internacional de Psicología y Ciencias Sociales, Vol.1*(Numero 1), 90 -101. Obtenido de http://cuved.com.mx/revistas/index.php/rdpcs/article/view/226/225.

De Giraldo, L., & Mera, R. (2002). *Clima social escolar: percepción del estudiante.* Recuperado el 30 de Marzo de 2017, de En Red: http: //colombiamedica.univalle.edu.co/Vol31No1/clima.html

García, J. M. (2014). Factores que influyen en el rendimiento escolar en la educación media superior: Estudio diagnóstico en la asignatura de matemáticas en el Estado de México. *Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Edu*.

INEE, I. N. (2007). *Factores Escolares y Aprendizaje en México.* Recuperado el 12 de junio de 2016, de OEI: www.oei.es/historico/pdfs/factores_escolares_aprendizaje_mexico.pdf

IPN, I. P. (2004). *Un Nuevo Modelo Educativo para el IPN.* Distrito Federal: Instituto Politécnico Nacional.

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

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Evaluación alumno-profesor y su relación con los conocimientos adquiridos sobre proyecto de investigación en la carrera de Biología

Trujillo Hernández Antonia, Mandujano Piña Manuel, Martínez García Martha, Álvarez Rodríguez Carmen, Fregoso Padilla Martha María de Lourdes, Molina González María Graciela*

Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Investigación Científica I y II, Av. De los Barrios No. 1, Los reyes Iztacala, Tlalnepantla, C.P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx

Recibido:
13/junio/2017

Aceptado:
19/agosto/2017

Palabras clave
evaluación,
alumno-profesor, biología

Keywords
evaluation,
Student-teacher, biology

RESUMEN

Se reportan los resultados del estudio sobre la correlación de la aplicación de un instrumento diagnóstico y la percepción de los estudiantes sobre el conocimiento adquirido y el proporcionado por sus profesores, para siete bloques de conocimiento sobre el tema de proyecto de investigación experimental, que se desarrolla en el módulo de Metodología Científica II del segundo semestre de la carrera de biología de la FES – Iztacala. El trabajo se realizó con 397 estudiantes, distribuidos en 12 grupos, a quienes se les aplicó un instrumento diagnóstico de 28 ítems y un cuestionario de opinión sobre los conocimientos recibidos por sus profesores y los adquiridos por los alumnos. Con base en el coeficiente de correlación los resultados señalan que existe una asociación entre lo aprendido por los alumnos y lo enseñado por los docentes.

ABSTRACT

On the next article, we report the results about the correlation of the application of a diagnose instrument and the students perception about the knowledge, both acquired by them and provided by their teachers, for seven knowledge blocks whose subject is Experimental Research Project, developed at the module of Scientific Methodology II, imparted in the Biology Degree at the FES Iztacala, UNAM. For the study, we selected a sample of 397 students, distributed in 12 groups, to which we applied a diagnose instrument constituted of 28 items and an opinion questionnaire, with the purpose of inquire about the knowledge provided by the teachers and acquired by the students. Based on the correlation coefficient, the results indicate that there is a correlation between the themes learned by the students and the contents taught by the teachers.

Introducción

Los proyectos colaborativos convocan a los participantes a sumar esfuerzos, competencias y habilidades, mediante una serie de trabajos en colaboración e interacciones que les permiten alcanzar juntos un propósito común; con el objeto de apoyar los planes y programas de estudios vigentes y sustentados en una propuesta teórico-metodológica constructivista. El docente encuentra que los proyectos colaborativos son apropiados para satisfacer las demandas de aprendizaje de los estudiantes. Sin embargo, existe la preocupación del cómo evaluar los resultados del aprendizaje de sus estudiantes (Ministerio de Educación Nacional de Colombia, s/a).

Una importante característica de la evaluación del aprendizaje es la interrelación que se establece entre los sujetos de la acción: el evaluador y el evaluado. De hecho, el objeto sobre el que recae la evaluación es otra persona, individual o en grupo, que se erige como sujeto de la acción y coparticipa, en mayor o menor medida en la evaluación (González, 2001). La participación de los estudiantes en la evaluación puede tener lugar de dos maneras: la autoevaluación y la evaluación por pares; donde un grupo de estudiantes puntúa a sus iguales. Por su parte la autoevaluación considera a la evaluación y determinación de la calidad del propio desempeño, así como a la identificación de fortalezas y debilidades para mejorar los resultados de su aprendizaje (Klenowski, 1995).

Diversos trabajos de investigación sobre evaluación en el área de las ciencias químico-biológicas, se han enfocado en conocimientos de conceptos teóricos y por individuo (Treagust, 1988; Lundquist *et al*., 2013; Chiang 2015; Kilic, 2016), pocos son los que se orientan a un tipo de conocimiento organizado de datos e información que permiten resolver un problema o tomar una decisión, es decir una visión científico-técnica (Via e Izquierdo, 2016). Dentro de estos trabajos está el de Shi *et al.* (2011) quienes detectaron que un alto porcentaje de alumnos universitarios después de tres cursos, sobre la importancia de los controles positivos y negativos en un experimento tuvieron dificultad para distinguirlos. La corrección de estos conceptos erróneos se aclaró después de una planeación didáctica dirigida específicamente para ello.

En el contexto de los planes y programas de estudio, en sus inicios la carrera de Biología adopto un plan por asignaturas. Posteriormente se inició una de las experiencias más importantes e interesantes para la enseñanza de la biología en Iztacala, que fue la elaboración de un plan de estudios alternativo al de asignaturas, que inicio en el ciclo escolar 1995-1 y concluirá en 2018-2. Siendo los Módulos de Metodología Científica la columna vertebral del plan de estudios cuyo propósito fue la realización de proyectos colaborativos de investigación relacionados con los módulos teóricos (http://biologia.iztacala.unam.mx/bio_antec.php).

El Módulo de Metodología Científica II (MCII) se impartió hasta el periodo escolar 2015-2, ubicado en el segundo semestre de la carrera. El proyecto realizado por los estudiantes, bajo el esquema colaborativo, exigía un experimento relacionado con las biomoléculas. Esto provocó que, los docentes asumieran de diversa manera los conocimientos que los alumnos deberían saber al terminar el curso, lo que promovió debates internos en el claustro de profesores. De tal suerte que había una percepción dispersa entre la población estudiantil y entre los docentes sobre los conocimientos adquiridos por lo que se elaboró un instrumento diagnóstico validado por nuestro equipo de trabajo (Trujillo *et al.*, 2013; Martínez *et al*., 2016; Chirino *et al.,* 2016). De los resultados de este se desprendió la siguiente pregunta ¿Cómo saber si la percepción de los alumnos sobre los conocimientos adquiridos y lo enseñado por sus profesores se refleja en los resultados de un instrumento diagnóstico?

Este estudio tuvo como propósito analizar la asociación de auto-evaluación y evaluación a profesores mediante un instrumento diagnóstico validado, aplicado a los alumnos que cursaron el Módulo de Metodología Científica II en la carrera de Biología, FES Iztacala UNAM.

Metodología

Participantes

La muestra fue de 397 estudiantes distribuidos en 12 grupos que cursaron el segundo semestre en el módulo de Metodología Científica II del plan modular (1995) de la carrera de Biología de la FES Iztacala (Tabla 1).

Tabla 1. Estudiantes de los 12 grupos del módulo de Metodología Científica II (N= 397).

Grupo	Estudiantes por grupo
2201	36
2202	37
2203	36
2204	40
2205	38
2206	34
2207	33
2251	28
2252	29
2253	32

Grupo	Estudiantes por grupo
(Continuación)	
2254	27
2255	27
Total	**397**

Instrumento diagnóstico

El instrumento aplicado para establecer la relación entre lo aprendido por alumnos y lo enseñado por el profesor consistió en un cuestionario de 28 *items* de opción múltiple, clasificados en 7 bloques de conocimiento (Tabla 2) (Trujillo *et al*., 2013; Chirino *et al*., 2016; Martínez *et al*., 2016).

Tabla 2. Bloques de conocimiento del instrumento diagnóstico.

	Bloque de conocimiento	(BC)
1	Protocolo	(P)
2	Problema biológico	(PB)
3	Objetivos	(O)
4	Diseño experimental	(DE)
5	Equipo de laboratorio	(EL)
6	Informe de investigación	(II)
7	Referencias bibliográficas	(RB)

Evaluación a profesores

Se estructuró un cuestionario con los 7 bloques de conocimiento (Tabla 3) y una escala de valores de 0 a 9 para que el estudiante asignara un valor a la profundidad con la que el profesor abordó cada contenido.

Autoevaluación

Consistió en un cuestionario con los 7 bloques de conocimiento y una escala de valores del 0 a 9, que el estudiante utilizó para valorar su propio aprendizaje en cada bloque (Tabla 3).

Tabla 3. Instrumento de evaluación y autoevaluación aplicado a los alumnos de Metodología Científica II.

MCII Actividad	Pregunta						
Evaluación a profesores	De acuerdo la profundidad con la que se revisó cada uno de los bloques de conocimientos de MCII en tu grupo, selecciona del 0-9. Valore como cero lo que no se revisó y como 9 si los contenidos se revisaron completamente.						
Autoevaluación	Del curso MCII en qué grado consideras que obtuviste los conocimientos. En los siguientes bloques de conocimientos. Selecciona del 0-9. Valore como cero lo que no se aprendió y como 9 todo lo comprendido.						
Bloques de Conocimiento	[z]P	PB	O	DE	EL	II	RB

[z]Protocolo (P), Problema biológico (PB), Objetivos (O), Diseño experimental (DE), Equipo de laboratorio (EL), Informe de investigación (II), Referencias bibliográficas (RB), Metodología Científica II (MCII).

Aplicación

El instrumento diagnóstico y los cuestionarios de opinión, se aplicaron al final del semestre 2015-2 durante las últimas 2 h de su clase por un profesor diferente al responsable académico de cada grupo, quien explicó a los estudiantes el propósito de la actividad. Posteriormente a cada estudiante se le proporcionó lápiz, goma, cuadernillo de preguntas, cuestionarios de opinión y las hojas para respuestas. Los profesores comisionados para esta actividad recibieron una guía de instrucciones, con las recomendaciones para la lectura del cuadernillo de preguntas, y la forma de llenado de la hoja de respuestas.

Análisis de datos

Los datos se capturaron en un formato electrónico en Excel, diseñado para ello, organizado por bloques de conocimiento. El desempeño de los 12 grupos de estudiantes en cada bloque de conocimiento y su relación con la evaluación a profesores y autoevaluación se analizó con el coeficiente de correlación de Pearson y una prueba de hipótesis con $\alpha \leq 0.05$ con el paquete estadístico SAS® v. 9.0.

Resultados y discusión

Los datos obtenidos en el instrumento diagnóstico mostraron un coeficiente de variación aceptable (≤ 21.37%) para los bloques de conocimiento. (Tabla 4).

Tabla 4. Promedios obtenidos del InDi, EvPr y AuEv por los alumnos del módulo de Metodología Científica II de la Carrera de Biología en los 7 bloques de conocimiento.

BC	InDi[z] ±DE	CV (%)	EvPr ±DE	CV (%)	AuEv ±DE	CV (%)
P	6.87±0.64	9.27	8.90±0.80	8.94	8.48±0.50	5.89
PB	5.30±1.13	21.37	8.10±0.66	8.17	8.17±0.47	5.74
O	5.56±1.04	18.77	8.68±0.64	7.35	8.29±1.24	15.01
DE	6.85±0.53	7.71	8.53±0.65	7.63	7.95±1.20	15.03
EL	8.74±0.89	10.17	8.06±0.87	10.82	8.08±0.45	5.61
II	7.12±0.76	10.71	8.53±0.78	9.09	8.41±0.46	5.53
RB	8.05±0.56	6.90	8.08±0.86	10.70	7.99±0.52	6.46

[z]InDi: Instrumento diagnóstico, EvPr: Evaluación a profesores, AuEv: Autoevaluación del estudiante, DE: desviación estándar, CV: Coeficiente de variación .

Al analizar la correspondencia entre las calificaciones obtenidas por los estudiantes en el instrumento diagnóstico aplicado, se encontró un coeficiente de correlación que mostró asociaciones significativas (Tabla 5) entre la evaluación realizada a los profesores y la autoevaluación del estudiante. Lo que indica que la percepción sobre la adquisición y enseñanza recibida para los bloques de conocimiento: Protocolo, Objetivos, Problema biológico, Diseño experimental, Equipo de laboratorio, Informe de Investigación y Referencias bibliográficas, fue que los estudiantes aprendieron y los profesores les enseñaron. Sin embargo, se observó que las calificaciones del examen de conocimientos fueron menores a la percepción indicada en la autoevaluación y evaluación a profesores (Tabla 4), incluso las calificaciones para Problema biológico y Objetivos fueron menores a 6.0. Estos resultados indican una sobreevaluación de los estudiantes en su percepción de lo aprendido y enseñado por los profesores.

Lo anterior es un fenómeno recurrente en la autoevaluación, es decir el estudiante tiende a sobreevaluarse, al respecto algunos autores plantean la necesidad de un entrenamiento sobre la significancia del proceso evaluativo para eliminar las discrepancias entre los conocimientos, así como una retroalimentación de parte del profesor sobre criterios de evaluación, lo que puede generar una asociación objetiva entre la autoevaluación de los estudiantes y la evaluación a sus profesores (Thawabieh, 2017; Kilic, 2016).

Tabla 5. Valores significativos (α≤0.05) del coeficiente de correlación de Pearson para la evaluación y autoevaluación de los alumnos del módulo de Metodología Científica II de la carrera de Biología en los 7 bloques de Conocimiento.

BC		**P**	**PB**	**O**	**DE**	**EL**	**II**	**RB**
	Evaluación	EvPr[z]	EvPr	InDi	EvPr	EvPr	EvPr	EvPr
P	AuEv	0.87						
PB	AuEv		0.89					
	EvPr			0.68				
O	AuEv			0.67				
DE	AuEv				0.66			
EL	AuEv					0.75		
II	AuEv						0.92	
RB	AuEv							0.70

[z]EvPr: Evaluación a profesores, InDi: Instrumento diagnóstico, AuEv: Autoevaluación del estudiante.

Conclusiones

El estudio mostró una correlación entre la autoevaluación del alumno y la evaluación a su profesor; los estudiantes se sobreevaluan al igual que a sus profesores.

Los estudiantes aprobaron los bloques de conocimiento sobre un proyecto de investigación, con excepción de problema biológico y objetivos.

La calificación obtenida por los estudiantes en el instrumento sobre conocimientos, reveló un desacuerdo con la percepción de evaluación estudiante-docente.

Agradecimientos

Al programa de apoyo a Proyectos para la innovación y mejora de la Enseñanza PAPIME 205215, UNAM.

A los profesores y alumnos del módulo de Metodología Científica II.

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

M. en Comunicación Erick B. Suaste Molina, Facultad de Ciencias Políticas, UNAM.

Referencias

Chiang W-W. (2015). Ninth grade student? Self-assessment in science: A Rash analysis approach., *Procedia-Social and Behavioral Sciences*., 176:200-210.

Chirino, G. G., Urbieta U.B. R., Villanueva S. M. G., Martínez-García, M. (2016). Construcción y validación de ítems para evaluación diagnóstica de estudiantes de Metodología Científica II de la carrera de Biología, FESI, UNAM. *Revista Tendencias e Investigación en Química*., 2:64-74.

González (2001). La evaluación del aprendizaje: Tendencias y reflexión crítica., *Rev. Cub. Educ. Med Super.*, 15(1):85-96

Kilic Didem. (2016). An examination of using self-, peer-, and teacher-assessment in higer education: a case study in teacher education. *Higher Education Studies*, 6(1): 136-144.

Klenowski, V. (1995). Student self-evaluation processes in student-centred teaching and learn-ing contexts of Australia and England. Assess-ment in Education: Principles, Policy & Prac-tice., 2(2):145–154.

Lundquist M.L., Shogbon O.A., Momary M.K., Rogers K.H. (2013). A comparison of students' self-assessments with faculty evaluation of their communication skills. American *J. Pharmaceutical Education*., 77(4):1-6.

Martínez- García M., Álvarez-Rodríguez C., Fregoso-Padilla M. M. L., Molina- González M. G., Trujillo-Hernández A., Salazar- Rojas V. M. (2016). Diagnóstico del nivel de conocimientos de estudiantes que ingresan a Metodología Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, UNAM. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*., 2: 75 – 81.

Ministerio de Educación Nacional de Colombia. (s/a). Guía para orientar la auto-evaluación de los estudiantes. Desarrollando competencias. Proyectos colaborativos. Ministerio de Educación Colombia. Recuperado 20 mayo 2017 http://www.colombiaaprende.edu.co/html/productos/1685/articles-182607_recurso_2.pdf.

Shi J., Power J.M., Klymkowsky (2011). Reveling student think about experimental design and roles of control experiments, *Int. J. Scholarship of teaching and Learning*, 5(2):1-16.

Thawabieb M.A. (2017). Students evaluation of faculty. International Education Studies, 10(2):35-46.

Treagust D. F. (1988). Development and use of diagnostic tests to evaluate students' misconceptions in science. *International Journal of Science Education*., 10(2):159-169.

Trujillo-Hernández A., Álvarez-Rodríguez, C., Martínez-García, M., Molina-González M.G. Diseño y Validación de un Examen Diagnóstico para el Módulo de Metodología Científica II de la Carrera de Biología de la FES Iztacala. IV Congreso Internacional de Docencia en Química. Memorias de Congreso. 2013.15-21 pp. ISBN 978-607-28-002-2.

Via G.A., Izquierdo A.M. (2016). Aprendizaje por competencias (I.). Identificación de los perfiles de las competencias adquiridas. *Enseñanzas de las ciencias*., 34(3): 73-90.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Diseño y validez de una prueba objetiva para un módulo experimental de la carrera de Biología, FES Iztacala

Villanueva Santiago María Guadalupe[1], Martínez García Martha[2], Álvarez Rodríguez Carmen[3], Gutiérrez Herrera Salvador[4], Chirino Galindo Gladys[1]*

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Avenida de los Barrios Número 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado. México C. P. 54090, México.
[1]Módulo de Metodología Científica, Carrera de Biología
[2]Laboratorio de Bioquímica Molecular, UBIPRO, División de Investigación y Posgrado
[3]Laboratorio de Biología de la Reproducción, UMF, División de Investigación y Posgrado
[4]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Ing. Electrónica, Departamento de Electrónica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo 180.1 Col. Reynosa-Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México C. P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:
14/junio/2017

Aceptado:
18/agosto/2017

Palabras clave
Ítems, Prueba objetiva, Validez

Keywords
Items, Objective test, validity

RESUMEN

El proceso de evaluación universitaria implica: obtención de información, emisión de juicios y toma de decisiones para mejorar la educación. Las pruebas objetivas se utilizan para evaluar y registrar los aprendizajes cognitivos y habilidades de los estudiantes. El propósito del trabajo fue diseñar y validar una prueba objetiva en estudiantes de Biología de tercer semestre, de la FES Iztacala. Se construyeron y validaron (técnica, contenido y aplicación) 60 ítems de opción múltiple. El 8.33% representaron el nivel de reproducción; el 31.66% de conceptualización, el 36.66 % de aplicabilidad y el 23.33% de exploración. El 45% de los ítems tuvieron adecuada calidad técnica. La calificación promedio de la aplicación fue de 58%, con una consistencia interna de 0.73. El grado de dificultad fue regular, con un coeficiente de correlación biserial y puntual buenos, dando estabilidad y validez a la prueba objetiva para ser utilizada en el área.

ABSTRACT

The process of university evaluation implies: Information obtaining, judgement emission, and decision making in order to improve education. Objective test are employed to evaluate and to register cognitive learning and student skills. The purpose of this work was to make and validate an objective test in biology students of third semester, from FES Iztacala. Sixty items of multiple choice were constructed and validate (technic, content and application). Of the items, 8.33% were of reproductive level; 31.66% of conceptualization; 36.66% of applicability, and 23.33% of exploration. Forty five of the items have adequate technical quality. The average rating of the application was 58%, with an internal consistency of 0.73. The degree of difficulty was regular, with a good biserial and punctual correlation coefficient, giving stability and validity to the objective test to be used in the area.

Introducción

La evaluación de la educación superior se incorporó en México a final de los años setenta, se estableció, como una de las líneas prioritarias de acción (Da Rocha, 2008); en el caso de las ciencias experimentales como la Biología la evaluación a nivel superior ha sido un reto, debido a que los profesores tienen como propósito fomentar en los estudiantes no sólo el uso de conocimientos, sino también de habilidades y herramientas metodológicas para valorar el aprendizaje significativo (Reyes et al., 2014).

El proceso de evaluación académica implica la obtención de información, la emisión de juicios y la toma de decisiones para mejorar las fases y servicios de educación, este procedimiento se realiza de manera funcional, sistémica, continua, integradora, orientadora y cooperativa (Frola, 2011). Los tipos de evaluación se describen según su a) finalidad y función en: inicial, procesual y final, y b) por el momento de aplicación en diagnóstica, formativa y sumativa (Gómez, 2013).

Las técnicas de evaluación incluyen todos aquellos instrumentos, situaciones, recursos o procedimientos para obtener información adecuada de acuerdo a los objetivos y finalidades que se persigan. Los instrumentos técnicos se dividen en tres categorías: exámenes, trabajos y ejercicios (Samboy, 2009).

En la categoría de exámenes, las pruebas objetivas son muy utilizadas debido a la facilidad de corrección, comparadas con las pruebas tradicionales de respuesta abierta (Morales, 2006) y se definen como: demostraciones escritas formadas por una serie de planteamientos, donde el alumno selecciona una respuesta correcta y precisa entre una variedad de opciones (Salazar, 2011). Se ha comprobado que su aplicación a grandes grupos, es adecuada; y aunque su preparación es compleja, permite una "fácil" corrección, siendo una ventaja con respecto a otras pruebas (Morales, 2009). Estos exámenes, aplicados a partir de la taxonomía de D'hainaut, ofrecen un esquema de enseñanza para integrar los elementos que inciden en el aprendizaje y establecen la jerarquización de dominios cognitivos, basándose en el orden lógico, psicológico y pedagógico, donde se distinguen niveles de conocimiento dependiendo de la habilidad del alumno para pensar y saber utilizar el conocimiento (Tristán y Molgado, 2007).

Las pruebas objetivas deben asegurar información suficiente y representativa de la población, además de cualidades como la confiabilidad y validez, para ello el diseño es esencial (Reyes et al., 2014; Gómez, 2013). Su calidad técnica depende de la validez de contenido, de constructo, la ausencia de sesgo y el análisis de los ítems. Para describir sus características psicométricas se considera el nivel de dificultad, el poder de discriminación y el funcionamiento de los distractores (Backhoff et al., 2000).

Estudios similares acerca del diseño y validación de ítems para pruebas objetivas tienen la finalidad de evaluar el aprendizaje de los estudiantes, García et al. (2012), diseñaron y validaron un instrumento de evaluación para los alumnos de la Universidad de Córdoba, con el objeto de averiguar su fiabilidad y generalización. Por otro lado, Luna et al. (2012), realizaron un estudio acerca de la evaluación de la competencia docente con pruebas validadas en estudiantes universitarios de diferentes áreas y campus de la Universidad Autónoma de Baja California, y concluyeron que el instrumento es adecuado y recomendaron su uso en otras instituciones. Por otra parte, Trujillo et al. (2013) realizaron el primer estudio sobre diseño y validación de un examen diagnóstico para un módulo teórico-práctico de la carrera de Biología en la FES Iztacala, que contaba con 34 ítems aplicado a 346 estudiantes del ciclo escolar 2013-2, con el propósito de homogenizar la impartición de los contenidos de la materia. Finalmente, Chirino et al., (2016) elaboraron y validaron ítems para un instrumento diagnóstico del proceso de investigación científica experimental en alumnos de la carrera de biología de segundo semestre de la FES Iztacala.

La falta de instrumentos específicos en las universidades, y más aún, en los módulos experimentales con un gran número de estudiantes, requiere el diseño de instrumentos de evaluación que permitan retroalimentar el proceso de enseñanza-aprendizaje. Por ello, el objetivo de este trabajo es diseñar y validar una prueba objetiva para estudiantes de tercer semestre de la carrera de Biología, FES Iztacala, con el fin de valorar el aprendizaje de un módulo teórico-práctico, de tipo experimental (Metodología Científica III), e identificar aquellos conocimientos que hace falta concretar en el desarrollo de una investigación científica.

Metodología

En la carrera de biologia de la FES Iztacala se lleva a cabo un plan curricular semestral de tipo modular, que consta de 8 semestres. La matricula total anual es de aproximadamente 1500 estudiantes. El módulo de Metodologia Cientifica III (MC III) está ubicado en el tercer semestre de la carrera, comparte transversalmente el conocimiento de los módulos de Bioquímica y Biología celular, Biología del desarrollo y Genética. El número de

estudiantes en el módulo es de aproximadamente 350, con un promedio de 32 alumnos por grupo, distribuidos en 11 grupos. De esta población estudiantil el 80% acredita el curso. El porcentaje de acreditacion anual para los años 2015 y 2016 fue entre el 80 y el 90% .

Diseño y elaboración de los ítems

Para el diseño del instrumento de evaluación formativa, se analizó el programa curricular de Metodología Científica III, con la finalidad de precisar los conceptos y procedimientos que los alumnos deberían manejar, así como definir los bloques temáticos que los estudiantes deberían conocer al final del semestre. Se tomó en cuenta que el estudiante aplicará el método científico experimental, estructurará un protocolo de investigación, conociera el fundamento y manejo básico del equipo de laboratorio, realizará conversiones y cálculos para la preparación de soluciones y organizará un reporte de investigación científica. Finalmente, se seleccionó el instrumento de evaluación como una prueba objetiva.

En total se construyeron 75 ítems, de opción múltiple en forma de pregunta o afirmación, ya sea de tipo simple y multirreactivo; con un formato de cuestionamiento directo, falso-verdadero, y ordenamiento. Los ítems constaron de tres componentes: la instrucción, la base y las opciones de respuesta (Haladyna et al., 2002; Case y Swanson, 2005; Frola, 2008). También se determinó el perfil de referencia de los ítems y su estructura se definió a partir de la tabla de especificaciones (Tristán y Molgado, 2007), en esta última se muestra el número y contenido de cada uno de ellos, se incluyen las instrucciones y fechas de aplicación; considerando tres unidades temáticas (1. Protocolo de Investigación, 2. Trabajo Experimental, y 3. Análisis, discusión de resultados y elaboración del informe final); por último, se definió la taxonomía cognoscitiva de los objetivos propuesta por D'hainaut (1988), los cuales son: reproducción, conceptualización, aplicación y exploración. Un ejemplo del diseño y estructura de los ítems se muestra en la Tabla 1.

Validación de los ítems

Validez de contenido

La validez de contenido se realizó con una revisión basada en criterios definidos de manera colegiada y consensuada por 15 expertos, estos aprobaron la tabla de especificaciones y los ítems estructurados, se consideró si existía correspondencia, si tenían un lenguaje claro, preciso y comprensible para el nivel de los estudiantes y si pertenecían a los objetivos del programa. En la tabla de especificaciones se muestra el contenido del programa, cubierto con los 60 ítems de la prueba objetiva (reflejado en la Tabla 2).

Validación técnica

Para ajustar la estabilidad y consistencia de las variables, se realizó una validación técnica, comparando dos grupos de criterios, el primer grupo consistió en 14 juicios para el ítem, 10 para las opciones de respuesta y 3 para la respuesta correcta, según el Departamento de Evaluación Educativa, formulado en el año 2013 de la FES Iztacala; posteriormente, se utilizaron 10 juicios basados en Galofré y Wright, (2010); ambos se calificaron con el valor máximo de calidad de 5, como lo menciona Galofré y Wright, (2010) y Soler et al., (2013). Estos criterios se muestran en la Tabla 3 y 4.

Validación por estudio piloto

La aplicación del estudio piloto se realizó en el año 2017; a una población de 288 estudiantes que cursaban Metodología Científica III al inicio y final del semestre. El cuestionario se aplicó de forma directa y se consideró un tiempo máximo de dos horas para su resolución. La generación de las hojas de respuesta, el escaneado y el análisis de datos del estudio piloto se realizó con un Software especializado (Remark Office OMR), versión 2014.

También se determinaron los parámetros psicométricos como el índice de dificultad, el coeficiente de correlación biserial (r_b) (Aguilar y García, 2011), el parámetro de validez predictiva o coeficiente de correlación biserial puntual (r_{bp}) (Backhoff et al., 2000). Para discriminar las opciones de respuesta incorrectas, se justificó su plausibilidad valorando el nivel de correlación entre las variables, como fiabilidad o consistencia interna del examen con el α de Cronbach (Bojórquez et al., 2013)

Inclusión al banco de ítems

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

Resultados y discusión

Diseño del instrumento de Evaluación

Después de realizar la validación de los 75 ítems por contenido, técnica y por aplicación, se seleccionaron 60 de ellos de acuerdo a los atributos de validez. Para conocer el aprendizaje de cada contenido del programa, veinte del total de los ítems abarcaron temas de la unidad 1, veinte de la unidad 2 y veinte de la unidad 3, los cuales representaron el 33.3 % del total de los ítems. Considerando además el conocimiento acerca de 10 bloques temáticos: A-Planteamiento del problema, B-Objetivos, C-Hipótesis, D-Diseño experimental, E-Técnicas y equipo de laboratorio, F-Conversiones, G-Disoluciones, H-Análisis de resultados, I-Discusión y J-Referencias bibliográficas.

Un ejemplo de los ítems diseñados y estructurados de la prueba objetiva, basados en el contenido de las tres unidades del programa del módulo, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Ejemplo de ítems diseñados que conforman el instrumento de evaluación del Módulo de Metodología Científica III; considerando el contenido temático de la Unidad 1 (Protocolo de Investigación), Unidad 2 (Trabajo experimental), Unidad 3 (Análisis, discusión de resultados y elaboración del reporte final) del programa curricular.

Protocolo de Investigación	Diseño experimental	Resultados y reporte
En la siguiente pregunta de investigación señale la opción que corresponda a la variable independiente. ¿*Pseudomonas aeruginosa* sintetizará betaína deshidrogenasa cuando crece en estrés salino? a)síntesis de betaína deshidrogenasa b) crecimiento en estrés salino c) estrés salino d) *Pseudomonas aeruginosa*	Selecciona la opción que responda correctamente a la pregunta. ¿Qué cantidad se empleará de soluto para preparar 5 mL de ácido sulfúrico 0.6 N (Densidad = 1.84, Pureza= 98%, PM =98.06)? a) 133 µl b) 135 µl c) 245 µl d) 250 µl	Estadístico que se reporta para conocer la dispersión de un conjunto de datos respecto a su valor promedio. a) Desviación estándar. b) Mediana. c) Promedio. d) Varianza.
Elija el tipo de objetivo que corresponda a la siguiente afirmación. Señala cada una de las etapas que se debe cumplir para avanzar en la investigación y lo que se pretende lograr. a) Metodológico b) General c) Exploratorio d) Particular	Selecciona la opción que complete correctamente el enunciado. Solución de concentración conocida que sirve como referencia en una curva de calibración: a) stock b) en partes por millón c) Patrón d) de trabajo	Con base a la siguiente referencia, indique la cita que debe estar en el texto de un artículo de investigación Arias, I., Lemus, I. 1984. Interaction of light, temperatura and plant hormous in the germination of seeds of Melocactus cesius. Acta Científica Venezolana. 35:151-155. a) Arias, I., Lemus, I. 1984 b) Arias, et al., 1984 c) Arias y Lemus, 1984 d) Arias, I., et al., 1984

Los niveles taxonómicos según de D'hainaut (1988) que se consideraron para la formulación de los ítems, fueron desde reproducción hasta exploración. El 8.33% de los ítems presentaron el nivel de reproducción, donde se repite exactamente lo aprendido; el 31.66% de conceptualización, donde se identifican objetos o conceptos con relación a una clase o una noción; el 36.66 % de aplicación, utilizando, casos particulares, reglas, principios, formulas o procedimientos aprendidos en el mismo momento o con anterioridad; y el 23.33% de exploración, donde se extrae de una situación determinada un producto, respondiendo a determinadas situaciones y descubrirlo por inferencia (Figura 1).

En este instrumento, el mayor porcentaje (60%) corresponden al nivel de aplicación y exploración, ya que durante el tercer semestre en el módulo se pretende estimular los procesos de análisis, inferencia y síntesis que conducen a relacionar conocimiento disperso con problemas o situaciones concretas que pueden ser comprendidas o explicadas por la integración, así, más valioso que el conocimiento mismo, es el dominio de los procesos cognitivos y técnicas para adquirirlo (Lermanda 2007). Estos niveles taxonómicos suponen que este tipo de preguntas promueve un proceso intelectual superior a la memoria o recuerdo (Soler et al., 2013). La respuesta requiere razonamiento, interpretación y relación de datos, así como llegar a conclusiones y toma de decisiones, características importantes para el biólogo en formación.

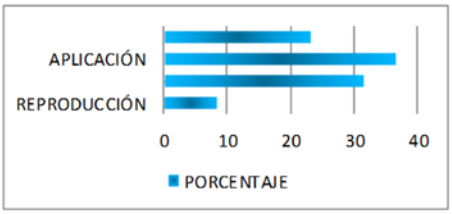


Figura 1. Diagrama de los niveles taxonómicos de los ítems empleados en la prueba objetiva.

En la tabla de especificaciones (Tabla 2) se muestra el contenido temático de los ítems por unidad, el resultado de aprendizaje, el nivel cognoscitivo, número de ítem y su porcentaje con respecto a los bloques temáticos.

El porcentaje de los ítems de la unidad 1 según el nivel cognoscitivo fue de: 10% de reproducción, 30%, conceptualización, aplicación y exploración; respectivamente, esta unidad corresponde al desarrollo del protocolo de investigación, donde los estudiantes tienen que desarrollar su escrito basado a un problema biológico relacionado con bioquímica, biología celular, genética o biología del desarrollo. Para la unidad dos, el 5% de los ítems fueron de reproducción, el 35% de conceptualización y el 60% de aplicación, ya que esta unidad se enfoca en la fase de desarrollo del experimento; en la unidad tres el 10% de los ítems fueron de reproducción, 30% de conceptualización, 20% de aplicación y 40% de exploración; buscando con ello el análisis y discusión de resultados.

Tabla 2. Tabla de especificaciones de la prueba objetiva por unidad. Cada X representa un ítem en la prueba objetiva.

Contenido	Resultado de aprendizaje	Procesos cognitivos				Número de reactivos Porcentaje
		Reproducción	Conceptualización	Aplicación	Exploración	
Unidad I Protocolo de investigación	Que el estudiante sea capaz de:					
Tema 1 Planteamiento del problema	Distinguir elementos que componen las preguntas de investigación y el planteamiento del problema.		XXX			3 (5)
	Señalar los experimentos y las preguntas de investigación que se realizarían a partir de un texto científico.				XXXX	4 (6.6)
Tema 2 Objetivos	Identificar el objetivo general y particular a partir de un texto científico. Indicar y describir los elementos y los tipos de objetivos.	XX	X	XXX		6 (10)
Tema 3 Hipótesis	Construir una hipótesis a partir de un texto.		XX		XX	4 (6.6)
Tema 4 Diseño experimental	Examinar y distinguir a partir de un texto, el diseño, los factores del diseño y las variables de un experimento			XXX		3 (5)
Unidad 2 Trabajo experimental	Que el estudiante sea capaz de:					
Tema 1 Técnicas y equipo de laboratorio	Discriminar las características de técnicas como arrastre de vapor, Centrífuga, electroforesis, Kirbi-Bauer, Mc Farland, Bradfor, Rotavapor y Newbauer.	X	XXXX	XXX		8 (13.33)
Tema 2 Soluciones	Inferir que es una solución Stock, de trabajo, normal, disolución.		XXX	X		4 (6.6)
Tema 3 Conversiones	Resolver problemas de disoluciones morales, porcentuales, normales y de curva patrón.			XXXXX		5 (8.33)
	Calcular conversiones de volumen, peso, longitud, y que emplee equivalencias en notación científica y ppm.			XXX		3 (5)
Unidad 3 Análisis, discusión de resultados y elaboración del informe final	Que el estudiante sea capaz de:					
Tema 1 Organización y análisis estadístico de resultados	Definir los conceptos de varianza y desviación estándar. Indicar los elementos de una prueba paramétrica, LSD y T de student. Distinguir entre distintos tipos de ANOVA.	X	XXX		X	5 (8.33)
Tema 2 Resultados y Discusión	Seleccionar, aplicar y comprender los pasos para hacer una discusión.		XX	XX	XXXXX	9 (15)
Tema 3 Fuentes bibliográficas	Listar, identificar, relacionar y diferenciar elementos de citas, referencias y bibliografía.	X	X	XXX	X	6 (10)

Las preguntas de la unidad 1 se enfocaron en su mayoría a los objetivos; estos poseen gran importancia, porque una errónea enunciación conduce al fracaso en la investigación. Según Grau et al. (1999) y Sierra (2001), los objetivos de una investigación son la guía del estudio, el propósito, el resultado a alcanzar, el para qué de su desarrollo; qué presupone el objeto transformado, como resultado del conocimiento del objeto de estudio en el proceso de investigación científica, y expresan de manera sintética lo que se pretende con la investigación y guardan relación directa con las actividades a desarrollar.

En la unidad 2 los ítems se enfocaron al conocimiento de técnicas y manejo de equipo de laboratorio; las técnicas que se utilicen para el desarrollo de la investigación dependen de las metas planteadas, el estudiante debe de conocer perfectamente el fundamento teórico para posteriormente entender el porqué de los datos. Es primordial que se conozca el funcionamiento del equipo de laboratorio y más aún, del equipo específico, pues errores en la dinámica de su uso conlleva a la pérdida de recursos y posteriormente a un mal desempeño de la investigación. El objetivo fundamental del trabajo práctico es fomentar la enseñanza activa, participativa e individualizada, permiten la concepción de los experimentos y racionalizan la acción, donde se impulse el método científico y el espíritu crítico. De este modo, se favorece que el alumno: desarrolle habilidades, aprenda técnicas elementales y se familiarice con el manejo de instrumentos y aparatos (Castelán, 2011; Séré, 2002). Con la prueba objetiva trató de encontrar si los estudiantes conocían técnicas cuantitativas para medir concentración de azúcares, proteínas; técnicas para extracción de aceites esenciales, manejo de equipo de laboratorio como centrifuga, espectrofotómetro, electroforesis, por mencionar algunos. Así, en el campo profesional, es bien reconocido y una exigencia en los biólogos el fundamento y aplicación de las técnicas, además de sus habilidades y destrezas en el manejo de equipo de laboratorio (Coquidé-Cantor y Desbeaux-Salviat, 2001).

En la última unidad, el 40% corresponde a la taxonomía de exploración (análoga al análisis en la taxonomía de Bloom) enfocado al análisis y discusión de resultados, por ser una parte fundamental en el reporte de investigación experimental, ya que, sin ella, no habría conclusiones ni un aporte sustancial al avance de la ciencia. Schoenbach y Wayne (2000) mencionan que, los datos en sí mismos tienen limitada importancia, es necesario "hacerlos hablar", esto es, en esencia, el análisis e interpretación de los resultados, donde se relacionen con los objetivos y el problema de estudio. Por lo cual esta interpretación, implica en los estudiantes representar y explicar las tendencias, pautas y relaciones biológicas de un conjunto de datos, obtenidos a partir de las variables de respuesta cuidadosamente seleccionadas, contrastar hipótesis, comparar los datos con las investigaciones actuales, formular y obtener conclusiones, y por último fomentar la investigación critica de la ciencia.

Validación de los ítems

Validez técnica

Los criterios de Galofré y Wright, (2010) para la validación técnica de la prueba, se utilizaron debido a que el conocimiento del módulo de Metodología Científica, pertenece al área de las ciencias biológicas de tipo experimental, además de que está fundamentado en Josefowicz (2002) y en el National Board of Medical Examiners (NBME), este último, muy utilizado por docentes y educadores en ciencias de la salud por su transparencia, objetividad, claridad y adaptabilidad a las condiciones del proceso de enseñanza-aprendizaje en Latinoamérica. En la Tabla 3 se muestran los 10 criterios técnicos de acuerdo a Galofré y Wright, (2010); mientras que los 27 criterios utilizados institucionalmente en la FES Iztacala se exponen en la Tabla 4.

Tabla 3. Criterios técnicos (basado en Galofré y Wright, 2010) de los ítems del instrumento de evaluación para alumnos de Metodología Científica III de la Carrera de Biología.

Ítem
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 ningunas y todas las anteriores.
Opciones ordenadas.
Opciones homogéneas.
Nivel taxonómico de aplicación de conocimiento o superior.

A partir de estos criterios de validación el índice de calidad propuestos por Galofré y Wright, (2010), mostró un valor promedio de 4.21, el cual indica que en general son preguntas con o sin viñeta con un defecto de construcción. El 43.33% de los ítems, tuvieron muy buena calidad técnica (4.69); el 25% son ítems aceptables que podrían ser mejorados (4.09) y el 31.66% mostró que son ítems con o sin viñetas y con un defecto de construcción (3.65) (Fig. 2). El defecto que presentaron los enunciados fue una estructura incompleta y una diferencia en la extensión de las opciones de respuesta.

Tabla 4. Criterios técnicos de los Ítems del instrumento diagnóstico para alumnos de Metodología Científica III de la Carrera de Biología (basado en los criterios del Departamento de Evaluación Educativa, FES Iztacala).

Ítem
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
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
Sólo es una. Carecen de indicios que permiten inferirla. Es independiente de las respuestas a otros reactivos.

Galofré y Wright (2010) al aplicar el Índice de Calidad a distintas investigaciones, de ciencias básicas y clínicas del continente americano, encontraron que su valor oscilaba entre 1.6 y 4.6.; por tanto, el valor promedio del instrumento diseñado en este estudio se encuentra en el rango y es válida.

En cuanto al índice de calidad según Soler et al. (2013), el valor promedio fue de 4.44, ya que se consideró a los ítems como preguntas sin viñeta y sin defectos de construcción. El 45% de ellos, se catalogan con viñetas y sin defectos de construcción; el 43.33%, son ítems sin viñetas y sin defectos de construcción; finalmente el 11.66% son reactivos con o sin viñeta y con un defecto de construcción (Fig. 2). Los defectos más frecuentes fueron que los ítems no estaban escritos en un lenguaje simple, que las opciones de respuesta no fueron breves y se repetía el artículo al inicio de la oración.

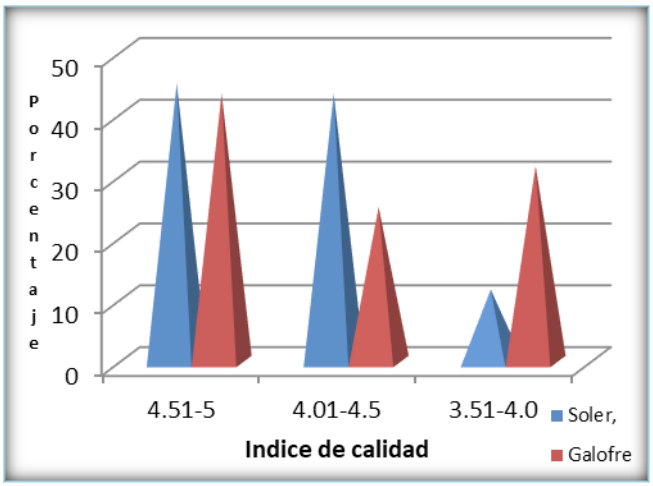


Figura 2. Índice de calidad de los ítems según criterios de Soler et al., 2013 y Galofré y Wright, 2010.

El uso de dos criterios para la validación técnica del instrumento se llevó a cabo, porque en conjunto permite mayor rigidez al evaluar los casos clínicos, procedimentales y problemas que se abarcan en un estudio experimental, por ello, es necesario diseñar un índice de validación técnica con base en las consideraciones de Galofré y Soler.

Con los resultados expuestos de validez técnica, se propone el diseño de un índice mixto de validación técnica con base en las consideraciones de Galofré, donde la principal diferencia sea la evaluación del área experimental, el cuestionamiento principal para la validez sea la inclusión de un problema biológico, clínico o procedimental.

Validez por aplicación

La población de estudiantes a los que se les aplicó la prueba objetiva corresponde aproximadamente al 63% del ingreso promedio de la carrera de Biología.

La calificación promedio de la prueba piloto inicial fue de 52.33, los valores extremos alto y bajo por estudiante fueron 78.33 y 21.67 (DE ± 5.71) respectivamente, el índice de confiabilidad de Cronbach fue de 0.65, lo que le proporciona al instrumento un valor de consistencia regular. La calificación promedio de la prueba final fue de 58.01, los valores extremos alto y bajo por estudiante fueron 85 y 25 (DE ± 6.39) respectivamente, el índice de confiabilidad de Cronbach fue de 0.73, ubicándolo en un valor de consistencia buena. El tiempo promedio para resolver el examen, inicial y final fue de 1:25 minutos.

El grado de dificultad de los ítems (0.57) lo sitúa en una prueba de tipo regular. En la Fig. 3 se muestran el porcentaje de los ítems con respecto a la categorizaron de muy difícil, difícil, regular, fácil y muy fácil.

Basado en este contexto, los resultados de la prueba inicial mostraron que el 11.66% de los ítems se categorizaron como muy difíciles, el 23.33% difíciles, el 23.33% regulares, el 25% como fáciles y el 15% como muy fáciles. En la prueba final los ítems categorizados como muy difíciles, difíciles y fáciles presentaron porcentajes menores a la prueba inicial, los ítems de tipo regular (31.66%) y muy fáciles (25%) aumentaron su porcentaje (Figura 3). Los estudiantes después de concretar y asimilar los conocimientos lograron apropiarse del aprendizaje y disminuyeron en la prueba final los ítems que al inicio fueron muy difíciles y difíciles.

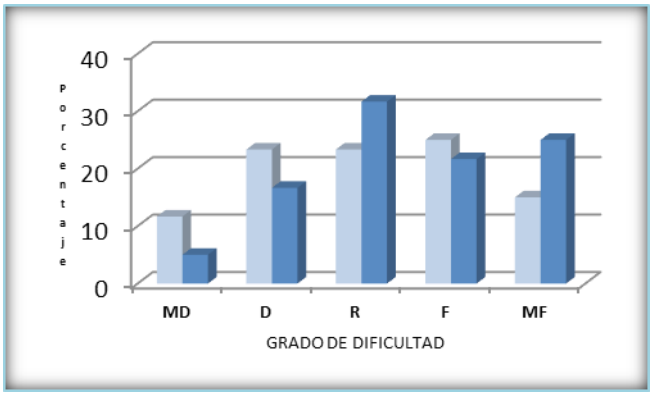


Figura 3. Grado de dificultad de los ítems aplicado en la prueba objetiva inicial y final. Muy difícil (MD), Difícil (D), Regular (R), Fácil (F) y Muy fácil (MF).

El valor promedio del r_b fue de 0.4975, 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 (r_{bp}) se encontró un valor promedio de 0.55; según Luna et al. (2012), 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 8.33% de los ítems (nivel reproducción) tuvieron un índice de dificultad fácil (0.71) y un r_{bp} de 0.43, los que corresponden al nivel de conceptualización (31.66%) resultaron fáciles (0.64) con un r_{bp} de 0.52; el 36.66 % de los ítems que abarcaron el nivel de aplicación fueron regulares (0.47): y un r_{bp} de 0.6, los ítems que corresponden al nivel de exploración con un 23.33% resultaron regulares (0.4963) con un r_{bp} de 0.65 (Tabla 5). En los 4 niveles taxonómicos, los resultados muestran precisamente la discriminación de los ítems para distinguir entre individuos con diferente situación en las respuestas y puntuaciones de la prueba objetiva, ya que discrimina a cada uno de los estudiantes al ítem y su relación con las puntuaciones globales del instrumento (Luna et al., 2012).

Tabla 5. Valores promedio (Porcentaje, Índice de dificultad y Coeficiente de correlación biserial) por bloque taxonómico, datos de la prueba objetiva.

Cognoscitivo	de examen	Dificultad	Biserial
Reproducción	8.33	0.71 (fácil)	0.43 (adecuado)
Conceptualización	31.66	0.64 (fácil)	0.52 (adecuado)
Aplicación	36.66	0.47 (regular)	0.6 (adecuado)
Exploración	23.33	0.49 (regular)	0.65 (adecuado)

La evaluación educativa en México hacía el siglo XXI avanzó con la creación del Instituto Nacional para la Evaluación de la Educación (INEE) y con el desarrollo de nuevas iniciativas de la Secretaría de Educación Pública (SEP), en particular las pruebas censales denominadas Exámenes Nacionales del Logro Académico en Centros Escolares (ENLACE) a nivel de educación básica (Martínez, 2008). Sin embargo, la evaluación en el aula con fines de mejora continua educativa a nivel superior se ha quedado rezagada, sobre todo en carreras del área científica experimental. Este tipo de evaluación debe ser continua, flexible, integral, sistemática y criterial (Villalobos, 2009). Además, es útil porque realiza una valoración durante el proceso de enseñanza aprendizaje que lleva a la reflexión a docentes y estudiantes en su actuación en el aula, para conceder avances en el nivel de conocimientos, destrezas y habilidades en cada ciclo escolar.

Considerando esto, se conoce que los docentes en general, no poseen herramientas de constructo idóneas para la construcción de preguntas objetivas; pues su elaboración como ya se vio, es difícil, por la correcta formulación de las preguntas y de las opciones de respuesta (Salazar, 2011); regularmente la mayoría de los ítems formulados en las pruebas son descontextualizadas y se basan en la memoria por su fácil redacción (Morales, 2006), se debe tomar en cuenta entonces, que sin validez no será correcta su utilización.

Así, las pruebas de tipo formativa tienen como finalidad analizar el desarrollo del proceso de enseñanza-aprendizaje, informan al estudiante sobre el progreso alcanzado en su formación, localizan las deficiencias observadas durante el desarrollo de una actividad de aprendizaje, valoran las conductas progresivas para descubrir cómo alcanzan la capacidad. Por su parte, la sumativa determina el aprendizaje adquirido, al final del proceso valora las capacidades logradas y los contenidos sobre los que se ha trabajado a lo largo del módulo y determina el nivel de logro alcanzado (Sans, 2008; Díaz y Barriga, 2002). Con la aplicación de esta prueba objetiva los estudiantes de tercer semestre de la carrera de Biología conocieron el desarrollo de aprendizaje al inicio y final de un periodo, señalando deficiencias y conocimientos no concretados en cada tema del programa de Metodología Científica III, con la mira de poner en práctica otras estrategias de aprendizaje y modificar su conducta durante su crecimiento profesional.

Las pruebas objetivas diseñadas y validadas, tienen la ventaja de contar con reactivos múltiples que pueden ser analizadas, como los exámenes planteados por instituciones dedicadas a la evaluación de los programas educativos en los diferentes niveles, a través de softwares para obtener resultados rápidos y precisos, para darlos a conocer a los estudiantes y al grupo de docentes de la academia. Para los actores involucrados en el proceso de enseñanza-aprendizaje, es muy útil conocer durante el proceso si se están logrando los objetivos planteados, así como los aspectos que debería mejorar para alcanzarlos con mayor facilidad (Luna, 2009).

En el docente, la retroalimentación de la evaluación permite regular el proceso de enseñanza-aprendizaje, de acuerdo a la forma de asimilar de los estudiantes. Además, puede ser utilizada como un elemento de autorregulación del proceso de construcción de significados por los alumnos; pero abordar el aprendizaje implica que ellos estén enfocados en el significado de lo que aprenden, ya que tienen que relacionar los conocimientos de los que se van apropiando con los previos e integrar la teoría con la práctica. Los estudiantes que llevan a cabo este proceso son los que tienen mayor probabilidad de obtener mejores resultados académicos (González et al., 2012; Pons y Serrano, 2012). La evaluación deberá hacerse desde el inicio del ciclo escolar y en varios momentos del mismo, de forma permanente y si es de forma adecuada, permitirá al estudiante un papel activo y protagónico (Martínez, 2009).

Conclusiones

El diseño del instrumento de evaluación constó de 60 ítems, formulados a partir del programa del módulo de MC III, de la carrera de Biología, FES Iztacala. Estableciendo la validación por contenido, técnica y aplicación de los ítems.

El porcentaje mayor de los ítems correspondió al nivel de aplicación y análisis lo que indica que el instrumento es apropiado para evaluar en los universitarios las habilidades, destrezas y el nivel cognitivo sobre el proceso de investigación biológica experimental del área de Bioquímica y Biología celular.

La prueba objetiva apoyó, por un lado, a los estudiantes en la identificación de sus fortalezas y debilidades en el proceso de aprendizaje; por el otro, al docente modificando sus estrategias de enseñanza y evaluación.

Agradecimientos

Al programa PAPIME clave PE-205215, por el financiamiento otorgado.

A los Profesores del Módulo de Metodología Científica III, por las facilidades para la aplicación del instrumento de evaluación

Referencias

Aguilar G. D., García P. I. (2011). Metodología de análisis del examen de diagnóstico académico (EDA). CCH, UNAM, p.6-8.

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

Bojórquez M.J.A., López A.L., Hernández F.M.E., Jiménez L.E. (2013). Utilización del alfa de Cronbach para validar la confiabilidad de un instrumento de medición de satisfacción del estudiante en el uso del software Minitab. 11th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. 14-16 de agosto, Cancún, Mex.

Case S. M., Swanson D. B. (2005). Como elaborar preguntas para evaluaciones escritas en el área de ciencias básicas y clínicas. 3a Ed. National Board of Medical Examiners (NBME), p.182.

Castelán S. L. A. (2011). Propuesta de actividades experimentales como estrategia didáctica en la enseñanza del tema "Respiración Celular" del bachillerato universitario. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.

Chirino G. G., Urbieta U. B. R., Villanueva S. M. G., Martínez G. M. (2016). Construcción y validación de ítems para evaluación diagnóstica de estudiantes de Metodología Científica II de la carrera de Biología, FESI, UNAM. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.,* 2: (30-39).

Coquidé-Cantor M., Desbeaux-Salviat B. (2001). Chimie et biologie: figures de rencontré to cross chemistry and biology. *Didaskalia*., 18: 121-146.

Da Rocha S. M. A. (2008). Políticas públicas para la educación superior: La implementación de la evaluación en Brasil y México. *Perfiles Educativos*., XXX: 7-37.

Departamento de Evaluación Educativa. (2013). Criterios de Validación Técnica de ítems. FES Iztacala, UNAM.

Díaz B. F., Hernández R. G. (2002). Estrategias Docentes para un Aprendizaje Significativo: una interpretación constructivista. 2ª Ed. McGraw Hill, p. 396-414.

D'Hainaut L. (1988), Los sistemas educativos: Análisis y regulación. 1ª Ed. Narcea, pp. 128.

Frola R. P. (2008). Competencias docentes para la evaluación. Diseño de reactivos para evaluar el aprendizaje. 1ª Ed. Trillas, p. 22, 30-31,46-47.

Frola P., Velásquez J. (2011) Competencias docentes para la evaluación cualitativa del aprendizaje. 1ª Ed. Frovel, p. 8-10.

Galofré T. A., Wright N. A. (2010). Índice de calidad para evaluar preguntas de opción múltiple. *Rev. Educ. Cienc. Salud.*, 7: 141-145.

García C. M. M., González L. I., Mérida S. R. (2012). Validación del cuestionario de evaluación ACOES. Análisis del trabajo cooperativo en educación superior. *Revista de Investigación Educativa.*, 30: 87-109.

Gargallo B., Suárez-Rodríguez J. M., Pérez-Pérez 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: 1-31.

Grau A. R., Correa V. C., Rojas B. R. (1999) Metodología de la Investigación. 2ª Ed. Corporación Universitaria de Ibague, pp. 131.

Gómez, B. E. (2013) Evaluación del aprendizaje por Competencias. Diseño de reactivos. Antología. Recuperado el 3 de mayo de 2017 de https://edgargomezbonilla.files.wordpress.com/2013/06/antologc3ada-evaluacic3b3n-del-aprendizaje-por-competencias-disec3b1o-de-reactivos.pdf

González C., López L., Montenegro H. (2012) Análisis de confiabilidad y de validez del instrumento Course Experience Questionnaire (CEQ). *Educación y Educadores*, 15: 63-78.

Haladyna T., Downing S., Rodríguez M. (2002). A Review of Multiple-Choice Item-Writing Guidelines for Classroom Assessment. *Applied Measurement in Education.*, 15: 309-334.

Josefowicz R., Koeppen B., Case S., Galbraith R., Swanson D., Glew R. (2002). The quality of In-house medical school examinations. *Academic Medicine*, 77: 156-161.

Lermanda S. C. (2007). Aprendizaje basado en problemas (ABP): una experiencia pedagógica en medicina. *REXE. Revista de Estudios y Experiencias en Educación.,* 11: 127-143.

Luna E., Calderón N., Caso J., Cordero G. (2012). Diseño, desarrollo y validación de un cuestionario de evaluación de la competencia docente por los estudiantes. *Revista de evaluación educativa*, 1: 1-22.

Martínez R. F. (2008). Las evaluaciones educativas en América Latina (Serie: Cuadernos de Investigación, No. 32). México: Instituto Nacional para la Evaluación de la Educación. Recuperado el 3 de mayo de 2017 de http://publicaciones.inee.edu.mx/buscadorPub/P1/C/140/P1C140.pdf

Martínez R. F. (2009). Evaluación formativa en aula y evaluación a gran escala: hacia un sistema más equilibrado. *REDIE. Revista Electrónica de Investigación Educativa*, 11: 1-18.

Morales P. (2006). Las pruebas objetivas: normas, modalidades y cuestiones discutidas. Universidad Pontificia Comillas. Recuperado el 3 de mayo del 2017, de http://www.salgadoanoni.cl/wordpressjs/wp-content/uploads/2015/09/Univ.-Comillas_Pruebas-objetivas.pdf

Morales P. (2009). Análisis de ítems en las pruebas objetivas. Universidad Pontificia Comillas. Recuperado el 3 de mayo del 2017, de https://www.google.com.mx/search?q=An%C3%A1lisis+de+%C3%ADtems+en+las+pruebas+objetivas.+Universidad+Pontificia+Comillas.+&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b-ab&gfe_rd=cr&ei=L8OXWab5FMGeXqDqnng

Pons R., Serrano J. (2012). Hacia una evaluación constructivista de los aprendizajes escolares. *Revista de evaluación educativa*, 1: 2-29.

Reyes L. S. P., Zúñiga B. A., Llarena, T. R. (2014) Procesos cognitivos y científicos: Un modelo de evaluación para las Ciencias Experimentales. Centro Nacional de Evaluación para la Educación Superior, A.C. (CENEVAL), p. 7-8.

Salazar C. (2011). Informe sobre pruebas objetivas. Universidad Católica Andrés Bello. Recuperado el 3 de mayo del 2017, de https://es.scribd.com/document/128419695/Pruebas-objetivas

Samboy C. L. O. (2009) Técnicas e instrumentos para evaluar los aprendizajes. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. https://www.uaeh.edu.mx/docencia/VI_Lectura/MGIEV/documentos/LECT94.pdf

Sans Martín A. (2008). La evaluación de los aprendizajes: construcción de instrumentos. Cuadernos de Docencia Universitaria. 1ª Ed. Octaedro, p. 29-32.

Schoenbach V. J., Wayne D. R. (2000). Understanding the Fundamentals of Epidemiology an evolving text. Recuperado el 5 de mayo de 2017 de https://www.google.com.mx/search?q=Understanding+the+Fundamentals+of+Epidemiology+an+evolving+text&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b&gfe_rd=cr&ei=qMOXWYv3D8GeXqDqnng

Séré M. G. (2002). La enseñanza en el laboratorio. ¿Qué podemos aprender en términos de conocimiento práctico y de actitudes hacia la ciencia? *Enseñanza de las ciencias*, 20: 357-368.

Sierra L. V. M., Álvarez D. Z. C. M. (2001). Metodología de la Investigación Científica. 3ª Ed. Academia, p.19.

Soler F. R., Méndez D. C., Rodríguez G. E. (2013). Formación continuada. Cómo redactar preguntas con opciones de respuesta múltiple. *Radiología*., 55: 28-36.

Tristán L. A., Molgado R. D. (2007). Tablas de Validez de Contenido (TVC). Instituto de Evaluación e Ingeniería Avanzada. San Luis Potosí, México. Recuperado el 24 de abril del 2016, de http://www.itsescarcega.edu.mx/documentos/desacad/Curso%20Taller/TABLAS~1.PDF

Trujillo-Hernández A., Álvarez-Rodríguez C., Martínez-García M., Molina-González M. G. (2013). Diseño y validación de un examen diagnóstico para el módulo de metodología científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, FES Iztacala, UNAM Memorias del IV Congreso Internacional de Docencia e investigación en Química. UAM Azcapotzalco. 25 al 27 de septiembre de 2013. ISBN 978-607-28-0021-2.

Villalobos G. F. (2009). Guía de Evaluación para la educación Técnico productiva. 1ª Ed. p. 10-13. Recuperado el 23 de mayo de 2017 de www.minedu.gob.pe/minedu/archivos/a/002/06-bibliografia-para-etp/4-gevetp.pdf.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Percepción de estudiantes de Biología de la FES Iztacala con respecto a sus calificaciones: confiabilidad y validez del instrumento

Chirino Galindo Gladys[1], Gaona Uribe Jessica Guadalupe[1], Urbieta Ubilla Beatriz Rosalia[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, Tlalnepantla, Estado de México, C. P. 54090, Estado de México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Área de Laboratorio de Investigación Científica II, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Avenida de los Barrios Número 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C. P. 54090. Estado de México.

*Autor para correspondencia: martin_palomar2004@yahoo.com.mx

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
14/agosto/2017

Palabras clave
Validez, percepción, calificaciones

Keywords
Validity, perception, qualification

RESUMEN

Los alumnos universitarios frecuentemente tienen la percepción de que es más importante la calificación que el aprendizaje, por varias razones. Para tratar de explorar la percepción de los estudiantes de biología de la FESI con respecto a sus calificaciones, se diseñó un instrumento, que se validó por contenido, criterio, aplicación y constructo. Se obtuvo un instrumento con 26 reactivos agrupados en cinco factores, con una confiabilidad de 0.864, una concordancia Kappa de Fleiss de 0.72, un KMO de 0.885 y una varianza explicada de 59.23%. Las propiedades del instrumento para medir la percepción son adecuadas; en cuanto a los alumnos, la mayoría perciben como importantes las calificaciones, así como un método para promover el aprendizaje y las competencias. Además, a la mayoría de los alumnos les importa más el aprendizaje, la creatividad y el sentido crítico, y desean obtener altas calificaciones sin comprometer sus valores éticos.

ABSTRACT

University students often have the perception that school grades are more important that learning, this due to several reasons. In order to explore the perception about school grades in students of biology of the FESI, an instrument was designed, that was validated for content, criteria, applicability and construct. An instrument was obtained, with 26 items, that were grouped in five factors, with a reliability of 0.864, a Fleiss´ Kappa concordance of 0.72, a KMO of 0.885 and a explained variance of 59.23%. The properties of the instrument for the measuring of perception are accurate; and with respect to the students, most of them perceive school grades as important, as well as a method for promote learning and competences. Also, most of the students are more interested in learning, creativity and critical sense, and they want to get high grades without compromising their ethical values.

Introducción

En general, los estudiantes ingresan a la Universidad con grandes expectativas de movilidad social, pero una vez en el nivel universitario, no buscan la profundidad en sus niveles de conciencia a través del conocimiento (Castrejón, 1990); en lugar de esto, compiten por calificaciones, por plazas en cursos o por admisión en programas de intercambio (Harackiewicz et al., 1998), de manera que un mejor rendimiento estudiantil se asocia principalmente a las calificaciones, las que representan el indicador más empleado (Anaya, 1999; Mathiasen, 1984; Tejedor y García-Valcárcel, 2007).

Cuando se emite una calificación, ésta constituye un multiplicador y reforzador del éxito o fracaso escolar (López, 2005). La asignación de calificaciones en la escuela es una herencia del siglo XIX a la pedagogía, que no está ligada al aprendizaje; por el contrario, está más cercana al poder y al control (Díaz, 1994). Calificar consiste en asignar un número a las actividades del proceso educativo, lo que se traduce en una expresión cuantitativa de resultados de una medición o apreciación; a menudo esta asignación de calificaciones no cuenta con criterios de calidad académica que sean claros, pertinentes y rigurosos (Aguilar et al., 2009); no sólo se trata de reducir la evaluación a la sumatoria de notas y calificaciones que dejan poco margen a la reconstrucción de conocimientos, a la autoevaluación y al fomento de la autonomía por parte del alumnado. Por lo mismo, las calificaciones como medida de rendimiento y evaluación han sido objeto de diversas críticas. En primer lugar, las calificaciones no implican necesariamente calidad ni profundidad de los conocimientos adquiridos, pues tanto un aprendizaje significativo como uno memorístico pueden conducir a calificaciones elevadas (Rodríguez y Ruiz, 2011).

Por otro lado, se define a la percepción como el proceso cognitivo de la conciencia que consiste en el reconocimiento, interpretación y significación para la elaboración de juicios y opiniones en torno a las sensaciones obtenidas del ambiente físico y social, en el que intervienen otros procesos psíquicos entre los que se encuentran el aprendizaje, la memoria y la simbolización (Vargas, 1994).

Todo este acervo incide sobre la forma de entender y llevar a la práctica la actividad de evaluar con la de calificar (Gil-Flores y Padilla, 2009). Además, determinó al profesor y al alumno a la ejecución de juicios de valor; por lo que conceptualizar la percepción sobre calificaciones no es fácil, precisamente porque está implicada a la emisión de dichos juicios (Alegre, 2006). Tampoco podemos dar por hecho que al calificar, confluyen multitud de sensaciones y valoraciones de los estudiantes sobre las que no siempre se ha puesto la suficiente atención (Ricoy y Fernández-Rodríguez, 2013). Por ello, pensamos que el acercamiento a la realidad de los participantes, nos permite un acercamiento con sus pensamientos y juicios que resulta de utilidad para tener conciencia de la problemática que es el poner una calificación.

El interés por la percepción que tienen los universitarios con respecto a una calificación no es algo nuevo, pero no hay estudios sobre percepción alrededor de este tema. De hecho, hay pocos trabajos realizados con el fin de conocer la percepción de los estudiantes universitarios con respecto a su evaluación; mientras que los trabajos realizados con respecto a las calificaciones son mucho más escasos. Trillo y Porto (1999) estudiaron la percepción de los estudiantes sobre su evaluación y calificaciones, y concluyeron que ésta cumple con muy pocas características de validación educativa, y el 95% de la muestra piensa que los padres y la sociedad en general valoran más los diplomas y las calificaciones que el aprendizaje y el esfuerzo. Rodríguez y Ruiz (2011) estudiaron dos indicadores de rendimiento de estudiantes universitarios: calificaciones vs créditos acumulados, y encontraron que el empleo conjunto es una mejor manera de indicadores de rendimiento, pero que uno no sustituye al otro. Silva et al. (2013), estudiaron la percepción de éxito escolar en estudiantes universitarios, y demostraron que las calificaciones contribuyen a ello.

Con el fin de saber cuál es la percepción de los universitarios con respecto a sus calificaciones, y poder dar así cabida a futuros estudios que profundicen más en éstos problemas, se diseñó y aplicó un instrumento. El propósito de la presente investigación es analizar el nivel de validez y confiabilidad de dicho instrumento, así como recabar datos de la percepción de calificaciones en estudiantes de la Carrera de Biología de la Fes Iztacala, mediante su aplicación.

Metodología

La metodología fue tanto cuantitativa (puesto que se recurrió a métodos y estrategias estadísticas con la finalidad de correlacionar y analizar variables para dar respuesta a la validez y confiabilidad del instrumento); como cualitativa (ya que se recurrió a estrategias que valoraban atributos del alumnado); en cuanto a su temporalidad, ésta fue de carácter transversal o transaccional, ello porque se recolectaron los datos en un solo momento con el propósito de conocer su funcionamiento en el instante de la aplicación del instrumento.

Construcción del instrumento

Se establecieron los objetivos a conseguir por cada reactivo, definiendo a este como una pregunta a contestar, afirmación a valorar, problema a resolver, característica a cubrir o acción a realizar. Estos reactivos deben estar siempre contenidos en un instrumento de evaluación específico; y tienen la intención de provocar o identificar la manifestación de algún comportamiento, respuesta o cualidad (Linn y Gronlund, 2000). Los reactivos se organizaron en un cuestionario, y por último se procedió a la definición de los reactivos. Para esta fase se siguieron las indicaciones de Alaminos y Castejón (2006): Cada reactivo debe plantear un solo tema, los reactivos deben ser claros, simples y concisos, evitar reactivos duplicados o no lo suficientemente excluyentes, las palabras utilizadas deben tener el mismo significado para todos los entrevistados, el vocabulario debe ser adecuado y accesible a la población objeto de estudio, y deben evitarse los reactivos tendenciosos. A los reactivos que se originaron se les agrupo en tres categorías. Se optó por un tipo de reactivos redactados en forma de frases o proposiciones, que bien en positivo o en negativo, expresaran ideas acerca del objeto de estudio, que debían ser valoradas de acuerdo a una escala Likert de 5 grados: 1=Totalmente en desacuerdo; 2=En desacuerdo; 3=Ni de acuerdo ni en desacuerdo; 4=De acuerdo y 5=Totalmente de acuerdo; para los reactivos de las dos primeras categorías, un ejemplo de la primera categoría es la afirmación "En determinados contextos, deben preferirse las evaluaciones personales de índole cualitativo no asociadas a calificaciones numéricas". Para la última, los grados de la escala fueron: 1=Nunca; 2=Algunas veces; 3=Frecuentemente; 4=Siempre; un ejemplo de esta categoría es "La calificación es el resultado de tu esfuerzo". Se asignó a cada reactivo una puntuación de uno a cinco o de uno a cuatro según las dimensiones y; viceversa según correspondan, en torno a su dirección, quedando conformado un instrumento provisional de 32 reactivos.

Validez de contenido

La validez de contenido se realizó mediante el criterio de diez expertos con grado de Doctorado en Pedagogía y más de 10 años en al ámbito de la educación, ya que Hyrkäs et al. (2003) manifiestan que este número de expertos brindan una estimación confiable de la validez de contenido de un instrumento. Los expertos recibieron el cuestionario; así como la guía para su validación. Ésta guía se estructuró en dos partes: la primera parte, estaba compuesta por una carta de presentación, las instrucciones para el proceso de respuesta, y las preguntas. La segunda parte permitía apreciar la valoración sobre la validez de contenido del instrumento realizada por cada juez. Concretamente se le solicitó a los expertos que valorasen en una escala del 1 al 5 (1=Nada; 2=Poco; 3=A veces; 4=Bastante; 5=Mucho) de acuerdo a Moriyama (1968); con el objetivo de discriminar si existía diferenciación clara de las categorías a través de las afirmaciones, si había suficiencia y relevancia de reactivos y si eran coherentes entre ellos, también si los enunciados en su conjunto medían la percepción con respecto a las calificaciones y si fueron elaborados con un lenguaje claro, preciso y comprensible para el nivel de los estudiantes. Además, al final de cada uno de los apartados, había en un espacio para las observaciones oportunas. El análisis resultante permitió seleccionar de los 32 reactivos, los mejores en cuanto a su homogeneidad. De aquí se eliminaron 6 y se conformó un instrumento definitivo que constó de 26 reactivos, y se procedió a la aplicación.

Validación por estudio piloto

La aplicación del instrumento se realizó en la FES Iztacala en el mes de abril de 2017. Se tomó una muestra no aleatoria de 100 alumnos voluntarios, con un rango de edad de 18 a 24 años, de segundo semestre de la Carrera de Biología. Se les explicaron los objetivos del proyecto, y se les solicitó responder el cuestionario de manera responsable El tiempo de aplicación fue entre 20 y 25 minutos. Los resultados se sometieron a análisis estadístico básico.

Confiabilidad

Para el cálculo de la confiabilidad del instrumento se empleó el análisis de consistencia interna en las respuestas correspondientes a cada uno de los reactivos que lo conforman, determinando dicha consistencia a través del Alfa de Cronbach.

Validez de criterio

Ante la ausencia de una prueba que reflejara las categorías consideradas por este grupo, se tomó el criterio emitido por 5 profesores del Claustro de Laboratorio de Investigación II, en calidad de informadores claves (Pineault y Daveluy, 1989) que reunieran como requisito la permanencia estable de al menos 5 años en su puesto de trabajo, lo que garantiza un conocimiento profundo de los estudiantes y su percepción con respecto a las calificaciones. Para este aspecto, se utilizó la prueba Kappa de concordancia de Fleiss (Fleiss, 1981), el cual generalizó la aplicación del índice Kappa de Cohen para medir el acuerdo entre más de dos codificadores o informadores para datos de escala nominal y ordinal, dado que este estudio tenía 5 codificadores. Por estas

razones se empleó el indicador Kappa de Fleiss, ya que éste parte de la misma fórmula que propone Cohen, pero generalizada para más de dos codificadores. El coeficiente Kappa de Fleiss añade el cálculo del sesgo del codificador (precisión-error) y el cálculo de la concordancia (calibración) (Torres y Perera, 2009). Se consideró importante si los valores del indicado K eran iguales o mayores a 0.60, lo cual representa una buena o muy buena fuerza de concordancia entre expertos (Blanco-Sánchez, 2014).

Validez de constructo

Un constructo es una conceptualización que requiere de un marco teórico para ser definido. En general, las conceptualizaciones que estudian los investigadores científicos presentan la característica de que no existe un claro consenso a nivel social en cuanto a cómo definirlos o medirlos, sino que para lograrlo se debe contar con una teoría que los sustente. Otra característica fundamental de los constructos es que no son directamente observables y su "captura" a nivel empírico requiere generalmente de rigurosos procedimientos. Son constructos la inteligencia, la personalidad, la creatividad, la percepción, etc., (Babbie, 2000; Kerlinger, 1988). La validez de constructo, se realizó a través del análisis de Componentes Principales (ACP), método que se incluye dentro de los empleados en la llamada validez factorial (Montero, 2008). Con este análisis se pretende someter a prueba los constructos teóricos o dimensiones que generaron el instrumento; se utiliza para ello una técnica de reducción de la dimensionalidad; que posibilita mediante la elección de ejes o componentes "óptimos" reproducir en la medida de lo posible la estructura de los datos originales. Para la elección de los componentes a retener se utilizó el criterio de normalización de Káiser (Bernal et al., 2004), el cual consiste en retener los factores cuyos valores propios sean superiores a 1 (>1). Posteriormente se ajustó el modelo mediante la prueba de esfericidad de Bartlett, cuya finalidad es la de establecer si existen correlaciones distintas de cero en la matriz de correlaciones inicial, supuesto necesario para la realización de un análisis factorial y que debe de utilizarse antes de comenzar el proceso del mismo (Alaminos y Castejón, 2006). Con el propósito de optimizar la interpretación de los resultados se realizó la rotación de los componentes, para ello se empleó el método de rotación Varimax, cuyo objetivo es reducir los componentes en el sentido de conseguir que cada factor o componente rotado tenga unas cargas factoriales o correlaciones altas, sólo para unas pocas variables. Se consideró una correlación importante a partir de 0.4 en concordancia con el límite prefijado por otros autores (Vázquez y Sanz, 1997).

Percepción de los universitarios con respecto a las calificaciones

Una vez aplicado y validado el instrumento, se totalizaron los puntajes con las respuestas de los estudiantes por cada reactivo, y para realizar un análisis de discriminación entre las respuestas para medir la percepción con respecto a las calificaciones, se tomó en cuenta la prueba de la mediana (Alaminos y Castejón, 2006), el cual diferencia entre los puntajes altos y bajos de cada uno de los reactivos, y el puntaje global del instrumento, por lo cual se estableció un punto de corte, considerando la mediana de la sumatoria total de las respuestas, y los cuestionarios resueltos se agruparon en "arriba de la mediana" y "abajo de la mediana". Posteriormente, para cada respuesta se agruparon también los datos arriba y abajo de la mediana. Por último, se realizó un análisis de chi-cuadrado por cada respuesta con respecto a las respuestas totales del área, con el fin de determinar, para cada respuesta, que tan alejado se encontraba el grupo con respecto a la calificación global del área.

Análisis estadístico

El registro y almacenamiento de los datos del instrumento se realizó en una hoja de cálculo Microsoft Excel ® 2013. El análisis de los datos se realizó en el paquete estadístico SPSS ®versión 23.0, con un índice α de 0.05 ó de 0.01de significancia, según se indique.

Resultados y discusión

Construcción del instrumento y validez de contenido

Las valoraciones realizadas por los expertos fueron positivas, teniendo un porcentaje de 90% en acuerdos, coincidiendo en su mayoría en la disminución del número de reactivos o la revisión de agrupación de estos según las categorías o dimensiones. El 81.25% de los reactivos obtuvo calificaciones superiores al 75% en los principios de Moriyama, siendo los reactivos mejor evaluados, es decir que obtuvieron un 100% de respuestas en la categoría "mucho", los siguientes reactivos: 2, 4, 5, 8, 10, 13, 17, 19, 20, 21, 23, 26, 28, 29, 32; los que obtuvieron un 75% de respuestas en la misma categoría fueron los reactivos 1, 6, 9, 12, 15, 18, 22, 24, 27, 30, 31; las puntuaciones más bajas las obtuvieron los reactivos 3, 7, 11, 14, 16, 25, con un 60% de respuestas a la categoría "mucho" por parte de los expertos; después de la validación de éstos y partiendo de sus observaciones y aportaciones, se procedió a suprimir y/o modificar diferentes aspectos del instrumento, pero sin que la base de la estructura general se viera alterada. Los cambios derivados de la revisión, dejaron un instrumento

definitivo de 26 reactivos, puesto que se eliminaron los 6 que tuvieron puntuaciones bajas y se volvieron a numerar otra vez. Los reactivos definitivos se clasificaron en tres categorías con nueve afirmaciones para las dos primeras y ocho para la última. Cohen y Manión (1990) dicen que la definición de las afirmaciones en la elaboración del cuestionario es lo más importante en las investigaciones por encuesta. Ésta es una fase difícil y de abundantes revisiones para llegar a considerar la agrupación de cada uno de los reactivos en función a las categorías principales. Según varios autores (Albert, 2007; Alaminos y Castejón, 2006), este tipo de escala supone una codificación de las respuestas en base a un nivel ordinal que obliga al encuestado a situarse en una posición favorable o desfavorable hacia cada reactivo. La validez de contenido indica que los reactivos de un instrumento de medición deben ser relevantes y representativos del constructo para un propósito evaluativo particular (Escobar-Pérez, 2008). Si un 80 % de los expertos han estado de acuerdo con la validez de un reactivo, éste puede ser incorporado al instrumento (Hyrkäs et al., 2003), en este estudio los porcentajes fueron superiores en los acuerdos de los expertos en cuanto al instrumento completo (90%), y con respecto a cada reactivo también, ya que el valor fue de 81.25%.

Validación por estudio piloto

Se aplicó el instrumento a un total de 100 alumnos, lo que representa el 39% de la población total del segundo semestre de la Carrera de Biología; de los cuales 53% fueron mujeres y 47% fueron hombres; la edad fue de 18 a 24 años (la distribución se observa en la Tabla 1). La edad promedio fue de 21 años. El tiempo de aplicación fue entre 20 y 25 minutos. La fase de estudio piloto del cuestionario es considerada como imprescindible en la elaboración de un instrumento, siguiendo las indicaciones de Gaitán y Piñuel (1998), quienes recomiendan que el número de encuestados debe estar entre 30 y 100 para que tenga validez.

Tabla 1. Distribución de edad de los estudiantes del universo muestral.

EDAD	FRECUENCIA
18	19
19	50
20	22
21	11
22	6
23	8
24	4

Confiabilidad

Se empleó la prueba estadística Alfa de Cronbach (Quero, 2010), la cual arrojo un valor de correlación de 0.864, ya que presentó una adecuada confiabilidad en el análisis, con un total de 26 reactivos, indicando que es buena la consistencia interna del instrumento en la percepción de los estudiantes con respecto a la calificación. El resultado de nuestro trabajo es parecido al 0.850 que obtienen Beramendi y Zubieta en 2014, el cual califican de moderado a alto. Para algunos autores, la consistencia interna de una escala se considera aceptable cuando se encuentra entre 0.70 y 0.90, otros sugieren que la consistencia interna de un instrumento es adecuada si el coeficiente alcanza valores entre 0.80 y 0.90, más aún cuando se está en los primeros estadios de construcción de la escala propuesta por Campo-Arias y Oviedo (2008), Esta confiabilidad nos indica que el 84.0 de la variabilidad es cierta y el 16.0 restante probablemente producto del error inherente al tipo de medición, el error no sistemático. Al respecto Overall y Marsh (1980) destacan que la fiabilidad en las encuestas de estudiantes se entiende como el acuerdo relativo (unanimidad) entre valoraciones de diferentes estudiantes bajo la premisa de que cualquier varianza específica del estudiante individual es aleatoria y debería ser considerada como varianza de error.

En la Tabla 2, se observan la estadística descriptiva del instrumento, las correlaciones de los reactivos son significativas (>0.4), entre los 26 reactivos y el puntaje total del instrumento (Arechabala y Miranda, 2002); Aunado a esto, el instrumento se conserva estable entre 0.81 y 0.86, al ir eliminando uno a uno los reactivos.

Tabla 2. Estadísticos para cada reactivo, media (M), desviación estándar (DE), alfa de Cronbach sin el reactivo (ACSR), y correlación reactivo-instrumento (CRI).

Reactivo	M	DE	ACSR	CRI
1	3.34	0.98	0.85	0.603
2	3.4	1.10	0.84	0.586
3	3.28	1.05	0.83	0.402
4	4.04	0.90	0.81	0.451
5	2.6	1.31	0.82	0.436
6	3.62	1.31	0.86	0.516
7	2.68	1.19	0.85	0.694
8	3.4	1.35	0.86	0.554
9	3.88	0.96	0.82	0.489
10	2.40	1.19	0.86	0.654
Reactivo	M	DE	ACSR	CRI

(Continuación)				
11	3.14	1.28	0.85	0.637
12	3.12	1.36	0.82	0.493
13	3.02	1.41	0.81	0.501
14	3.04	1.44	0.84	0.544
15	3.24	1.37	0.82	0.498
16	2.98	1.25	0.85	0.598
17	3.52	1.32	0.81	0.460
18	3.52	1.40	0.85	0.529
19	2.11	0.89	0.86	0.617
20	2.56	0.84	0.84	0.641
21	2.34	0.91	0.81	0.440
22	2.12	0.80	0.82	0.415
23	2.36	0.71	0.82	0.437
24	2.18	0.66	0.83	0.490
25	2.16	0.64	0.82	0.462
26	2.44	0.5	0.85	0.584

Validez de criterio

Este parámetro del instrumento se probó calculando la correlación del criterio externo de los 5 codificadores que contribuyeron a establecerlos, con respecto a las respuestas de los estudiantes. Para este fin se realizó el análisis de Kappa de Fleiss, y se obtuvo un resultado de $k \geq 0.72$ para los 26 reactivos, lo que se cataloga como una fuerza de concordancia considerable o buena, según Landis y Koch (1977) y Torres y Perera (2009), quienes indican que el rango debe estar entre 0.61 a 0.80, y de acuerdo a la interpretación de Fleiss, la fuerza de concordancia es buena si se encuentra en entre 0.61 a 0.75. El resultado en el estudio está en el rango dado, lo que quiere decir que el instrumento se relaciona con un criterio externo, que es una medida fiable del rendimiento que se quiere pronosticar con el instrumento (Abad et al. 2004).

Validez de constructo

Antes de llevar a cabo el análisis factorial, se establecieron los siguientes criterios en la elección de los factores y los reactivos que lo conformarían: El reactivo debía tener una carga factorial igual o superior a 0.50. Se debía incluir en un solo factor; aquel en el que presentara un mayor nivel de carga factorial, de modo que reactivos con cargas similares en distintos factores serían excluidos. Debía tener una congruencia conceptual entre todos los reactivos incluidos en un factor. El componente o factor debía estar conformado por tres o más reactivos, a excepción de aquellos factores en el que dos reactivos estuvieran sustentados por la teoría o por el coeficiente de consistencia interna. Un factor debía poseer una confiabilidad superior a 0.5 (Londoño et al., 2006).

Se sometieron los 26 reactivos que obtuvieron un nivel aceptable de confiabilidad, a un análisis factorial, utilizando el método de los componentes principales con rotación Varimax. Se utilizó el método de componentes principales para identificar el número y composición de factores necesario para resumir las puntuaciones observadas en un conjunto grande de variables observadas (Lloret-Segura et al., 2014). Este método explica el máximo porcentaje de varianza observada en cada reactivo a partir de un número menor de componentes que resuma esa información. Se obtuvo la medida de adecuación de datos para el análisis de factores, llamada KMO por las iniciales de los autores que lo propusieron (Kaiser, Meyer y Olkin) de 0.885 y la prueba de esfericidad de Bartlett llega a 4260.115 ($p<.001$). Según Nava et al. (2015), el KMO fue bueno, lo que fue congruente con usar el análisis factorial como apropiado para esta muestra de datos, después de varias interacciones, a través de la rotación Varimax se generaron 5 factores y una varianza explicada total de 59.23%; de acuerdo con la proporción de varianza que es explicada por los factores comunes, usualmente, al no existir valores próximos a cero, como proponen Latorre y Pantoja (2012), se confirma que los 26 reactivos son explicados por los componentes.

El primero de los factores encontrados, se recabó sobre la valoración ética que el alumno le da a su calificación, integrado por 8 reactivos, que aportan el 29.35% de la varianza total explicada y una confiabilidad de alfa de Cronbach de 0.925. El segundo factor, concerniente a los objetivos de las calificaciones, quedó integrado por 5 reactivos con una aportación a la varianza total explicada de 9.39% y un nivel de confiabilidad de alfa de Cronbach de 0.852. El tercer factor aborda la importancia social que se le da a las calificaciones, aquí se agruparon 4 reactivos, presentando una varianza de 8.31% y un nivel de confiabilidad de alfa de Cronbach de 0.878. El cuarto factor, referido a las reacciones cognitivas que produce el estrés ante las calificaciones, se agrupó con 5 reactivos aportando una varianza de 6.53% y un alfa de Cronbach de 0.846. El quinto factor describe las reacciones físicas que produce el estrés relacionado con las calificaciones, con una varianza de 5.65% y un alfa de Cronbach de 0.821.; como se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Matriz de componentes rotados, se aprecian las cargas factoriales y los 5 factores en los que se dividieron.

Componentes	1	2	3	4	5
Reactivo 19	0.791				
Reactivo 26	0.755				
Reactivo 5	0.727				
Reactivo 22	0.796				
Reactivo 25	0.719				
Reactivo 24	0.737				
Reactivo 3	0.765				
Reactivo 20	0.761				
Reactivo 4		0.737			
Reactivo 7		0.689			
Reactivo 9		0.729			
Reactivo 2		0.653			
Reactivo 21		0.677			
Reactivo 6			0.767		
Reactivo 8			0.784		
Reactivo 1			0.728		
Reactivo 23			0.617		
Reactivo 18				0.752	
Reactivo 14				0.737	
Reactivo 17				0.629	
Reactivo 16				0.736	
Reactivo 13				0.547	
Reactivo 11					0.797
Reactivo 15					0.723
Reactivo 12					0.705
Reactivo 10					0.748
Varianza explicada	29.35%	9.39%	8.31%	6.53%	5.65%
Varianza total 59.23%					
Alfa de Cronbach	0.925	0.852	0.878	0.846	0.821

Percepción de las calificaciones

Con respecto a las respuestas, para el factor 2, concerniente a los objetivos de las calificaciones; y el factor 3, la importancia social de las calificaciones; el 83% de los alumnos pertenecían al grupo arriba de la mediana, y el 17% restante lo contestó por debajo de la mediana. Para el factor 4, reacciones cognitivas que produce el estrés; y factor 5, reacciones físicas que produce el estrés, el porcentaje fue de 51 y 49%, respectivamente. Y para la valoración ética, la distribución fue de 96% por arriba y 16% por abajo. Cada pregunta se comparó contra su correspondiente grupo, de acuerdo al factor que pertenecía, mediante la prueba de chi-cuadrada, y se observó, que para los factores 2 y 3, cinco preguntas fueron respondidas de manera individual por abajo de la mediana, y cuatro de manera muy cercana (Figura 1); para los factores 3 y 4, seis preguntas fueron respondidas de manera individual por abajo de la mediana, y tres de manera muy cercana (Figura 2); por último, para el factor 1, sólo tres fueron contestadas de manera individual por debajo de la mediana, y las otras cinco muy cercana a la mediana (Figura 3). Debido a la distribución asimétrica del grupo, en el factor 1, aquellas preguntas en donde el grupo se encontraba por arriba de la mediana (preguntas 22, 23 y 24), fueron consideradas, por el programa estadístico como no diferentes de ésta.

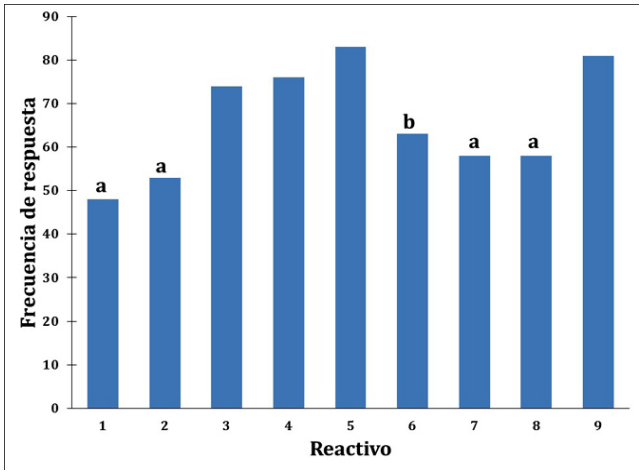


Figura 1. Frecuencia de respuesta, de los factores 2 y 3, objetivos e importancia social de las calificaciones (9 preguntas en total), del universo muestral. Por claridad, sólo se representa la frecuencia de alumnos que contestaron por arriba de la mediana. [a]Diferencia ($p < 0.001$, evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta, y la respuesta global a las preguntas de los factores (83 arriba/17 abajo). [b]Diferencia ($p < 0.01$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta y la respuesta global a las preguntas de los factores.

En relación con los resultados más relevantes de respuestas a percepción, el factor 2 registró a la pregunta 1, el 55% de los alumnos perciben que las calificaciones son importantes, porque provocan expectativas en sus padres y en el sistema; a la pregunta 6, el 60% opina que las calificaciones reflejan el modo en que la sociedad comunica sus valores referidos a la educación y las habilidades de los alumnos; con respecto a esto, Trillo y Porto (1999), reportan que el 95% de sus encuestados perciben que sus padres y la sociedad en general valoran más los diplomas y las calificaciones que el aprendizaje y el esfuerzo en nuestro estudio, no se llega al 95% pero

más de la mitad de los estudiantes percibe lo mismo. En relación a la pregunta 8, las calificaciones bajas desmoralizan a los estudiantes, el 57% cree que así es, la motivación en la escuela es un proceso por el cual se inicia y dirige una conducta hacia el logro de una meta.

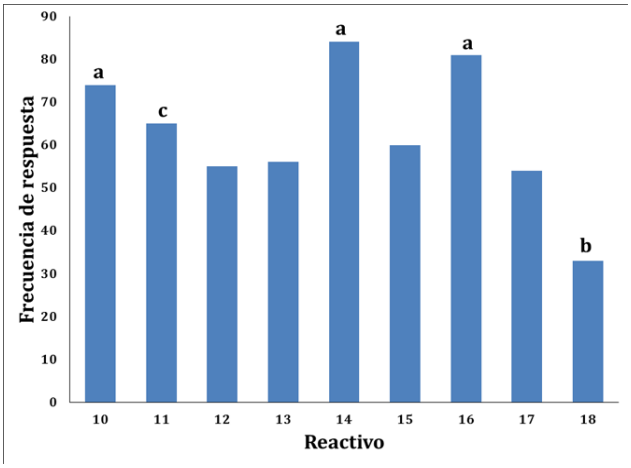


Figura 2. Frecuencia de respuesta, de los factores 4 y 5, reacciones cognitivas y físicas que produce el estrés ante las calificaciones (9 preguntas en total), del universo muestral. Por claridad, sólo se representa la frecuencia de alumnos que contestaron por arriba de la mediana. [a]Diferencia ($p < 0.001$, evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta, y la respuesta global del área. [b]Diferencia ($p < 0.01$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta, y la respuesta global al área (51 arriba/49 abajo). [c]Diferencia ($p < 0.05$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta, y la respuesta global al área.

Este proceso involucra variables cognitivas y afectivas (Alcalay y Antonijevic, 1987), ambas variables operan juntas para complementarse y hacer eficiente el proceso de aprendizaje (Edel, 2003). En cuanto al factor 3, la pregunta 2 registró que el 51% de ellos piensa que el propósito de las calificaciones es promover el aprendizaje de sus progresos y competencias evaluadas por profesores; a la pregunta 7, el 53% considera que las calificaciones deben basarse en criterios claros y específicos, que midan los logros con respecto a objetivos. En este aspecto el uso de criterios claros y que impulsen los progresos de los estudiantes en una evaluación formativa, que valore la efectividad del proceso de enseñanza-aprendizaje, es fundamental para identificar tanto a estudiantes como profesores sus fortalezas y debilidades, para corregir fallas y lograr los objetivos de aprendizaje (Díaz y Hernández, 2002).

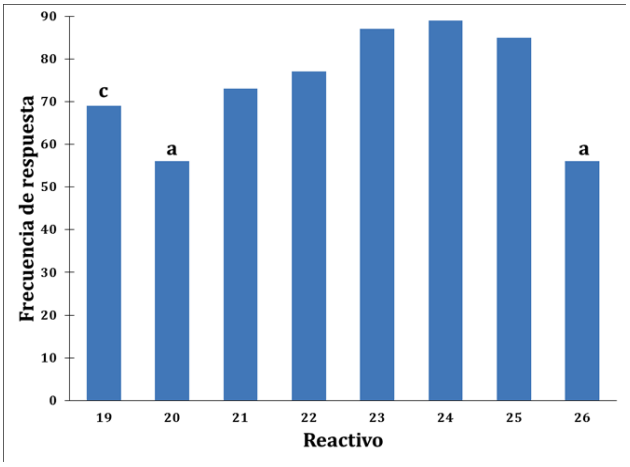


Figura 3. Frecuencia de respuesta del factor 1, valoración ética (8 preguntas) del universo muestral. Por claridad, sólo se representa la frecuencia de alumnos que contestaron por arriba de la mediana. [a]Diferencia ($p < 0.001$, evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta, y la respuesta global a las preguntas del factor (84 arriba/16 abajo). [c]Diferencia ($p < 0.05$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta, y la respuesta global al factor.

En relación al factor 5, la pregunta 10 tuvo un 56% de alumnos que se sienten tristes por no obtener una buena calificación; a la pregunta 11, el 68% tiene calificaciones bajas por no realizar tareas; en cuanto al factor 4, la pregunta 14 tuvo un 53% de alumnos que pierden el apetito por preocuparse por calificaciones; a la pregunta 16, el 54% sufre ansiedad por no conseguir buenas calificaciones; y a la pregunta 18, el 85% le preocupa mantener un promedio alto académicamente. El estrés es una condición natural que experimenta el ser humano cuando está excesivamente ocupado o cuando se encuentra bajo presión, como es el caso de los estudiantes en eventos típicos del proceso de enseñanza-aprendizaje-evaluación, y en donde presentan diferentes tipos de estrés y efectos de este, las respuestas al estrés se pueden manifestar tanto en forma fisiológica a través de enfermedades y de manera psicológica (Cohen y Williamson, 1991).

Con respecto al factor 1, las preguntas con diferencia estadística significativa fueron: la pregunta 19, al 60% le interesa más su aprendizaje que su calificación; la pregunta 20, al 51% le importa más la creatividad, reflexión y sentido crítico que un aprendizaje mecánico memorístico; y la pregunta 26, al 59% le interesa obtener buenas calificaciones, pero no comprometiendo sus

valores (Figura 4). Se dice que la evaluación (obviamente, al final del curso se tiene que calificar) en la universidad, debe fomentar la reflexión, la criticidad y la colaboración, no el aprendizaje mecánicamente memorístico, como lo expresan los alumnos, pero si durante el proceso de enseñanza-aprendizaje-evaluación se da más peso en la calificación final a exámenes y cuestionarios, que realmente no midan conocimientos aplicados y habilidades, se seguirá enviando el poderoso mensaje de que lo importante es la repetición y la copia y no la adquisición de conocimientos sólidos (Lacueva, 1997).

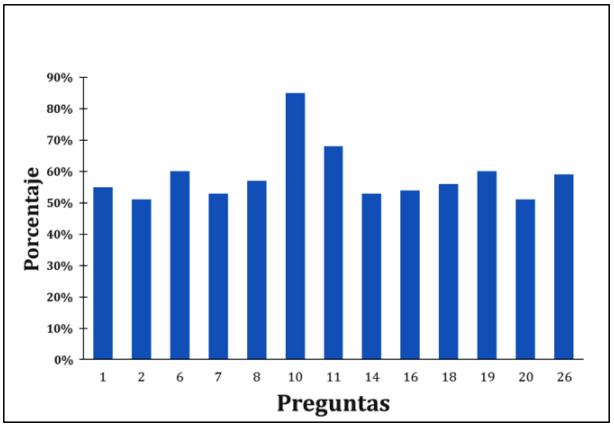


Figura 4. Porcentaje de respuesta de los alumnos a los reactivos del instrumento para medir la percepción a las calificaciones.

En resumen, calificar es una manera de comunicarnos con los alumnos y con la sociedad en concordancia a lo estipulado por el reglamento. Pero hay que hacerlo de la manera adecuada, con todos los elementos que se valoraron en el proceso de enseñanza-aprendizaje-evaluación; así en este transcurso de calificar, no se clasifica a nadie, solo se apoya a los estudiantes a que reconozcan su forma de aprender para continuar su proceso de alcanzar objetivos para su formación profesional. Cuando un alumno consigue una baja calificación, es posible que falte una adecuada planeación didáctica y la ayuda prestada al estudiante haya fallado, no definimos objetivos de aprendizaje adecuados o no lo motivamos lo suficiente. Obviamente hay muchas circunstancias que tienen que ver con el alumno, que no se valoran para calificarlo y escapan a los criterios del profesor (Vega, 2006). Por lo mismo la calificación es con frecuencia un obstáculo, por lo menos así lo perciben los alumnos; pero, indudablemente, mide situaciones transitorias, no aclara fallas y logros, sino sólo categoriza, aunque nadie lo quiera, termina etiquetando, la imagen del estudiante, no se basa en el trabajo concreto realizado y en el grado de comprensión alcanzado, sino que depende totalmente de este juicio ajeno, abstracto y alienante, que es la calificación (Lacueva, 1997).

Finalmente, la calificación expresa tanto el trabajo del profesor, como del estudiante, obviamente que todo tiene que llevar un proceso y evidencias claras de dicho desarrollo individual. Calificar con justicia es difícil, porque se le concede demasiada importancia a las notas obtenidas, como si fueran lo máximo y el fin, y no sólo un herramienta, una manera para estimar si el progreso del estudiante está relacionado con los objetivos del programa.

Conclusiones

Se logró elaborar un instrumento confiable, consistente, estable, con buena fuerza de concordancia, formado por reactivos que tienen un nivel aceptable de confiabilidad cada reactivo tiene propiedades adecuadas. La mayoría de los alumnos percibe como importantes las calificaciones, así como un método para promover el aprendizaje y las competencias. A la mayoría de los alumnos les importa más el aprendizaje, la creatividad y el sentido crítico, y desean obtener buenas calificaciones sin comprometer sus valores éticos.

Agradecimientos

Al Biólogo Guillermo Elías Fernández, por el apoyo con el programa estadístico.

A los profesores del Diplomado de Investigación para el Perfeccionamiento Docente, por el apoyo para la evaluación del instrumento.

A los alumnos y profesores de la Carrera de Biología, de segundo semestre, por su valiosa participación.

Referencias

Abad F.J., García C., Gil B., Olea J., Ponsoda V. Revuelta J. (2004). Introducción a la psicometría. Teoría clásica de los tests y Teoría de la respuesta al ítem. 1ª Ed. Universidad Autónoma de Madrid, p. 75.

Aguilar M.M., Alcántara-Eguren A.R., Morán S.A. L. (2009). La medición del aprendizaje del alumno, a través de la asignación de calificaciones. Un análisis en la universidad iberoamericana Puebla. X Congreso Nacional de Investigación Educativa. Área 1: aprendizaje y desarrollo humanos. 21-25 de Septiembre. Veracruz.

Alaminos C.A., Castejón C.J.L. (2006). Elaboración, análisis e interpretación de encuestas, cuestionarios y escalas de opinión. 1ª Ed. Marfil, pp. 119.

Albert, M.J. (2007). La investigación educativa. Claves teóricas. 1ª Ed. McGraw Hill, pp. 266.

Alcalay L., Antonijevic N. (1987). Variables afectivas. *Rev. Educ.*, 144: 29-32.

Alegre, O. (2006). Evaluación del programa de posgrado «Educar en la Diversidad» por parte de los profesores participantes. *Rev. Educ.*, 340: 299-340.

Anaya G. (1999). College impact on student learning: Comparing the use of self-reported gains, standardized test scores and college grades. *Res. High. Educ.*, 40: 499-526.

Arechabala M.M.C, Miranda C.C. (2002). Validación de una escala de apoyo social percibido en un grupo de adultos mayores adscritos a un programa de hipertensión de la región metropolitana. *Cien. Enferm.,* 8: 49-55.

Babbie E. (2000). Fundamentos de la Investigación Social. 1ª Ed. Thomson, p. 246.

Beramendi M., Zubieta E., (2014). Construcción y validación de la escala de percepción del sistema normativo. *Rev. Mex. Psicol.*, 31: 124-137.

Bernal G.J.J., Martínez M.D.S.M., Sánchez G.J.F. (2004). Modelización de los factores más importantes que caracterizan un sitio en la red. Disponible en: http://www.um.es/asepuma04/resumen/resumen_bernal_martinez_sanchez.pdf.

Blanco-Sánchez J. P. (2014). Validación de una escala para medir la habilidad de cuidado de cuidadores. *Aquichan,* 14: 351-363.

Campo-Arias A., Oviedo H.C. (2008). Propiedades Psicométricas de una Escala: la Consistencia Interna. *Rev. Salud Púb.*, 10: 831-839.

Castrejón D.J. (1990). El concepto de universidad. 2ª Ed. Trillas, p. 209.

Cohen, L., Manion, L. (1990). Métodos de investigación educativa. 2ª Ed. La Muralla, p. 502.

Cohen S., Williamson G. (1991). Stress and infectious disease in humans. *Psychol. Bull.*, 109: 5-24.

Díaz B.A. (1994). Una polémica en relación al examen. *Rev. Iberoam. Educ.,* 5: 161-181.

Díaz B.F., Hernández R.G. (2002). Estrategias docentes para un aprendizaje significativo: una interpretación constructivista. 2ª Ed. McGraw Hill, pp. 459.

Edel N.R. (2003). El rendimiento académico: concepto, investigación y desarrollo. *REICE.,* Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=55110208

Escobar-Pérez J. (2008). Validez de contenido y juicio de expertos: una aproximación a su utilización. *Av. Med.,* 6: 27–36.

Fleiss J.L. (1981). Statistical methods for rates and proportions. 1ª Ed. John Wiley and Sons. p. 737.

Gaitán J.A., Piñuel J.L. (1998). Técnicas de investigación en comunicación social. Elaboración y registro de datos. 1ª Ed. Síntesis, p. 311.

Gil-Flores J., Padilla M.T. (2009). La participación del alumnado universitario en la evaluación del aprendizaje. *Educación, XXI*: 43-65.

Harackiewicz J.M., Barron, K.E., Elliot, A.J. (1998). Rethinking achievement goals: When are they adaptive for college students and why? *Educ. Psychol.,* 33: 1-21.

Hyrkäs K., Appelqvist-Schmidlechner K., Oksa L. (2003). Validating an instrument for clinical supervision using an expert panel. *International J. Nurs. Stud.*, 40: 619-625.

Kerlinger F.N. (1988). Investigación del Comportamiento. 4ª Ed. McGraw-Hill, p. 827.

Lacueva A. (1997). La evaluación en la escuela: una ayuda para seguir aprendiendo. *Rev. Fac. Educ.,* 23 (1-2). Disponible en: http://dx.doi.org/10.1590/S0102-25551997000100008

Landis J., Koch G. (1977). The measurement of observer agreement for categorical data. *Biometrics*., 33: 159-174.

Latorre R.P.Á., Pantoja V.A. (2012). Diseño y validación de una escala de percepción del riesgo en actividades físicodeportivas escolares. *Retos,* 21: 25-29.

Linn R.L., Gronlund N. (2000). Measurement and assessment in teaching. 8a Ed. Prentice Hall, p. 574.

Lloret-Segura S., Ferreres-Traver A., Hernández-Baeza A., Tomás-Marco I. (2014). El análisis factorial exploratorio

de los ítems: una guía práctica, revisada y actualizada. *An. Psicol.*, 30: 1151-1169.

Londoño N.H., Henao l.G.C., Puerta I.C., Posada S., Arango D., Aguirre-Acevedo D.C. (2006). Propiedades psicométricas y validación de la Escala de Estrategias de Coping Modificada (EEC-M) en una muestra colombiana. *Univ. Psychol.,* 5: 327-349.

López P.V.M. (2005). La evaluación como sinónimo de calificación. Implicaciones y efectos en la Educación y en la Formación del Profesorado. *Rev. Electr. Interuniver. Form. Prof.*, 8: 1-7.

Montero R.E. (2008). Escalas o índices para la medición de constructos: El dilema del analista de datos. *Av. Med.*, 6: 15–24,

Moriyama I.M. (1968). Indicators of social change. Problems in the measurements of health status. 1ª Ed. Russell Sage Foundation, p. 593.

Nava Q.C.N., Bezies Á.R., Vega V.C.Z. (2015). Adaptación y validación de la escala de percepción de apoyo social de Vaux. *LIBERABIT*, 21: 49-58.

Overall J.U., Marsh H.W. (1980). Students' evaluations of instruction: A longitudinal study of their stability. *J. Educ. Psychol.*, 72: 321-325.

Pineault R., Daveluy C., (1989). La planificación sanitaria: conceptos, métodos, estrategias. 2ª Ed. Masson, p. 64-85.

Quero V.M. (2010). Confiabilidad y coeficiente alpha de Cronbach. *Telos,* 12: 248-252.

Ricoy M.C., Fernández-Rodríguez J. (2013). La percepción que tienen los estudiantes universitarios sobre la evaluación: un estudio de caso. *Educación,* XXI: 321-341.

Rodríguez A.M.N., Ruíz D.M.A. (2011). Indicadores de rendimiento de estudiantes universitarios: calificaciones versus créditos acumulados. *Rev. Educ.*, 355: 467-492.

Silva G.C., Motte N.A., Garcia S.M.F. (2013). Percepción de éxito escolar en estudiantes universitarios. Factores asociados al abandono. Tercera conferencia latinoamericana sobre el abandono en la educación superior. Disponible en: www.alfaguia.org/www-alfa/images/ponencias/clabesIII/LT_1/ponencia_completa_198.pdf

Tejedor F.J., García-Valcárcel M.R.A. (2007). Causas del bajo rendimiento del estudiante universitario (en opinión de los profesores y alumnos). Propuestas de mejora en el marco del EEES. *Rev. Educ.*, 342: 443-473.

Torres G.J.J., Perera R.V.H. (2009). Cálculo de la fiabilidad y concordancia entre codificadores de un sistema de categorías para el estudio del foro online en e-learning. *Rev. Invest. Educ.*, 27: 89-103.

Trillo A.F., Porto C.M. (1999).La percepción de los estudiantes sobre su evaluación en la Universidad. Un estudio en la Facultad de Ciencias de la Educación. *Innov. Educ.,* 9: 55-75.

Vargas M.L.M. (1994). Sobre el concepto de percepción *Alteridades,* 4: 47-53.

Vázquez C., Sanz J. (1997). Fiabilidad y valores normativos de la versión española del Inventario para la Depresión de Beck de 1978. *Clín. Salud* 8: 403-422.

Vega M. (2006). Evaluar y calificar desde el aprendizaje. Una propuesta de innovación con estudiantes universitarios. Disponible en: http://universidadeuropea.es/myfiles/pageposts/jiu/jiu2005/archivos/EVAL/EVAL06.pdf.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Aprovechamiento académico a través de una prueba objetiva estandarizada en contraste con la autoevaluación de los docentes en un módulo teórico-práctico

Martínez García Martha[1], Fregoso Padilla Martha María de Lourdes.[2], Álvarez Rodríguez Carmen[3], Salazar Rojas Víctor Manuel[1], Trujillo Hernández Antonia[2], Molina González María Graciela[2]*

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

*Autor para correspondencia: marias@unam.mx

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
17/agosto/2017

Palabras clave
Pruebas objetivas, aprovechamiento académico, autoevaluación

Keywords
Objective test, academic progress, autoevaluation

RESUMEN

Las instituciones de educación superior buscan indicadores de eficiencia educativa, generalmente realizan pruebas objetivas, encuestas de opinión a los estudiantes y el ejercicio de autoevaluación docente es escaso. Se evaluó el aprovechamiento académico a través de la aplicación de una prueba objetiva a los estudiantes para relacionarla con la autoevaluación de los profesores sobre su desempeño académico. La prueba objetiva integró los 10 bloques temáticos del programa de Metodología Científica II. Se recabó la opinión de los profesores para conocer la utilidad que para ellos tiene este instrumento. Los resultados de estos instrumentos se analizaron por medio de correlaciones canónicas e índices de consistencia. Sólo un bloque presentó consistencia entre la prueba objetiva y la autoevaluación docente. La enseñanza en el módulo se enfoca principalmente en cuestiones técnicas, se requiere dirigir esfuerzos hacia la enseñanza del planteamiento del problema biológico y los objetivos. Para el 82% de los profesores es útil conocer los resultados la prueba objetiva.

ABSTRACT

Higher education institutions propose indicators of educational efficiency, generally they realize objective tests, polls to the students and the exercise of autoevaluation of teacher´s it is poor. Was evaluated the academic progress by means objective test application to students, to relate it with the teachers autoevaluation. Objective test approaches 10 blocks thematic of Scientific Methodology the IInd program. The teacher's opinion about if was obtained to know the usefulness of this instrument. Results of these instruments were analyzed by means of canonical correlations and indexes of consistency. Only a block presented consistency between the objective test and autoevaluation. The education in the module focuses principally in technical questions is needed to direct efforts to teaching of establish of the biological problem and the aims. For 82 % of teachers to know the results the objective test is useful.

Introducción

En México durante la última década del siglo XX las políticas educativas han dado pie a nuevas directrices para mejorar la calidad de la educación, lograr la excelencia académica y alcanzar la eficiencia en la educación (Arce, 2010). En la UNAM, fue en 1963 cuando se fundó el Centro de Estudios Educativos que atendía problemáticas, en especial de tipo social; luego la Escuela de Psicología de la UNAM desarrolló y atendió aspectos psicométricos. La elaboración de pruebas objetivas del aprendizaje comenzó con propósitos de selección en las universidades, en los años setenta. Sin embargo, seguramente la experiencia más importante fue la relativa a los exámenes de selección para ingreso a la UNAM, tanto en el nivel de bachillerato como en el de licenciatura (Martínez, 2001). Aun cuando la función declarada y esperada de la evaluación fue la de comprobar los resultados del aprendizaje y sí estas respondían a las propias demandas sociales sobre la educación, ya se trate de los resultados en términos del rendimiento académico o del cumplimiento de los objetivos propuestos (González, 2000).

Actualmente es el Centro Nacional de Evaluación (CENEVAL) quien se ha encargado, desde su creación en 1994, de la aplicación y presentación de exámenes tanto para ingresar como para egresar y obtener un título en la educación media y superior (CENEVAL, 2016). La masificación de este tipo de evaluación de la educación ha generado la visión de que el examen sea un instrumento administrativo para medir el rendimiento de los estudiantes con fines de selección, verificación, comparación y control. Estos instrumentos estandarizados elaborados por especialistas en medición educativa, lo único que evalúan son conocimientos inertes que pretenden la reproducción memorística de los contenidos de un programa o plan de estudios, más que generar un recurso para reconocer y demostrar el aprendizaje obtenido (Padilla, 2007).

La evaluación educativa a nivel superior en el aula con fines de mejora continua ha quedado rezagada, sobre todo en carreras del área científica experimental. Uno de los instrumentos frecuentemente utilizados para valorar el desempeño de los estudiantes en el aula corresponde al examen elaborado por el docente, que en la mayoría de los casos no cumple con un diseño y validación normado y/o estandarizado. Esto ha conducido a proponer nuevas formas de evaluación de los aprendizajes y desarrollar innovaciones en la práctica de los docentes con la finalidad de elevar la calidad de la educación (Troche et al., 2013).

Algunos autores como Carlos Guzmán (2011) utilizan los términos de calidad educativa, enseñanza eficiente y buenas prácticas de enseñanza como sinónimos y define calidad en la educación superior, como aquella que logra un aprendizaje significativo por parte de los estudiantes y alcanza las metas establecidas para este nivel. Para lo cual, es imprescindible, conocer el grado de eficiencia del proceso de enseñanza–aprendizaje mediante la aplicación de exámenes de diferentes tipos y con propósitos específicos como: conocer el avance en la adquisición de conocimientos; evaluar la homogeneidad en la impartición de la temática de un curso; conocer las debilidades y fortalezas en cuanto a los contenidos académicos del programa de la asignatura; entre otros.

El término evaluación fue creado por Ralph Tyler a principio de la década de los treinta quien ideo el primer método para construir pruebas objetivas de rendimiento (García, 2005). La evaluación educativa tradicionalmente estuvo vinculada con el concepto de medida del aprovechamiento académico de los contenidos disciplinares, manteniendo una visión examinadora y de control, restringida al aprendizaje de los alumnos (Moreno, 2011). Otros autores, plantearon que la finalidad de la evaluación es determinar si los objetivos han sido alcanzados (González, 2000). Moreno en 2011 anota un replanteamiento metodológico que consiste en un marcado interés por esclarecer en todo proyecto o programa educativo, elementos como: ¿qué?, ¿a quién?, ¿para qué? y ¿cómo se evalúa?

La educación está centrada en el proceso enseñanza-aprendizaje y en sus dos actores principales; estudiantes y docentes. Es importante subrayar el rol de las percepciones y motivaciones que poseen ambos al participar e interactuar en dicho proceso. Ambos actores desde sus perspectivas, atribuyen significados y valor a los contenidos a aprender, a los requerimientos y exigencias académicas, que los lleva a desarrollar estrategias particulares de enseñanza y de aprendizaje, así como a implementar los procedimientos de evaluación como forma de retroalimentación para cerrar el círculo del proceso enseñanza-aprendizaje. Entonces, una enseñanza de calidad en la educación superior es la que alcanza las metas propuestas, por lo que es necesario saber cuáles son esas metas y la evaluación por medio de pruebas objetivas, es la herramienta que permite conocer el nivel de logro del proceso de enseñanza-aprendizaje.

Según Hanushek y Rivkin (2006) una forma de elevar el rendimiento de los alumnos es mejorando el desempeño de los profesores. La investigación en México en la última década sobre el tema de la actividad docente,

informa que el 69% de las publicaciones se enfoca en la evaluación con base en la opinión de los alumnos, pero la perspectiva del aprendizaje del alumno a través de su rendimiento académico, es la que mejor refleja la labor docente (Rueda, 2008). Este formato es utilizado en las instituciones universitarias nacionales y extranjeras, se emplea prácticamente en todo el mundo (García, 2003); no obstante, la autoevaluación docente no es ejercicio común y menos en el ámbito universitario.

En la actualidad la evaluación de la docencia cobra vital importancia para el desarrollo de cualquier institución educativa, debido a que el profesor es uno de los principales agentes del proceso de enseñanza-aprendizaje. La evaluación docente, por lo tanto, está estrechamente ligada a este proceso (Arce, 2010).

Adrián Daoud en 2007 recoge conceptos de autoevaluación de diversos autores, menciona que es aquel proceso donde el profesor es el que recopila, interpreta y valora la información relacionada con su práctica profesional. Dichos autores recalcan la importancia de que el propio docente sea quien decide autoevaluarse a sí mismo a partir de instrumentos. Sin embargo, en América Latina son escasos los trabajos centrados en la percepción del profesor acerca de su propio desempeño o autoevaluación. Y es él mismo docente quien enmarca criterios y estándares para valorar sus principios, conocimientos, destrezas, eficacia, entre otros. Según Daoud la autoevaluación, "es la evaluación del profesor por y para el profesor". Los profesionales dedicados a la docencia tienen la obligación de reflexionar continuamente in situ si de verdad quieren mejorar su actividad docente (Carballo, 2012).

La transformación de la enseñanza a través de procesos de observación y reflexión cotidianos del profesor, que en primera instancia constituya una red de referencia acerca del conocimiento que los estudiantes van adquiriendo y generando; sobre si ese conocimiento se incorpora a un campo conceptual, y si se establecen los procedimientos de interpretación para dar sentido y significado en el contexto escolar, sobre todo cuando se trata de un módulo teórico –práctico como es el Módulo de Metodología Científica II de la Carrera de Biología de la FES Iztacala-UNAM.

Los sistemas de evaluación hasta el momento, pese a los esfuerzos que se llevan a cabo para el mejoramiento del aprendizaje y los procesos de evaluación curricular de educación superior, aún se encuentran en proceso de construcción, una propuesta sería la evaluación docente a través del desempeño del alumno, sumado a la autoevaluación del docente, de forma sistemática.

Una de las herramientas utilizadas para evaluar el estado y nivel de conocimiento de los estudiantes al inicio de un curso curricular es el examen diagnóstico (Vezub, 2007). El avance en la adquisición de conocimiento y/o destrezas y habilidades durante el semestre y al final del mismo, es valorado a través de la aplicación de una prueba objetiva estandarizada que de forma indirecta estima el trabajo docente.

Hasta el momento son escasos o nulos los trabajos que evalúan la congruencia entre los resultados de una prueba objetiva y la autoevaluación docente. Conocer esta información retroalimenta al cuerpo académico y promoverá la mejora continua en la enseñanza.

Con base en lo anterior nos propusimos los siguientes objetivos: a) Analizar los resultados obtenidos de la aplicación de una prueba objetiva estandarizada al final del curso de MC II. b) Relacionar la autoevaluación del docente sobre su desempeño, con los resultados del examen aplicado a los estudiantes. c) Conocer la utilidad de la prueba estandarizada a través de la opinión de los docentes de MC II.

Metodología

Prueba objetiva estandarizada

Al término del semestre 2015-2, en el Módulo de Metodología Científica II (MMC II), de la carrera de Biología de la FES Iztacala, se aplicó a 397 estudiantes una prueba objetiva estandarizada de 37 preguntas, dividido en 10 bloques de contenidos temáticos: 1) Método científico (MET), 2) Protocolo (PROT), 3) Problema biológico (PROBIO), 4) Objetivos (OBJ), 5) Diseño experimental (DISEXP), 6) Equipo de laboratorio (EQTEC), 7) Conversiones (CONV), 8) Disoluciones (SOL), 9) Informe de investigación (INF) y 10) Referencias bibliográficas (RESBIB); este examen fue previamente validado con base en indicadores técnicos (Chirino et al., 2016) y por aplicación (Martínez et al., 2016). Se analizaron dos grupos de datos: (a) autoevaluación de los profesores y (b) las respuestas obtenidas para cada contenido temático por los estudiantes de 12 grupos de MMC II.

Encuesta a profesores sobre su desempeño

El instrumento de autoevaluación constó de una encuesta a los profesores de los 12 grupos participantes, para conocer la percepción sobre su desempeño en la enseñanza de los 10 bloques temáticos.

Análisis de correlaciones canónicas e índice de consistencia

El análisis de correlación canónica es un método de análisis multivariante desarrollado por Harold Hotelling, que tiene como objetivo buscar el nivel de independencia o la relación que pueda haber entre dos grupos de variables. Con la intención de evaluar si existe relación entre los niveles de autoevaluación del docente (P) y los resultados de la prueba objetiva estandarizada de los estudiantes (E); se realizó un análisis de correlaciones canónicas (ACC) mediante el software XLSTAT©-Pro (Versión 5.03, 2003, Addinsoft, Inc., Brooklyn, NY, USA). Además, se calculó un índice de consistencia (IC) para cada bloque de contenido temático (IC=promedio E/P). Donde se consideró una evaluación como consistente cuando el resultado de este índice es igual a uno, valores menores a uno significa que el docente se sobrevalora y mayores que se subvalora.

Opinión de profesores sobre la utilidad de la aplicación de una prueba objetiva estandarizada

Se indago la importancia que tiene para la planta docente del módulo, la aplicación de la prueba objetiva y la repercusión en su práctica. Para ello, se aplicó una encuesta que constó de 2 preguntas. La primera, fue para conocer si los resultados generados les sirvieron para adecuar a futuro su plan de trabajo semestral o sólo como información general. Y en la segunda, se pregunta al profesor su opinión acerca de los resultados numéricos obtenidos de la prueba estandarizada aplicada a sus estudiantes.

Resultados y discusión

Prueba objetiva vs autoevaluación de profesores

El resultado obtenido de la aplicación de la prueba objetiva al final del semestre 2015-2, por bloque de cada uno de los 397 estudiantes, distribuidos en su respectivo grupo, se organizó en una matriz para calcular el promedio por bloque (E), el cual se muestra en la segunda columna de la tabla 1. De igual forma, con los datos de la encuesta de autoevaluación de los profesores se calculó el promedio por bloque (P), mostrado en la tercera columna de la tabla 1.

Tabla 1. Promedios de 12 grupos en la prueba objetiva (E) y la autoevaluación de los profesores (P), para cada bloque temático.

Bloques Temáticos	Prueba objetiva E	Autoevaluación Docentes P
MET	5.46	5.45
PROT	6.87	8.70
PROBIO	5.30	8.16
OBJ	5.56	8.29
DIS EXP	6.85	7.94
EQTEC	8.74	6.42
CONV	6.65	7.69
SOL	4.67	7.17
INF	7.12	8.31
REFBIB	8.05	7.35

Análisis de correlaciones canónicas

A partir de la gráfica del ACC, se pudo observar que hay una baja correlación entre los dos grupos de variables analizadas en el espacio de los dos primeros ejes F1 y F2 (23.61%). Es decir, entre la autoevaluación docente y la prueba estandarizada de los estudiantes hay bajo nivel de correlación en la mayoría de los bloques de conocimiento (Figura 1).

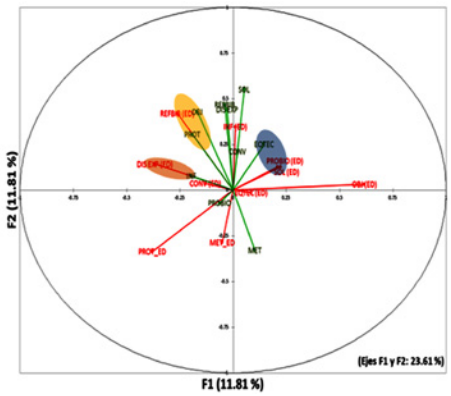


Figura 1. Correlación canónica (ACC) entre los valores de autoevaluación de los profesores (líneas verdes) y los resultados obtenidos en 10 bloques de conocimiento de la prueba objetiva aplicada a estudiantes (ED, líneas rojas).

Únicamente se identificaron tres grupos de correlación entre bloques de distintos contenidos (Figura 1):

Grupo 1 (azul): integra los resultados obtenidos por los estudiantes respecto a las temáticas de "problema biológico" y "preparación de soluciones químicas" PROBIO (ED) y SOL (ED) con los valores que se asigna el profesor sobre "Uso de equipo y técnicas" EQTEC.

Grupo 2 (amarillo): integra los resultados obtenidos por los estudiantes respecto a las temáticas de "referencias bibliográficas" REFBIO(ED) con los valores que se asigna el profesor sobre "estructura y escritura del protocolo" PROT y la "identificación de objetivos" OBJ.

Grupo 3 (naranja): integra los resultados obtenidos por los estudiantes respecto a las temáticas de "diseño experimental" DIS EXP (ED) y "conversiones" CONV (ED) con los valores que se asigna el profesor sobre "estructura y escritura del informe científico" INF.

Índice de consistencia

Respecto al índice de consistencia de las respuestas entre cada uno de los bloques de contenido, se observó congruencia con el ACC, en el sentido de que sólo el bloque de "método científico" MC de los 10 analizados, muestra consistencia entre la valoración de los profesores y el desempeño de los estudiantes en el examen, coinciden con un IC=1.0 (Tabla 2), aun cuando es una de las temáticas revisadas con menor profundidad, donde el promedio fue 5.46.

En los bloques de "equipo técnico" y "referencias bibliográficas", hay una subvaloración de parte de los profesores al contenido que revisan (Tabla 2), ya que corresponden a los resultados más fortalecidos en el examen al término del semestre 8.74 EQTEC (ED) y 8.05 REF BIO (ED).

Tabla 2. Índice de consistencia docente por bloque de conocimiento.

Bloque	ICD*	Interpretación
MET	1.0	consistente
PROT	0.8	sobrevalorado
PROBIO	0.6	sobrevalorado
OBJ	0.7	sobrevalorado
DIS EXP	0.9	sobrevalorado
EQTEC	1.4	subvalorado
CONV	0.9	sobrevalorado
SOL	0.7	sobrevalorado
INF	0.9	sobrevalorado
REFBIB	1.1	subvalorado

*ICD: Índice de consistencia docente

En el restante 70% de los bloques, los profesores sobrevaloran la profundidad con la que revisan los temas respecto a los resultados que obtienen los estudiantes en la prueba. Los casos más críticos son en "disoluciones" SOL (ED), "problema biológico" PROBIO (ED) y "objetivos" OBJ (ED) en donde el resultado obtenido, es cercano a la mitad del valor que el profesor se asigna.

Dichos bloques representan áreas de atención prioritaria para intervenir y optimizar la relación enseñanza-aprendizaje, ya que el desarrollo de preguntas y objetivos es un tema central en el MMC II y los resultados muestran que no existe consistencia entre las expectativas de los docentes y el resultado que manifiestan los exámenes de los estudiantes.

Opinión de profesores sobre la utilidad de la aplicación de una prueba objetiva estandarizada

Acerca de la encuesta de opinión sobre la utilidad de conocer los resultados de la aplicación de una prueba objetiva estandarizada, al final del semestre de MMC II, las respuestas se agruparon en diferentes tipos de opiniones. Obteniendo las frecuencias (Frec.) y los porcentajes de respuesta. Las opiniones recogidas de los profesores del MMC II, se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Opiniones de los profesores sobre las pruebas estandarizadas aplicadas a los estudiantes del MMC II.

Opiniones	Frec.	%
Muy importante conocer tanto profesores como alumnos, los temas que requieren retroalimentación para diseñar nuevas estrategias y adecuar el plan de trabajo con el fin reforzar los temas en los que los alumnos presentan deficiencias	14	82.3
El resultado solo sirve como información, no están dispuestos a hacer cambios en la programación de sus actividades	4	23.4
La responsabilidad de los resultados es de los profesores de Metodología Científica I y II	1	5.88
El profesor se debe esforzar más	1	5.88
Se sugiere aplicar el instrumento al término de la fase experimental	1	5.88
Es difícil cambiar estructura de pensamiento	1	5.88
Se sugiere aplicar al inicio del curso	1	5.88
Los resultados del examen no reflejan el trabajo en clase	1	5.88
Decepción por lo poco que progresan los estudiantes aun cuando se les dio 100% de atención	2	11.7
La indiferencia de los alumnos ante la aplicación de pruebas objetivas estandarizadas	2	11.7
El número de estudiantes dificulta la enseñanza	2	11.7
Los resultados del examen pueden sesgarse debido a que se aplican las mismas preguntas para evaluar un bloque de conocimientos	1	5.88
Falto información para la interpretación de los resultados	1	5.88
Hace falta fortalecer el conocimiento a través de capacitación e interacción entre profesores del módulo	1	5.88
Se sugiere que la aplicación de la prueba se lleve a cabo por 2 profesores para entrega y recepción	1	5.88

La encuesta determinó que el 82.3 % de los profesores tiene una opinión positiva acerca de conocer los resultados de la aplicación de esta prueba, mientras que el 17.7 % opina que no es relevante para su quehacer docente, como se representa en la Figura 2.

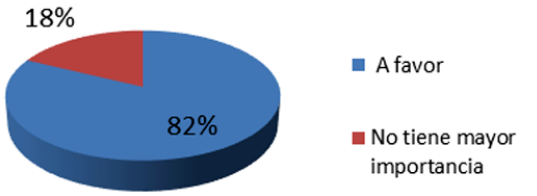


Figura 2. Porcentaje de la opinión de los profesores del MMC II, acerca de conocer los resultados de la aplicación de la prueba objetiva al final del semestre. El azul representa las opiniones a favor y el rojo las que no consideran relevante.

En los resultados de aprovechamiento de acuerdo con Gómez et al. (2011), hay que tomar en cuenta que son producto de condicionantes de tipo intrínseco de tipo personal del estudiante y del docente, así como extrínsecos contextuales de tipo social, familiar e institucional entre otros, y que todas estas condiciones influyen en el resultado académico final.

De los tres agrupamientos encontrados llama la atención que el bloque de problema biológico, de contenido de nivel cognitivo, se correlacione con los resultados que los estudiantes obtienen en el bloque sobre uso de equipo y técnicas y no con los contenidos relacionados con el desarrollo de pensamiento científico. Lo anterior puede ser influenciado por el hecho de que a la unidad experimental le corresponde el 50% de tiempo del curso.

El segundo agrupamiento, muestra que el nivel de profundidad en el que los profesores consideran que revisan los temas sobre estructura y escritura del protocolo y redacción de objetivos, están más relacionados con las habilidades que manifiestan los estudiantes sobre la estructuración de referencias, esto puede explicarse porque este bloque forma parte del contenido de escritura y estructura del protocolo y del informe, lo cual concuerda con el resultado de la prueba objetiva. Son dos momentos en los que se revisa la estructura de las referencias.

En el tercer agrupamiento los resultados muestran que el nivel de profundidad en el que los profesores revisan la temática sobre la redacción del informe se correlaciona con lo que obtienen los alumnos en el bloque de diseño experimental y conversiones, ya que para la integración del informe es necesario tener claridad en el diseño experimental planteado y las conversiones son útiles en diferentes momentos del curso, en particular durante la escritura del informe se requieren para el correcto registro de datos y representación gráfica de los resultados.

Los valores que se asignan los profesores en este ejercicio de autoevaluación, no en todos los casos tienen relación con los resultados de la prueba objetiva, debido tal vez a que en el aprovechamiento de los estudiantes también influyen otros factores como son los antecedentes académicos, los recursos didácticos y la complejidad de cada bloque temático.

En el índice de consistencia el bloque que mostró congruencia fue el de método científico, el cual, como tal no es un tema teórico establecido en el programa de MMC II, y sí es un concepto fundamental en la formación científica. Los casos más críticos de sobrevaloración del desempeño docente corresponden a los bloques temáticos: problema biológico, objetivos y disoluciones donde los resultados obtenidos son cercanos a la mitad del valor que el profesor se asigna, así se convierte en un punto de atención prioritaria a las temáticas de revisión del área, ya que el planteamiento y construcción de preguntas y objetivos es un tema central en el MMC II.

Lo anterior muestra que se requiere rediseñar la estrategia de enseñanza, ya que la diferencia de enfoques entre los profesores de cómo establecer el problema biológico se vio reflejada en la construcción de los objetivos, ya que ambos temas son centrales en la adquisición de competencias científicas en la carrera de Biología.

Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con Gómez et al. (2011) en que los valores del aprovechamiento de los estudiantes de quinto semestre de la carrera de medicina son cercanos a la mitad de la evaluación docente, la diferencia con nuestro trabajo, es el instrumento, ya que es ellos utilizan una encuesta en la que los alumnos evalúan al profesor y no la autoevaluación docente, como es el caso.

La mayoría de los profesores se declaran a favor de la utilidad de conocer los resultados, para diseñar nuevas estrategias y adecuar el plan de trabajo con el fin reforzar los temas en los que los alumnos presentan deficiencias. Una evaluación del desempeño docente dentro del aula, debe proporcionar un panorama del estado actual del proceso de enseñanza aprendizaje en las condiciones *in situ*, con la intención de mejorar la calidad educativa, por

lo que es necesario brindar al profesor la información que arroje dicha evaluación como una forma de retroalimentación de su trabajo el cual probablemente producirá cambios en la práctica profesional o mejoras necesarias en ella (Martínez-García et al., 2016; Martínez et al., 2017), siempre y cuando que para la autoevaluación se disponga de las instancias para realizarla (Daoud, 2007), además de espacio y tiempo para llevar a cabo tan importante actividad reflexiva (Blázquez, 2010).

Conclusiones

Se distinguieron 3 grupos de correlación entre los resultados de la prueba objetiva aplicada a los estudiantes y la autoevaluación docente, en dos de ellos se integran contenidos teóricos y prácticos y uno, donde se incluyen bloques que forman parte de la estructura del escrito científico.

Solo el bloque temático "Método Científico", mostró consistencia entre los resultados la autoevaluación de los docentes vs la prueba objetiva aplicada a los estudiantes. En el resto de los bloques, por un lado el 70%, el docente sobrevalora su desempeño y el 20%, lo subvalora.

El 82.3% de los profesores tiene una opinión positiva acerca de conocer los resultados de la aplicación de esta prueba, mientras que el 17.7 % opina que no es relevante para su quehacer docente.

La enseñanza en el MMC II debe fortalecer la capacidad del alumno de identificar los problemas biológicos y formular las preguntas a resolver en este campo a través del método científico experimental, además del desarrollo de habilidades sobre la utilización de equipo y destrezas técnicas las cuales han recibido la atención adecuada. Se requiere rediseñar la estrategia de enseñanza en contenidos y proponer instrumentos de autoevaluación objetiva para los docentes.

Agradecimientos

Al proyecto PAPIME 205215, por el apoyo financiero para desarrollar este trabajo de investigación.

A los profesores del Módulo de Metodología Científica II, de la carrera de Biología, de la FES Iztacala.

Al P. de Ing. Electrónica Salvador Gutiérrez Herrera, por su apoyo logístico y operacional en el manejo de software estadístico y en el área de la informática.

Referencias

Arce O. J. M. (2010). Fines y modalidades de la evaluación docente en el nivel superior en México. Revista digital universitaria 1067-6079, 11 pp. 1-xx-10-xx. México. Recuperado el 8 de mayo del 2017, http://www.revista.unam.mx/vol.11/num6/art60.

Blázquez A. P. J., Casse T. J. L., Díaz A. F., Escudero D. J., Martínez L. A. M., Peña G. F., Sánchez S. G. (2010). Modelo para autoevaluar la práctica docente. 2da. Ed. Wolters Kluwer Educación, p. 31-51.

Carballo RP. M. T. (2011). La formación docente universitaria en su relación con la tarea de enseñar y la tarea de aprender para constituir el conocimiento profesional en el nivel de educación superior. En: La práctica educativa en la docencia universitaria. Ed. Amaro Barriga M. J. De la Salle Ed. México, p. 65-81.

CENEVAL (2016) www.ceneval.edu.mx/registroslegales

Chirino G. G., Urbieta U. B. R., Villanueva S. M. G., Martínez G. M. (2016). Construcción y validación de ítems para evaluación diagnóstica de estudiantes de Metodología Científica II de la carrera de Biología, FESI, UNAM. Rev. Tendencias en Docencia e Investigación Química 2448-6663, Septiembre pp. 30-39. México. Recuperado el 8 de mayo del 2017, de http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista_tendencias_2016.pdf.

Daoud A. (2007). Propuesta de Autoevaluación Docente. *Revista de Informática Educativa y Medios Audiovisuales* 4:15-27.

García G. J. M. (2003). Profesores universitarios y su efectividad docente. Un estudio comparativo entre México y Estados Unidos. Perfiles Educativos 0185-2698, XXV pp. 42-55. México. Recuperado el 11 de mayo del 2017, de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=13210004.

García G. J. M. (2005). El avance de la evaluación en México y sus antecedentes. Revista Mexicana de Investigación Educativa 1405-6666, 10 pp. 1275-1283. México. Recuperado el 11 de mayo del 2017, de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=14002721.

González P. M. (2000). Evaluación del Aprendizaje en la enseñanza universitaria. *Revista Pedagogía Universitaria*., 5: 90-116..

Guzmán J. C. (2011). La calidad de la enseñanza en educación superior. *Perfiles Educativos*., XXXIII: 129-141.

Hanushek E. A., Rivkin S. G. (2006). Teacher quality (Chapter 18). En: Handbook of the Economics of Education, Volume 2 Editado por Eric A. Hanushek y Finis Welch Elsevier B.V. North Holland, p. 1052-1078.

Martínez R. F. (2001). Evaluación educativa y pruebas estandarizadas. Elementos para enriquecer el debate. *Revista de la Educación Superior.* 2395-903 120, pp. 1-12. México.

Recuperado el 8 de mayo del 2017, de http://publicaciones.anuies.mx/pdfs/revista/Revista120_S3A3ES.pdf

Martínez G. M., Álvarez R. C., Fregoso P. M. M. L., Molina G. M. G., Trujillo H. A., Salazar R. V. M. (2016). Diagnóstico del nivel de conocimientos de estudiantes que ingresan a Metodología Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, UNAM. Rev. Tendencias en Docencia e Investigación Química 2448-6663, Septiembre pp. EQ40-46. México. Recuperado el 8 de mayo del 2017 de http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista_tendencias_2016.pdf

Moreno O. T. (2011). La cultura de la evaluación y la mejora de la escuela., *Perfiles Educativos* XXXIII pp. 116-130.

Padilla M. R. A. (2007). El sentido del examen en la educación superior ¿Reproducción o demostración de lo aprendido? Reencuentro. Análisis de Problemas Universitarios 0188-168X, Abril pp. 27-33. México. Recuperado el 8 de mayo de 2017, de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=34004804

Rueda B. M. (2008). La evaluación del desempeño docente en la universidad. Revista Electrónica de Investigación Educativa 1607-4041, Especial pp. 1-15. México. Consultado el 11 de mayo del 2017, de http://redie.uabc.mx/NumEsp1/contenido-rueda.html

Troche H. P., Serrano G. J. M., Guadarrama R. L. A. (2013). El aprendizaje y la evaluación escolar: una experiencia en el nivel superior. Ed. Universidad Autónoma del Estado de México, México: pp. 201.

Vezub L. F. (2007). La formación y el desarrollo profesional docente frente a los nuevos desafíos de la escolaridad. Profesorado. Revista de currículum y formación del profesorado 1138-414X, 11 pp. 1-23. España. Recuperado el 8 de mayo del 2017, de http://www.ugr.es/local/recfpro/rev111ART2.pdf

Gómez L. V. M., Rosales G. S., García G. J. L., Berrones S. K. (2011). Correlación entre la práctica docente y rendimiento académico en un grupo de estudiantes de medicina *Medicina Familiar*., 13: 117-121.

Martínez. Ch. G. I., Guevara A. A., Valles O. M. M. 2016. El desempeño docente y la calidad educativa Ra Ximhai, 1665-0441, 12: 123-134. México: Recuperado el 8 de junio de 2017, de http://4www.redalyc.org/articulo.oa?id=46148194007

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

La relación de dos factores que inciden en el rendimiento escolar 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], Zaxárovich Káziev Garry[3]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Formación Básica. UALM Edif. 6 cubículo 6311, Col. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, UPIICSA, Calle de Té 950, Col. Granjas México, Iztacalco, Ciudad de México, C. P. 08400, México
[3]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Fed. Rusa.

*Autor para correspondencia: lamoraless@outlook.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
6/septiembre/2017

Palabras clave
Rendimiento, indicadores, socioeconómicos

Keywords
Performance, indicators, socioeconomic

RESUMEN

El presente trabajo es un estudio de dos factores del rendimiento escolar. Se realizó con alumnos de primer nivel de la carrera Ingeniería Química Industrial, de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, del Instituto Politécnico Nacional. El objetivo fue determinar la relación entre el rendimiento escolar y el turno en el que cursan los alumnos; y la relación entre el rendimiento escolar y los ingresos familiares. Se aplicó un cuestionario a 110 alumnos. la investigación es descriptiva, relacional, con perspectiva sociopedagógica. Su diseño es observacional – cuantitativo, transversal. El análisis estadístico fue bivariado. Los datos se procesaron para obtener cifras estadísticas en el programa IBM SPSS Statistics. Con los resultados se determinó la relación entre las varíales para cada alumno y su rendimiento escolar**.** La prueba estadística fue Chi Cuadrado de independencia. Se concluye la relación entre los dos factores analizados y el rendimiento escolar.

ABSTRACT

The present work is a study of two factors of school performance. It was carried out with first level students of the Industrial Chemical Engineering career, of the Higher School of Chemical Engineering and Extractive Industries, of the National Polytechnic Institute. The objective was to determine the relationship between school performance and the students' shift; As well as, the relationship between school performance and family income. A questionnaire was applied to 110 students. The research is descriptive, relational, with sociopedagogical perspective. Its design is observational - quantitative, transverse. Statistical analysis was bivariate. The data were processed to obtain statistical figures in the IBM SPSS Statistics program. With the results, the relationship between the variables for each student and their school performance was determined. The statistical test was Chi Square of independence. We conclude the relationship between the two factors analyzed and school performance.

Introducción

Se sabe que el problema del rendimiento escolar es multifactorial. En una primera tipificación se pueden agrupar en factores tanto externos como internos de la institución. Entre los factores internos a la institución que determinan el rendimiento es el turno en el que cursan los alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE del IPN. Así también se sabe que dentro de los factores externos como el nivel económico y cultural del hogar y de la comunidad de procedencia determinan el rendimiento de los alumnos (De Giraldo & Mera, 2002). Mas recientemente García afirma que el aprendizaje depende del nivel socioeconómico de las familias de los estudiantes y que las escuelas son las que producen las inequidades sociales y económicas de los países (García, 2014). Investigaciones de los últimos años, han puesto énfasis en la importancia que tienen las escuelas en el rendimiento escolar, una vez que se toman en consideración las condiciones socioculturales o socioeconómicas del estudiante.

El presente trabajo se enfocó en determinar (desde el tratamiento de la prueba estadística de Chi cuadrado con un rango de confianza de 5%) la posible existencia de la relación entre el rendimiento escolar de los estudiantes y dos factores; el primero fue el turno en el que cursan los alumnos y el segundo factor fue nivel de ingresos familiares de los alumnos que el primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial periodo 2016 - II de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), del Instituto Politécnico Nacional (IPN).

Entre los retos que enfrenta actualmente el IPN se encuentran mejorar el rendimiento escolar, la deserción, la eficiencia terminal de los alumnos entre otros. El IPN en el Modelo Educativo adquiere el compromiso de lograr que la mayoría de los alumnos terminen con éxito sus estudios (NME, 2004, 72).

Por lo anterior, las interrogantes a investigar son:

¿Existe asociación entre el rendimiento escolar y el turno en el que cursan los alumnos en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo II 2016 de la ESIQIE – IPN?

¿Existe asociación entre el rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares de los alumnos que cursan el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial periodo II 2016 de la ESIQIE – IPN?

El Marco Referencial

El rendimiento escolar se originó en el modelo económico industrial. Este modelo centra todos los esfuerzos en el incremento de la productividad y calidad, de trabajadores, procesos de producción, servicios, etcétera. En el trascurso de los años este modelo de medición de la eficiencia, productividad y calidad se trasladó a distintos ámbitos sociales, entre ellos el educativo. En la esfera de la educación el rendimiento como criterio de racionalización de la productividad y calidad de la educación, tiene que ver con la cuantificación del rendimiento de sus distintos insumos: procesos, recursos y actores; persiguiendo como fin, poner en términos de cifras su contribución al desarrollo económico y social.

Para Camarena, Chávez y Gómez, estos consideran al rendimiento académico o escolar como la evaluación del aprovechamiento escolar o desempeño de los estudiantes, que se realiza a través de la medición que los docentes hacen de los aprendizajes que estos logran a lo largo de un curso, grado, ciclo o nivel educativo; realizando dicha medición siempre en relación con los objetivos y contenidos del programa. El rendimiento académico se expresa a través de representaciones empíricas que dan cuenta de la totalidad del proceso escolar de un periodo determinado, que definen su sistematización y que son expresadas a través de representaciones como las calificaciones de alumnos, acreditación, reprobación y egreso entre otras (Camarena, Chavez G., & Gómez V., 1985). En este punto es necesario subrayar la tendencia en la bibliografía consultada a descomponer el rendimiento académico en dimensiones cuantificables para cada uno de los agentes del sistema educativo: alumnos, docentes, centros escolares, investigadores y mandos administrativos. En el caso de los alumnos, entre las dimensiones definidas para medir su rendimiento están: calificaciones, aprobación, reprobación, egreso, titulación, deserción, entre otros. Esto lo podemos verificar en las siguientes definiciones del rendimiento escolar. Tomando como punto de partida estas variables, consideramos que, para efectos de nuestro estudio, la categoría: aprovechamiento que es sinónimo de rendimiento escolar, que definen en la ESIQIE-IPN y que descomponen en los indicadores: inscritos, reincorporados, matrícula, aprobados, reprobados en una 1 o más unidades de aprendizaje, bajas y deserción; son la formulación de los indicadores que la propia institución implementó para medir el rendimiento de los alumnos. Cabe aclarar que, en nuestra investigación únicamente tomaremos dos indicadores: aprobados y reprobados, ya que consideramos a nuestra variable

nominal, y en ella solamente existe el éxito o el fracaso y a partir de ellos se evalúa el rendimiento escolar del alumno.

Factor económico

Definiciones: se entiende por factores socioeconómicos al "conjunto de elementos económicos y sociales, susceptibles de estudio, para la determinación de las características económicas y sociales de una población (demografía, actividades económicas, educación, sanidad, empleo, etc.)" (Armenta Nereyda G, 2008). De acuerdo con Armenta los factores socioeconómicos que se deben estudiar en la investigación educativa son: Nivel escolar de los padres, nivel económico, trabajo del alumno, estado civil, noviazgo o pareja, amigos, tiempo libre. En su investigación Armenta estudió factores como: tener familia, pareja, amistades dentro y fuera de la escuela, tener un trabajo, dinero, tecnología y diversión, para conocer que tanto afectan estos en el desempeño de los estudiantes. Para nuestra investigación consideramos el nivel de ingresos familiares, considerados en términos de los salarios mínimos totales aportados por el conjunto todos los miembros de la familia.

Metodología

Delimitación temporal

Para la investigación se tomaron los resultados de la encuesta que se aplicó a los alumnos del primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial en el periodo 2016 – II.

Delimitación demográfica

El estudio estuvo conformado por un total 110 alumnos inscritos en el segundo semestre la carrera de Ingeniera Química Industrial en el periodo diciembre 2016-II de la ESIQIE.

Delimitación teórica

El estudio se llevó acabo de acuerdo con la Asociación Nacional de Universidades e Instituciones de Educación Superior (ANUIES) (1985), área general: Educación Superior, desde la perspectiva sociopedagógica.

Hipótesis para el turno

$\mathbf{H_{0:}}$ No existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el turno en que cursan los alumnos.
$\mathbf{H_{1:}}$ Existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el turno en que cursan.

Hipótesis para el nivel de ingresos familiares

$\mathbf{H_{0:}}$ No existe asociación entre el rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares de los alumnos.
$\mathbf{H_{1:}}$ Existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el nivel de ingresos familiares de los alumnos.

Metodo y diseño de la investigación

La presente investigación es de tipo relacional descriptivo. En la tabla 1 se muestran las variables**.** Es un diseño Observacional – cuantitativo, y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable rendimiento escolar y los datos fueron recabados de periodo 2016 II. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2016 – II.

Tabla 1. Variables e indicadores.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Rendimiento escolar	Aprobación	A	Nominal
	Reprobación	R	Nominal
Turno	Matutino	M	Nominal
	Mixto	MX	Nominal
	Vespertino	V	Nominal
Nivel de ingresos familiares	Alto	NA	Nominal
	Medio	NM	Nominal
	Bajo	NB	Nominal

El tipo de investigación es observacional en función de que no hubo intervención del investigador; los datos reflejan la evolución natural de los eventos, ajena a la voluntad del investigador (Supo, 2012).

Es una investigación prospectiva, ya que los datos se recogieron a propósito de la investigación. Por lo que se posee control de sesgo de medición. El análisis estadístico es bivariado ya que se analizan las variables rendimiento escolar y su relación con cada variable. La unidad de estudio es el rendimiento académico. Es una investigación analítica porque tiene un análisis relacional entre 2 variables por cada objetivo.

La prueba estadística para determinar la relación entre las variables fue la prueba estadística de Chi cuadrada para la hipótesis referente al turno y de continuidad de Yates para la hipótesis de los ingresos familiares de los alumnos**.** Debido a que es una investigación descriptiva relacional de dos variables por cada objetivo, solo se describe o estima parámetros de estudio a partir de una población. El objeto de estudio es la población de la ESIQIE que cursa la carrera de Ingeniería Química Industrial en el periodo 2016 – II.

Instrumento de investigación

El instrumento utilizado para medir las variables de rendimiento escolar y el nivel socioeconómico tiene las siguientes características:

Ficha técnica del instrumento de para medir el nivel socioeconómico y el rendimiento escolar

Nombre: Estudio socioeconómico
Autor: Universidad Estatal del Valle de Ecatepec
Universidad: Universidad Estatal del Valle de Ecatepec.
Grado de Aplicación: primer semestre.
Forma de Aplicación: Individual.
Duración de la Prueba: 35 minutos aproximadamente.
Área que evalúa: Datos generales, nivel socioeconómico.

Muestra
Es no probabilística a criterio y conveniencia del investigador y a propósito de la investigación debido a que la elección de la muestra fue de manera informal y condicionada. El cuestionario socioeconómico se aplicó a 110 alumnos.

Recolección de datos
Los datos de la muestra fueron proporcionados por el cuestionario que se aplicó a 110 alumnos del primer nivel que cursan la Carrera de Ingeniería Química Industrial del periodo 2016 – II en el mes de junio de 2016. Los cuestionarios fueron aplicados al término del semestre después del último examen extraordinario. Una vez recolectados los datos se procesaron en el Programa IBM SPSS Statistics Versión 22.

Resultados y discusión

Resultados de la asociación del rendimiento escolar y el turno en que cursan los alumnos

Resultados de la muestra; solo se validaron 107 encuestas, debido a que tres encuestas no fueron contestadas correctamente o estaban incompletos.

A los resultados después de la aplicación de evaluar a cada uno de los alumnos encuestados de la base de datos, en el programa IBM SPSS Statistictis se aplicó la prueba de Chi cuadrado que sirve para realizar la comparación entre las dos variables categóricas nominales. Los resultados se encuentran en la tabla 2, que muestran que el rendimiento escolar es más alto en los alumnos que cursan en el turno matutino con 22 alumnos aprobados mientras que el turno mixto aprobaron 2 alumnos y el vespertino solo aprobó uno.

Tabla 2. De asociación de variables de rendimiento escolar y el turno. (N=frecuencia).

	Turno						Total	
	Matutino		Mixto		Vespertino			
Rendimiento Escolar	N	%	N	%	N	%	N	%
Aprobado	22	34	2	8	1	5.9	25	23.4
Reprobado	42	65.6	23	92	16	94.1	81	76.4
Total	64	100	25	100	17	100	106	100

Valor de Chi cuadrado X^2 = 10.435 (p=0.00123%)

Posteriormente se aplicó la prueba de independencia con el fin de asociar las dos variables de acuerdo a la metodología que está recomendada por Supo para esta prueba: dicotomizar las variables (Supo, 2012). En consecuencia, se asociaron los valores del turno mixto y vespertino debido a que los alumnos del turno mixto solo dos alumnos aprobaron y en el vespertino uno; mientras que el turno matutino se encontraron 22 alumnos aprobados. Por lo que se realizó una sola columna con los valores de los dos turnos mixto y vespertino como se muestra en la tabla 3.

En el de Test de independencia se consideró que el error máximo aceptado es el 5%, y se obtuvieron los resultados que se muestra en la tabla 3, de la aplicación del software SPSS, y de donde se concluye que ambas variables cumplen con la hipótesis del investigador (hipótesis positiva), por lo que se acepta la hipótesis de que existe asociación entre turno en que los alumnos cursan la carrera y el rendimiento escolar de los mismos.

Tabla 3. De asociación de variables.

	Turno				Total	
	Matutino		Mixto – Vespertino			
Rendimiento Escolar	N	%	N	%	N	%
Aprobado	22	20%	3	2.8%	25	23.4
Reprobado	42	39.6%	39	36.8%	81	76.4%
Total	64	100%	42	100%	106	100%

Valor de Test de independencia X^2 = 10.435 (p=0.00123%)

De acuerdo a la metodología de Supo se realizó el proceso de significancia, mismo que podemos observar en la tabla 4.

TABLA 4. Significancia estadística.

1	Plantear hipótesis $H_{o:}$ No existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el turno matutino en que cursan $H_{1:}$ Existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el turno Matutino en que cursan
2	Se estableció un nivel de significancia (alfa) α =**0.05,** que en porciento es igual a 5%
3	La prueba estadística fue Chi cuadrado de test independencia.
4	El p valor fue de 0 .001237 encontrado en la prueba estadística: interpretación del p valor; Con una probabilidad de error del 0.1237% existe asociación entre el rendimiento escolar y el turno en que cursan los alumnos
5	Toma de decisiones (dar como respuesta a una de las hipótesis) Existe asociación entre el rendimiento escolar y el turno en el que cursan los alumnos, de la carrera de Ingeniería Química Industrial.

Análisis e Interpretación

El rendimiento escolar es más alto en el turno matutino con respecto a los alumnos que cursan en los turnos mixto y vespertino de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE-IPN.

Resultados y análisis de la asociación del rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares

Los resultados de la comparación de las variables del rendimiento escolar y el nivel de ingresos mensual familiar se muestran en la tabla 5. En los ingresos menores de $2,191, equivqlente a menos de un salario mínimo ninguno aprobó y 7 reprobados. En el intervalo de $2,191 a $4,382 equivalentes de 1 a 2 salarios mínimos aprobaron 9 alumnos y 24 reprobaron. En el intervalo de $4,382 a $6,573 equivalentes de 2 a 3 salarios mínimos aprobaron 6 alumnos y 16 reprobaron. En el intervalo de $6,573 a $8,764 equivalentes de 3 a 4 salarios mínimos aprobaron 2 alumnos y 8 reprobaron. En el intervalo de $8,764 a $10,956 equivalentes de 4 a 5 salarios mínimos aprobaron 3 alumnos y 6 reprobaron. En el intervalo de $10,956 a $13,146 equivalentes de 5 a 6 salarios mínimos aprobaron 2 alumnos y 8 reprobaron. En el intervalo de $15,337 a $17,529 equivalentes de 7 a 8 salarios mínimos aprobaron 0 alumnos y 3 reprobaron.

Tabla 5. Asociación del rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares.

Tabla cruzada Rendimiento Escolar y el nivel de ingresos mensual familiar

	Nivel de ingresos familiares mensual							
	Menos de $2,191	De $2,191 a $4,382	De $4,382 a $6,573	De $6,573 a $8,764	De $8,764 a $10,956	De $10,956 a $13,146	De $15,337 a $17,529	Total
	0	9	6	2	3	2	0	25
	7	24	16	8	6	8	3	82
	7	33	22	10	9	10	3	107

En la asociación del rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares, previamente se asoció en un grupo a los alumnos que tienen ingresos familiares menores a cuatro salarios mínimos y el otro grupo a los que tienen ingresos mayores a cuatro salarios mínimos, debido a que los alumnos que tienen mayores ingresos a 4 salarios mínimos son los menos. Por lo que, se realizó una sola columna con los valores como se muestra en la tabla 6.

Se consideró para la prueba estadística, que el error máximo aceptado fuera de 5%, los resultados obtenidos de la aplicación del software SPSS, se muestran en la tabla 6. Estos resultados demuestran que ambas variables cumplen con la hipótesis del investigador, por lo que se acepta la hipótesis afirmativa, que existe asociación entre el nivel de ingresos familiares de los alumnos y el rendimiento escolar.

Tabla 6. De asociación de variables.

	Nivel de Ingresos familiares de los alumnos				Total	
	Menor a cuatro salarios mínimos		Mayor a cuatro salarios mínimos			
Rendimiento Escolar	N	%	N	%	N	%
Aprobado	22	20.4	3	2.8	25	23.1
Reprobado	59	54.6	23	21.3	82	75.9
Total	79	75.9	26	24.1	107	100

Valor de test de independencia X^2 = 10.435 (p=0.003%)

Interpretación del proceso significancia

Con los resultados de del procesamiento estadístico de chi cuadrado se puede afirmar que en la ESIQIE del IPN de la Ciudad de México existe relación entre el rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares de los alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial de acuerdo a los resultados que se muestran en la tabla 7.

TABLA 7. Proceso de significancia estadística.

1	Plantear hipótesis $\mathbf{H_{o:}}$ No existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el nivel de ingresos familiares de los alumnos $\mathbf{H_{1:}}$ Existe asociación entre el rendimiento escolar de los alumnos y el turno Matutino en que cursan
2	El nivel de significancia (alfa) α=5%. Equivalente a 0.05_
3	Pruebas estadísticas utilizadas a) Chi cuadrado de independencia. b) Corrección de Yate
4	El p valor es igual a 0.003 equivalente a 0.3% Lectura del p valor. Con una probabilidad de error del 0.3% existe asociación entre el nivel de ingresos familiares de los alumnos y el rendimiento escolar
5	Toma de decisiones. Existe asociación entre el rendimiento escolar y el nivel de ingresos familiares de los alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial

Prueba de Yates

Posteriormente se realizó la prueba de Yates o Corrección de continuidad. Debido a que en el procesamiento de la tabla cruzada descriptiva se encontró que el p valor es igual a 0.003 = 0.3% en la prueba de Chi cuadrado y se encontró una casilla con valor menor a 5. Después de aplicar la prueba de Yates se encontró que el p valor es igual a 0.038 = 3.8%. Además, cero casillas tienen valores menores a 5 los valores de las casillas obtuvieron valores inferiores a cero.

La prueba de Yates se realizó para confirmar que realmente existiera valores de error menores al 5% del que se había propuesto: El primero fue de 0.03% con la prueba de Chi cuadrado y la de continuidad Yates fue de 3.8%, por lo que se confirma que existe relación entre el nivel socioeconómico y el rendimiento escolar de los alumnos.

Conclusiones

Como resultado de la investigación sobre la asociación existente entre los factores rendimiento escolar y el turno en que cursan los alumnos, se encontró que, si existe relación entre el rendimiento escolar y el turno matutino siendo este más alto con respecto a los alumnos que cursan en los turnos mixto y vespertino.

En el caso de los factores rendimiento escolar y nivel de ingresos familiares de los alumnos, se concluye que existe relación. Se concluye que los ingresos familiares de los alumnos son muy bajos. Sin embargo, el mayor rendimiento escolar se encuentra en este rango de bajos de ingresos familiares. Asi pues que los ingresos familiares de los alumnos son inversamente proporcionales al rendimiento escolar. Los factores que intervinieron en el estudio revelan que a mayores ingresos familiares el rendimiento escolar disminuye.

La importancia del estudio radica en la identificación de dos factores socio económicos que determinan el rendimiento escolar de los estudiantes, lo que hace viable la utilización de metodología empleada en este estudio, para indagar sobre otros factores socioeconómicos que pueden estar determinando de igual manera el rendimiento escolar, incluso ya no solamente para una carrera sino para todas las carreras y en todos los semestres de la ESIQIE-IPN.

Referencias

Armenta Nereyda G, .. P. (24 de sep de 2008). Factores socioeconómicos que intervienen en el desempeño académico de los estudiantes universitarios de la Facultad de Ciencias Humanas de la Universidad Autónoma de Baja California. (U. N. Facultad de Psicología, Ed.) *Revista de Investigación en Psicología UNMSM, VOL. 11*(Nº 1). Obtenido de http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/psico/article/view/3888.

Camarena, C. M., Chavez G., A. M., & Gómez V., J. (Enero-marzo de 1985). Reflexiones en torno al rendimiento escolar y a la eficiencia terminal. (P. ANUIES, Ed.) *Revista de educación Superior, 14*(53). Obtenido de http://publicaciones.anuies.mx/acervo/revsup/res053/txt2.htm.

De Giraldo, L., & Mera, R. (2002). *Clima social escolar: percepción del estudiante.* Recuperado el 30 de Marzo de 2017, de En Red: http: //colombiamedica.univalle.edu.co/Vol31No1/clima.html.

García, J. M. (2014). Factores que influyen en el rendimiento escolar en la educación media superior: Estudio diagnóstico en la asignatura de matemáticas en el Estado de México. *Revista Iberoamericana para la Investigación y el Desarrollo Edu*.

IPN (2010) Reglamento Interno del Instituto Politécnico Nacional, México.

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

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, usando software libre

Aguirre Jones Martha Patricia[1*] Rangel Zamudio Luis Ignacio,[2] Zamora Celis Blanca[3]

[1]Departamento de Formación Básica (DFB) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), Edificio 6 1er. Piso, Unidad Profesional Adolfo López Mateos (UPALM), Ciudad de México, C. P. 07738, México.
[2]Departamento de Formación Básica (DFB) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Edificio 6 1er. Piso. Unidad Profesional Adolfo López Mateos (UPALM), Ciudad de México, C. P. 07738, México.
[3]Departamento de Ingeniería Química Industrial (DIQI) de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), Edificio 7 1er. Piso, Unidad Profesional Adolfo López Mateos (UPALM), Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
24/agosto/2017

Palabras clave
Diagnóstico, Matemáticas, Software Libre

Keywords
Diagnosis, Mathematics, Free Software

RESUMEN

Este documento presenta los resultados de un proyecto académico que inició el 2013, cuyo objetivo fue usar una plataforma informática para agilizar la evaluación diagnóstica de conocimientos de Matemáticas y aplicarla, en la semana de iniciación, a los alumnos de nuevo ingreso de las carreras que se imparten en la ESIQIE – IPN. Esta experiencia fue de tipo exploratoria y piloto y el examen en línea se aplicó a una muestra por conveniencia de alumnos de las tres carreras. Esta modernización implicó la necesidad, por parte de los autores, de conjugar conocimientos en informática y pedagogía aunados a los del área de Matemáticas a profundidad. El montaje del examen en MOODLE permitió obtener datos e información del conocimiento de los alumnos y entregarla de manera inmediata a los docentes, para establecer estrategias específicas y nivelar los conocimientos previos de los alumnos que cursarán varias asignaturas de Matemáticas durante sus carreras.

ABSTRACT

This document presents the results of an academic project that began in 2013, whose objective was to use a computer platform to accelerate the diagnostic evaluation of Mathematics knowledge and to apply it, in the week of initiation, to the new students of the courses that are taught in the ESIQIE - IPN. This experience was of an exploratory and pilot type and the online exam was applied to a sample for the convenience of students of all three professional careers. This modernization implied the need, on the part of the authors, to combine knowledge in computer science and pedagogy together with those in the field of Mathematics in depth. The assembly of the exam in MOODLE allowed to obtain data and information of the knowledge of the students and to give it immediately to the teachers, to establish specific strategies and to level the previous knowledge of the students who will attend several subjects of Mathematics during their careers.

Introducción

La masificación en la educación superior ha sido abordada desde hace varios años como (Rodríguez, 1978) y hasta la fecha como (Esteban Gallo, 2005), (Iturreta, 2014) y por varios investigadores más, quienes han estudiado diversos aspectos de este fenómeno educativo; en el aspecto de evaluación, un análisis en Latinoamérica es presentado por (Sobrinho, 2005) de manera general; en este trabajo se abordará el aspecto puntual de la modernización de la evaluación diagnóstica tradicional debido a la masificación. El aumento de la demanda de un lugar en las Instituciones de Educación Superior (IES) en México es cada vez más fuerte, basta con observar el número de fichas que se reparten en las dos máximas casas de estudio en México, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), según (Olivares, 2014) o en el Instituto Politécnico Nacional (IPN), según datos del (Excelsior, 2014), cuyo número se ha incrementado en un 40 % en los últimos 5 años, según datos presentados en (Educación y Cultura, 2013). Por lo que respecta al IPN, la demanda de lugares por parte de los aspirantes rebasa con mucho la oferta de lugares disponibles, según comentarios de la ex - directora general Dra. Yoloxóchitl Bustamente Díez, según datos presentados en (MEI, 2004) y en (Notimex, 2014). Este fenómeno provoca que muchas de las actividades propias del proceso educativo bajen en calidad, como la atención personalizada y revisión de tareas; pero la actividad más afectada, es la evaluación ya que este trabajo se multiplica al incrementarse el número de estudiantes que se atienden por grupo oficial. Sobre todo, las actividades de evaluación diagnóstica se convierten en una fuerte carga para el docente, en especial en los primeros semestres de las carreras de ingeniería en el IPN, donde el número de alumnos rebasa los 40 estudiantes por grupo oficial.

Otra realidad de esta masificación, es que el nivel de conocimientos que presentan los alumnos que ingresan al IPN y en especial a las ingenierías, presenta una alta heterogeneidad debido múltiples factores, pero una realidad es que los jóvenes aspirantes requieren demostrar un buen nivel de manejo de Matemáticas como el antecedente idóneo para tener un buen desempeño dentro del IPN. Es un hecho que no todos los egresados del nivel de educación media superior tienen el nivel adecuado para ingresar a cualquier IES del país, y para ser alumno del IPN, el requerimiento es aún más alto.

Con el paso de los últimos 5 años, se ha observado que la mayoría de los alumnos que ingresan a las áreas de Ciencias Básicas de las carreras de ingeniería en el IPN, presentan serias deficiencias conceptuales en todas las Ramas de las Matemáticas. Aunado a ello, se ha tomado conciencia de que existen varios factores que inciden en el bajo nivel de aprovechamiento de los alumnos y entre los más evidentes son: no se cumple en su totalidad los programas de las materias de Matemáticas en los niveles precedentes; los profesores no profundizan en el conocimiento matemático; no se fomenta la discusión conceptual ni la utilidad del concepto matemático en la ciencia; se privilegia la mecanización por encima del razonamiento y por otro lado, los alumnos carecen de buenos hábitos de estudio. Aunado a ello, lamentablemente el examen de ingreso al IPN no refleja la realidad cognoscitiva en conocimientos de Matemáticas y el alumno que recién ingresa a las aulas del nivel de educación superior, se forma una falsa creencia de que su nivel cognoscitivo es el apropiado para iniciar su formación como ingeniero y esta idea, está muy lejos de ser una verdadera realidad.

Por otro lado, el cambio curricular promovido por la Secretaría de Educación Pública (SEP,2010) sobre migrar la educación tradicional al Enfoque Basado en Competencias (EBC), ha tenido implicaciones tanto administrativas como académicas, como son: la reducción de horas frente a grupo; los docentes tienen que atender una mayor cantidad de grupos para cubrir el número de horas indicadas en su plaza docente y el reto de impartir una amplia lista de temas, en poco tiempo. También, estos cambios implican atender un mayor número de alumnos por grupo oficial, dar un mayor número de asesorías, revisar mayor número de tareas y ejercicios y un mayor número de exámenes por evaluar. Además, el EBC hace énfasis en realizar exámenes de diagnóstico a todos los alumnos en todas las materias que cursen, como el requisito idóneo para iniciar de manera óptima un curso formal en la universidad. Esta tarea implica el diseño de exámenes de los conocimientos previos que los estudiantes deben demostrar antes de iniciar el curso formal y determinar el tipo y la cantidad de conceptos que se requieren en cada materia, es una actividad de análisis y consenso entre los cuerpos colegiados de cada área del conocimiento, que no siempre es sencilla de realizar.

Un profesor de la educación superior que atienda grupos del 1er año de una carrera de ingeniería en una escuela pública como la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), del IPN y que realice la actividad de diagnóstico de sus alumnos sobre conocimientos de Matemáticas de forma tradicional, tendrá que realizar las siguientes actividades:

1. decidir los temas más importantes de Matemáticas que el estudiante deberá demostrar un manejo apropiado y en niveles aceptables.

2. elegir el tipo de reactivo que se realizará, ya sea conceptual o de procedimiento.
3. elegir la estructura del reactivo, ya sea de opción múltiple, de respuesta corta, calculada, etc.
4. conformar de la prueba escrita, con un número de reactivos pertinentes para evaluar los conceptos matemáticos elegidos.
5. ajustar las instrucciones de la prueba y el número de hojas del examen.
6. realizar el fotocopiado para cada alumno, considerando al menos 40 jóvenes por grupo.
7. planear la sesión de aplicación para cada grupo dentro de las sesiones programadas, lo que implica la pérdida de esa clase.
8. considerar el tiempo de aplicación de al menos 2 horas para el examen.
9. revisar y calificar cada uno de los exámenes de los alumnos, si se considera que el examen contempla 100 reactivos por 40 alumnos por cada grupo y atendiendo 4 grupos, el cálculo arroja un total de 16,000 reactivos.
10. procurar la entrega de las calificaciones al alumno en un plazo que varía entre 4 a 8 días hábiles.
11. realizar la retroalimentación de los resultados de la prueba escrita con los alumnos en una sesión posterior a la aplicación del examen.

Como se puede apreciar, esta tarea se vuelve muy grande por el número de alumnos que se tienen que atender e implica alrededor de 15 horas de gabinete por cada grupo, para su planeación, ejecución y evaluación. Los autores presentamos esta situación académica con cifras reales, para que se dimensione el trabajo docente que se realiza en el nivel de educación superior y se entienda la inquietud de introducir el uso de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC's), para agilizar la tarea del diagnóstico de los estudiantes, ante los cambios académicos promovidos por los funcionarios de SEP y del propio IPN. Por ello, este equipo de trabajo se planteó la pregunta: ¿existe alguna herramienta informática que permita realizar exámenes en línea?, ¿qué herramientas computacionales permiten montar una galería de reactivos que se califiquen de forma inmediata?, y la respuesta se encontró: en el software libre, específicamente la plataforma informática MOODLE.

El diseño de esta experiencia estuvo a cargo de profesores de carrera, de tiempo completo y con amplia experiencia docente, quienes realizaron un ejercicio de análisis para identificar las Ramas y los temas de los conocimientos básicos de Matemáticas que el estudiante debe dominar antes de iniciar su formación como ingeniero en las aulas de la ESIQIE del IPN. Después de varias sesiones de trabajo, se eligieron los temas más relevantes de Matemáticas para incluir en el diseño de la prueba diagnóstica tradicional y se acordó usar reactivos de opción múltiple por su facilidad en su elaboración.

Se consideró aplicar esta prueba a los alumnos oficialmente inscritos en los grupos de los autores y cubrir las tres carreras que se imparten en ESIQIE, a saber: Ingeniería Química Industrial (IQI), Ingeniería Química Petrolera (IQP) e Ingeniería en Metalurgia y Materiales (IMM), con la intención de hacer una exploración piloto de alumnos de nuevo ingreso de toda la escuela.

La conformación del marco teórico que sustentó este diseño consideró temas de tipo pedagógico, de manejo de tecnología y un dominio de los conocimientos de Matemáticas. En la actualidad, la incorporación de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) como el soporte tecnológico de actividades académicas pasó de ser una moda a una actividad permanente en la educación superior y buscando mejorar el proceso de la evaluación diagnóstica de los alumnos, los autores consideraron esta posibilidad para obtener primer acercamiento al nivel de conocimientos previos que exhiben los estudiantes en el ámbito matemático.

La propuesta debería tener un sustento teórico y por ello, se consideraron conceptos como educación semi –presencial presentado por (Peralta, 2006) que indica que los materiales constituyen los pilares fundamentales sobre los cuáles funciona la educación a distancia. Por ello, la prueba diagnóstica tradicional se transformó en un material digital que se presentara en línea al alumno. También se incluyó la propuesta de (Salmon, 2002) que señala que las mejores e – actividades son aquellas que requieren esfuerzo, que merecen la pena realizar y que son activas y por ello, se buscó que la evaluación se realizara en línea, ya que los exámenes en papel, de manera tradicional son aburridos para el alumno y si son de Matemáticas, habrá que agregar la componente de aversión.

Es importante señalar que la experiencia de los autores adquirida durante varias décadas de docencia en la modalidad presencial, fue la base para crear una actividad dirigida y por ello, se incluyó la propuesta presentada por (Peralta, 2006) en el sentido de que la educación a distancia es una modalidad alternativa y complementaria a la educación presencial, no la reemplaza ni la invalida y por ello, se consideró que el examen de diagnóstico debería realizarse dentro de las sesiones presenciales y de preferencia, en la primera semana de clases del curso normal, como complemento de las clases tradicionales.

También se incorporó la propuesta presentada en (Instructional, 2015) sobre que la educación a distancia,

es el proceso de extender el aprendizaje y/o proveer oportunidades de compartir recursos instruccionales desde un aula a otra [...] usando videos, audio, computadoras, comunicaciones multimediales o alguna combinación de todos estos medios con los métodos de enseñanza tradicionales y por ello, la propuesta que se presenta, contempla la migración del examen de diagnóstico tradicional en papel a una evaluación diagnóstica *en línea* apoyado con la plataforma informática MOODLE y aprovechar las bondades que este software libre ofrece.

El deseo de modernización del proceso de enseñanza – aprendizaje, llevó a los autores a incluir la propuesta de que un examen no sería exitoso si no se colocan los materiales entre los actores de este proceso y por ello, se incluyó la propuesta de (Alfonso, 2013) que indica que no hay modo de llevar a cabo procesos de enseñanza-aprendizaje eficaces separando a los actores de los mismos en el espacio y en el tiempo, sin poner en juego una serie de recursos didácticos específicos, organizados sistemáticamente y por ello, el diseño del examen de diagnóstico tradicional se centró en definir las ramas de las Matemáticas, los temas y los conceptos indispensables que el alumno debería dominar y que los reactivos elaborados, se califiquen bajo un criterio unificado para evitar la subjetividad del profesor al momento de calificar los exámenes.

Dentro de la búsqueda de información realizada, se detectó un documento del (ITE, 2015) que señala que hay varias técnicas utilizadas en el proceso de enseñanza-aprendizaje en ambiente de red y que existen cuatro técnicas fundamentales de enseñanza grupal en línea:

- Individuales
- Uno a uno
- Uno a muchos: Utiliza la lista de discusión moderada, los educandos tienen acceso al material que sitúa un profesor. La comunicación que se establece es unidireccional, los estudiantes básicamente reciben mensajes o tareas para resolver, donde deben aplicar conocimientos concretos. A este tipo pertenecen: las clases en línea, las dramatizaciones, la cartelera electrónica y los simposios o paneles.

Finalmente, se incluyó la propuesta que presenta (Gallego, 2012) quien señala que un AVA debe permitir, mediante una interfaz, que el diseñador del curso presente a los estudiantes de manera constante e intuitiva, todos los componentes requeridos para el desarrollo de un curso de educación o entrenamiento. Aunque lógicamente no es un requisito, un AVA en la práctica hace uso extensivo de computadoras y del Internet. Un AVA puede implementar los siguientes elementos: [...]

- Autoevaluaciones, que pueden ser guardadas de forma automática.
- Procedimientos formales de evaluación, siendo esta herramienta la que los autores buscaron para agilizar la evaluación diagnóstica.

En la búsqueda de software que permitiera realizar estas actividades, se ubicó la plataforma informática de MOODLE, acrónimo de Module Object-Oriented Dynamic Learning Environment (Entorno Modular de Aprendizaje Dinámico Orientado a Objetos) que acorde con (Gallego, 2012) es una aplicación web de tipo Ambiente Educativo Virtual, que ayuda a los educadores a crear comunidades de aprendizaje en línea. Este software presenta un módulo específico para la evaluación con diversos tipos de reactivos y se tomó la decisión de considerarlo como el eje rector para el montaje del examen tradicional. Este software es gratuito, se descarga inmediatamente desde el sitio oficial y puede ser instalado en una PC personal o en un servidor.

Desarrollo

El nivel de investigación es descriptivo.

Esta experiencia académica se presenta en dos apartados, ya que en cada uno de ellos se requirieron de actividades coordinadas.

A) Configuración del sistema informático.

- A.1.- Descarga e instalación de la plataforma MOODLE en el servidor asignado.
- A. 2.- Creación del curso de precálculo en MOODLE.
- A. 3.- Creación de la galería de reactivos de las cuatro ramas de matemáticas seleccionadas.
- A.4.- Creación del exámen diagnóstico de Precálculo de acuerdo al orden de temas previamente elegidos por la academia de Matemáticas: Aritmética, Álgebra Básica, Funciones, Trigonometría y Geometría Analítica.

B) Actividades que realizan los alumnos para realizar el examen.

- B. 1.- Creación manuel de cuentas para que cada alumno obtenga usuario y contraseña que le permitite ingresar al sistema.
- B.2.- Ingreso a la página para obtener acceso al sistema.

B.3.- Dirigirse consecutivamente al curso Precálculo y al exámen de diagnóstico.
B.4.- Conclusión del examen y el sistema devuelve los resultados al alumno, permite la revisión item por item para conocer errores y aciertos.

Resultados y Discusión

Hasta el día de hoy, la aplicación del examen ha sido exitosa en muchos sentidos y se enlistan a continuación los más sobresalientes.

El grupo de profesores de la academia de Matemáticas decidió considerar sólo 66 conceptos, como los más importantes a evaluar.

Se creó el curso para Precálculo dentro de la plataforma de MOODLE, como se aprecia en la Figura 1.

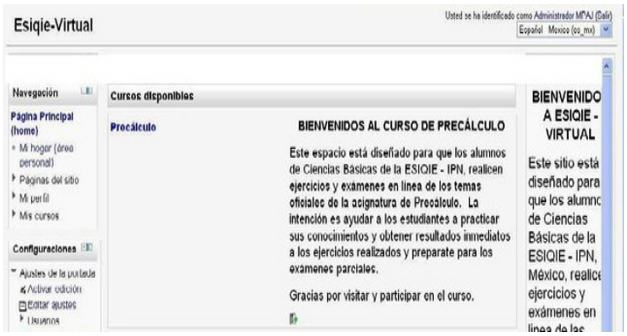


Figura 1. Impresión de pantalla del espacio para el curso de Pre cálculo. (Propiedad de los autores).

Se creó la galería de reactivos para las ramas y temas de Matemáticas seleccionados, como se muestra en la Figura 2.

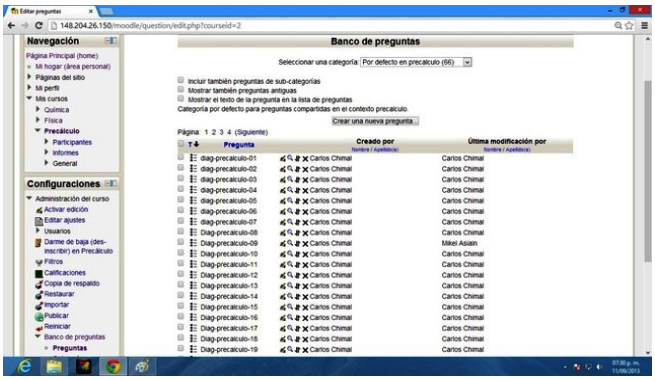


Figura 2. Impresión de pantalla de la categoría para los reactivos del examen.

Se capturaron ítems y distractores incluyendo la respuesta correcta, como se aprecia en la Figura 3.

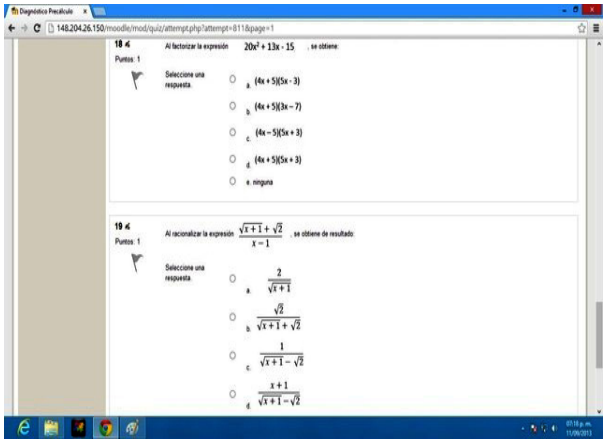


Figura 3. Impresión de pantalla de la captura de reactivos y respuesta correcta.

MOODLE, permite incluir gráficos en los reactivos como se aprecia en la Figura 4.

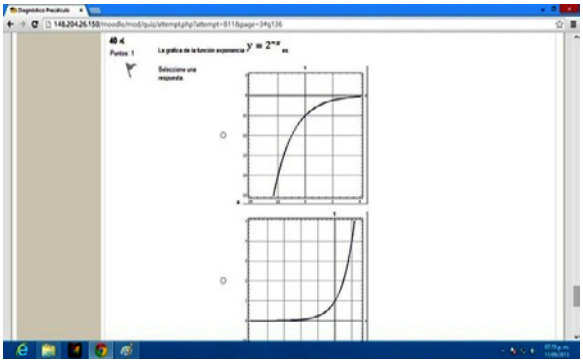


Figura 4. Impresión de pantalla de las gráficas para el examen.

Se creó el espacio para el examen de diagnóstico de la materia como se muestra en la Figura 5.

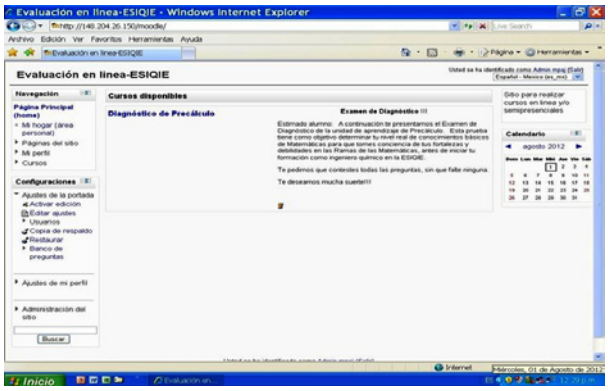


Figura 5. Impresión de pantalla del espacio destinado para el examen diagnóstico.

Se crearon cuentas manuales de usuario y contraseña para los alumnos, como se muestra en la Figura 6.

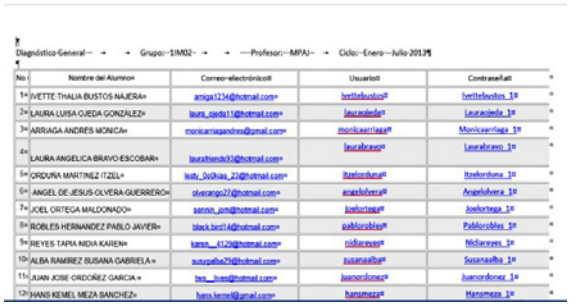


Figura 6. Impresión de pantalla del listado de usuarios y contraseñas para acceso al sistema.

Después de ingresar al examen, se presenta una bienvenida y las instrucciones generales del examen, como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Impresión de pantalla de la bienvenida al examen e instrucciones.

Al finalizar el examen, MOODLE proporcionó los resultados de forma inmediata y el alumno realizó la revisión de aciertos y errores, como se presenta en la Figura 8.

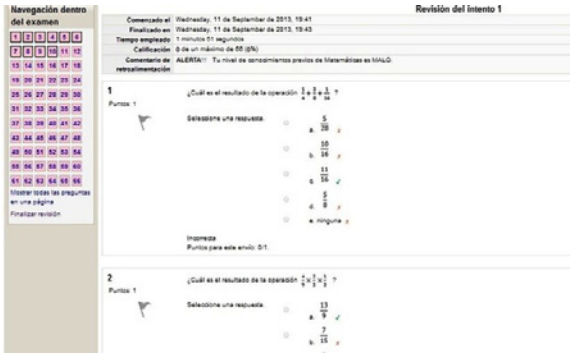
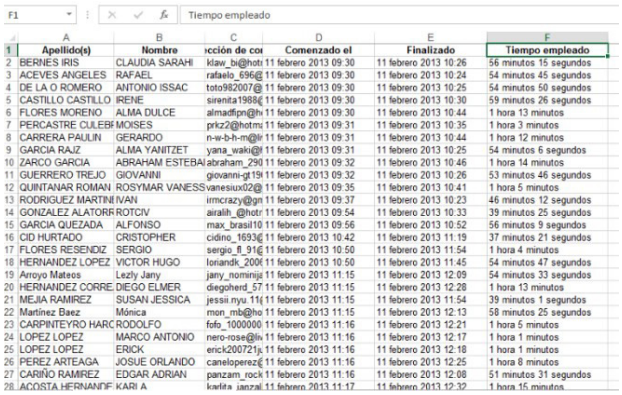


Figura 8. Impresión de pantalla de los resultados del examen y retroalimentación.

Se redujo drásticamente el tiempo de aplicación de más de 2 horas en la aplicación tradicional y en papel; a un tiempo promedio de 40 minutos en la aplicación en línea, como se aprecia en la Figura 9.

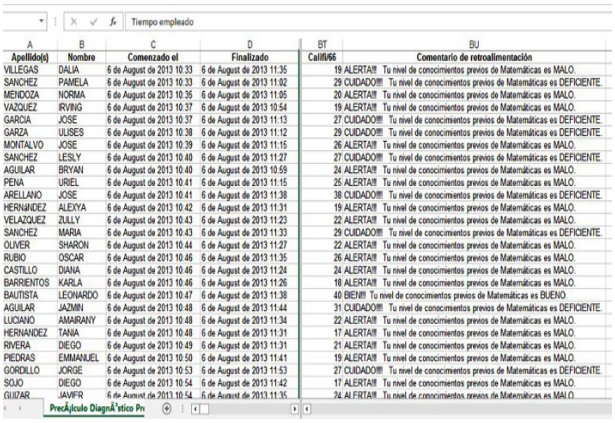


Apellido(s)	Nombre	Comenzado el	Finalizado	Tiempo empleado
BERNES IRIS	CLAUDIA SARAHI	11 febrero 2013 09:30	11 febrero 2013 10:26	56 minutos 15 segundos
ACEVES ANGELES	RAFAEL	11 febrero 2013 09:30	11 febrero 2013 10:24	54 minutos 45 segundos
DE LA O ROMERO	ANTONIO ISSAC	11 febrero 2013 09:30	11 febrero 2013 10:25	54 minutos 50 segundos
CASTILLO CASTILLO	IRENE	11 febrero 2013 09:30	11 febrero 2013 10:30	59 minutos 26 segundos
FLORES MORENO	ALMA DULCE	11 febrero 2013 09:30	11 febrero 2013 10:44	1 hora 13 minutos
PERCASTRE CULEBR	MOISES	11 febrero 2013 09:31	11 febrero 2013 10:35	1 hora 3 minutos
CARRERA PAULIN	GERARDO	11 febrero 2013 09:31	11 febrero 2013 10:44	1 hora 12 minutos
GARCIA RAJZ	ALMA YANITZET	11 febrero 2013 09:31	11 febrero 2013 10:25	54 minutos 6 segundos
ZARCO GARCIA	ABRAHAM ESTEBA	11 febrero 2013 09:32	11 febrero 2013 10:46	1 hora 14 minutos
GUERRERO TREJO	GIOVANNI	11 febrero 2013 09:32	11 febrero 2013 10:26	53 minutos 46 segundos
QUINTANAR ROMAN	ROSYMAR VANESS	11 febrero 2013 09:35	11 febrero 2013 10:41	1 hora 5 minutos
RODRIGUEZ MARTINI	IVAN	11 febrero 2013 09:37	11 febrero 2013 10:23	46 minutos 12 segundos
GONZALEZ ALATORR	ROTCIV	11 febrero 2013 09:54	11 febrero 2013 10:33	39 minutos 25 segundos
GARCIA QUEZADA	ALFONSO	11 febrero 2013 09:56	11 febrero 2013 10:52	56 minutos 9 segundos
CID HURTADO	CRISTOPHER	11 febrero 2013 10:42	11 febrero 2013 11:19	37 minutos 21 segundos
FLORES RESENDIZ	SERGIO	11 febrero 2013 10:50	11 febrero 2013 11:54	1 hora 4 minutos
HERNANDEZ LOPEZ	VICTOR HUGO	11 febrero 2013 10:50	11 febrero 2013 11:45	54 minutos 47 segundos
Arroyo Mateos	Lezly Jany	11 febrero 2013 11:15	11 febrero 2013 12:09	54 minutos 33 segundos
HERNANDEZ CORRE	DIEGO ELMER	11 febrero 2013 11:15	11 febrero 2013 12:28	1 hora 13 minutos
MEJIA RAMIREZ	SUSAN JESSICA	11 febrero 2013 11:15	11 febrero 2013 11:54	39 minutos 1 segundos
Martínez Baez	Mónica	11 febrero 2013 11:15	11 febrero 2013 12:13	58 minutos 25 segundos
CARPINTEYRO HARC	RODOLFO	11 febrero 2013 11:16	11 febrero 2013 12:21	1 hora 5 minutos
LOPEZ LOPEZ	MARCO ANTONIO	11 febrero 2013 11:16	11 febrero 2013 12:17	1 hora 1 minutos
LOPEZ LOPEZ	ERICK	11 febrero 2013 11:16	11 febrero 2013 12:18	1 hora 1 minutos
PEREZ ARTEAGA	JOSUE ORLANDO	11 febrero 2013 11:16	11 febrero 2013 12:25	1 hora 8 minutos
CARIÑO RAMIREZ	EDGAR ADRIAN	11 febrero 2013 11:16	11 febrero 2013 12:08	51 minutos 31 segundos
ACOSTA HERNANDE	KARI A	11 febrero 2013 11:17	11 febrero 2013 12:32	1 hora 15 minutos

Figura 9. Impresión de pantalla de la fecha de aplicación y tiempo empleado en el examen.

Se eliminó en su totalidad, el tiempo de calificación de reactivos y exámenes por parte del profesor.

Al final del examen, el profesor recibió el concentrado de las puntuaciones de sus alumnos y un comentario sobre el nivel de conocimientos obtenido, como se aprecia en la Figura 10.



Apellido(s)	Nombre	Comenzado el	Finalizado	Calif/66	Comentario de retroalimentación
VILLEGAS	DALIA	6 de August de 2013 10:33	6 de August de 2013 11:35	19	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
SANCHEZ	PAMELA	6 de August de 2013 10:33	6 de August de 2013 11:02	29	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
MENDOZA	NORMA	6 de August de 2013 10:35	6 de August de 2013 11:05	20	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
VAZQUEZ	IRVING	6 de August de 2013 10:37	6 de August de 2013 10:54	19	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
GARCIA	JOSE	6 de August de 2013 10:37	6 de August de 2013 11:13	27	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
GARZA	ULISES	6 de August de 2013 10:38	6 de August de 2013 11:12	29	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
MONTALVO	JOSE	6 de August de 2013 10:39	6 de August de 2013 11:15	26	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
SANCHEZ	LESLY	6 de August de 2013 10:40	6 de August de 2013 11:27	27	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
AGUILAR	BRYAN	6 de August de 2013 10:40	6 de August de 2013 10:59	24	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
PEÑA	URIEL	6 de August de 2013 10:41	6 de August de 2013 11:15	25	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
ARELLANO	JOSE	6 de August de 2013 10:41	6 de August de 2013 11:38	38	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
HERNANDEZ	ALEIXA	6 de August de 2013 10:42	6 de August de 2013 11:31	19	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
VELAZQUEZ	ZULLY	6 de August de 2013 10:43	6 de August de 2013 11:23	22	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
SANCHEZ	MARIA	6 de August de 2013 10:43	6 de August de 2013 11:33	29	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
OLIVER	SHARON	6 de August de 2013 10:44	6 de August de 2013 11:27	22	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
RUBIO	OSCAR	6 de August de 2013 10:46	6 de August de 2013 11:35	26	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
CASTILLO	DIANA	6 de August de 2013 10:46	6 de August de 2013 11:24	24	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
BARRIENTOS	KARLA	6 de August de 2013 10:46	6 de August de 2013 11:26	18	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
BAUTISTA	LEONARDO	6 de August de 2013 10:47	6 de August de 2013 11:38	40	BIEN!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es BUENO.
AGUILAR	JAZMIN	6 de August de 2013 10:48	6 de August de 2013 11:44	31	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
LUCIANO	AMARANY	6 de August de 2013 10:48	6 de August de 2013 11:34	22	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
HERNANDEZ	TANIA	6 de August de 2013 10:48	6 de August de 2013 11:31	17	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
RIVERA	DIEGO	6 de August de 2013 10:49	6 de August de 2013 11:31	21	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
PIEDRAS	EMMANUEL	6 de August de 2013 10:50	6 de August de 2013 11:41	19	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
GORDILLO	JORGE	6 de August de 2013 10:53	6 de August de 2013 11:53	27	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es DEFICIENTE.
SOJO	DIEGO	6 de August de 2013 10:54	6 de August de 2013 11:42	17	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.
GUIZAR	JAVIER	6 de August de 2013 10:54	6 de August de 2013 11:35	24	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos de Matemáticas es MALO.

Figura 10. Impresión de pantalla del concentrado de puntuaciones de los alumnos y retroalimentación.

Se eliminó totalmente el uso de papel en comparación con la aplicación tradicional.

En los semestres Enero – Junio y Agosto – Diciembre del año 2013, la aplicación del examen se realizó durante la primera semana de clase y los profesores cedieron una sesión de sus clases, como se aprecia en la Figura 11 y 12.



Figura 11. Foto del grupo del profesor Gerardo Juárez Hernández, turno vespertino.



Figura 12. Foto del grupo del profesor Luis Rangel Zamudio, turno matutino. (Propiedad de los autores)

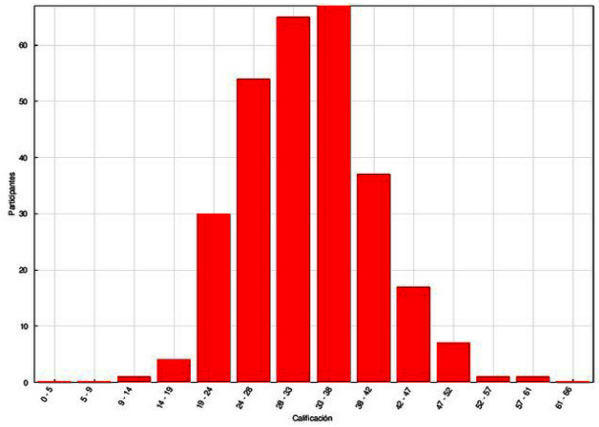
El tipo de estudio fue exploratorio y piloto y la elección de la muestra fue por conveniencia.

En el semestre Enero – Junio 2013, la muestra incluyó 1 grupo de cada una de las carreras (IQI,IQP e IMM) en ambos turnos, para un total de 89 alumnos.

En el semestre Agosto – diciembre 2013, se incluyeron 3 grupos de las carreras de IQP y de IMM y 2 grupos de la carrera de IQI en ambos turnos, para un total de 177 alumnos.

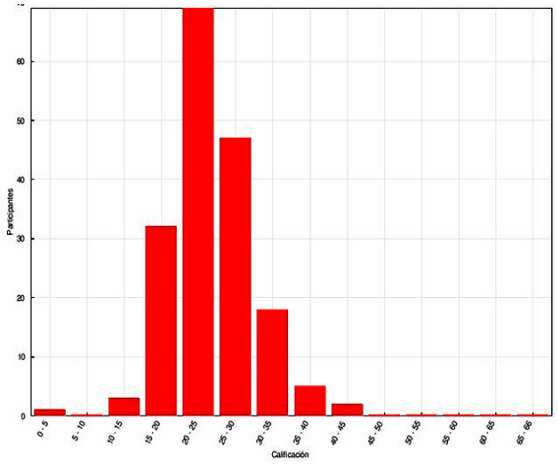
En el aspecto de puntuaciones, los resultados no son tan halagadores. A continuación, se presentan éstos por cada semestre aplicado.

La gráfica 1 presenta la distribución de las puntuaciones de los alumnos de nuevo ingreso, tanto del turno matutino como vespertino para el semestre Enero – Junio 2013. El promedio es de: **26.3** de un total de 66 aciertos posibles, equivalente a una calificación de **4.0**.



Gráfica no. 1. Puntuaciones del examen de diagnóstico en el semestre enero – junio 2013.

La gráfica 2 presenta la distribución de las puntuaciones del examen diagnóstico en el semestre Agosto – diciembre 2013 para los alumnos de nuevo ingreso, tanto del turno matutino como vespertino. El promedio: **24.3** de un total de 66 aciertos posibles, equivalente a una calificación de **3.6.**



Gráfica 2. Puntuaciones del examen de diagnóstico en el semestre agosto – diciembre 2013.

Los resultados presentados muestran dos aspectos: uno alentador y otro, preocupante.

El aspecto alentador

Para los profesores que coordinaron y participaron en esta actividad; es un orgullo lograr esta experiencia académica, ya que se realizó *por primera vez en la ESIQIE*. Es la primera ocasión que se obtienen datos directamente de los alumnos de nuevo ingreso, sobre el nivel de conocimientos previos de Matemáticas en una sola aplicación y en una fecha y hora determinada.

Para la comunidad del Departamento de Formación Básica (DFB) de la ESIQIE, se agilizó sustancialmente esta actividad y se incluyeron las TIC's en el proceso educativo de forma directa, dando cumplimiento a los lineamientos marcados por el Modelo Educativo Institucional (MEI – IPN, 2004), sobre la inclusión de estas tecnologías en los procesos educativos.

Para la comunidad de la academia de Matemáticas del DFB, se logró la modernización total de una prueba objetiva en papel para realizar una prueba objetiva en *línea*.

Para los funcionarios de la ESIQIE es un logro muy importante, pues por primera vez se cuentan con datos reales sobre el nivel de conocimientos previos en Matemáticas de una muestra de alumnos de nuevo ingreso.

Del mismo modo, gracias a la colaboración de los funcionarios de la ESIQIE, se utilizó la infraestructura institucional en la realización de un proyecto académico innovador.

El aspecto preocupante

Las puntuaciones obtenidas por los alumnos de nuevo ingreso, son preocupantes. En realidad, el promedio de calificación de los alumnos es reprobatorio y con ello, se confirman las percepciones y observaciones que los autores habían encontrado desde hace varios años.

Un joven que tenga el sueño de estudiar una ingeniería en el IPN, deberá tomar conciencia de que no se puede presentar a una escuela de educación superior con este nivel de conocimientos de Matemáticas porque las perspectivas sobre su rendimiento escolar, son muy bajas.

Muchos de los estudiantes manifestaron comentarios en el sentido de que esta prueba presentaba mayor grado de reto que los reactivos del examen de admisión al IPN.

Con estos datos iniciales, los docentes del grupo de trabajo, cuentan con información real para iniciar sus cursos formales y orientar al alumno sobre las acciones de nivelación que deberá efectuar para acreditar de forma satisfactoria su primer curso de Matemáticas.

Conclusiones

Los cambios curriculares tan severos en el curriculum de Matemáticas, representan modificaciones importantes en el quehacer docente e implican una nueva visión del docente de educación superior y en especial del IPN; ya que la disminución de horas frente a grupo y cumplir con los contenidos de las materias, se ha convertido en todo un reto para la labor docente hoy en día. De manera tradicional, el número de temas y contenidos que se aborda en los cursos de Matemáticas en las ingenierías que se imparten en el IPN, es amplio y el nivel académico es alto; con la reducción de horas frente a grupo, se presenta el reto de impartir el tema de forma resumida, pero sin perder de vista el nivel académico que caracteriza a la ESIQIE.

Encontrar opciones innovadoras para realizar el examen diagnóstico del alumno, ahora es más necesario que hace una década; ya que el número de alumnos ha aumentado fuertemente en la ESIQIE. Ahora es más difícil: ofrecer las asesorías individuales al alumno, realizar las revisiones de ejercicios con cada uno y atender dudas de alumnos rezagados es más complicado, ya que el docente tiene que atender a una mayor cantidad de alumnos cada semestre. De hecho, una nueva tarea del profesor es la de ofrecer opciones para que el alumno dedique al menos el 50 % de las horas de clase, al estudio independiente, después de sus clases presenciales.

Mediante esta experiencia académica, los autores hemos constatado que el uso de las TIC's, es una herramienta valiosa para dinamizar actividades importantes como los exámenes de diagnóstico de las asignaturas oficiales. Observando las bondades de esta plataforma, surge el interés por diseñar ejercicios y exámenes en línea para cada uno de los temas del curso de Precálculo. Se reconoce que es una nueva tarea que requiere muchas de horas de diseño y actualización pedagógica; de un profundo conocimiento matemático para la elección de los distractores; del manejo y uso extensivo de la plataforma informática y de trabajo en equipo.

Los buenos comentarios vertidos por los alumnos al finalizar la aplicación en línea, estimula al grupo de trabajo a la modernización ahora de los materiales que se entregaban tradicionalmente a los alumnos en papel dentro de las sesiones presenciales, para convertirlos en material digital y colocarlos en esta plataforma informática.

Sería deseable que esta actividad de diagnóstico se extendiera a todos los alumnos de nuevo ingreso y así tener un estudio poblacional sobre la identificación del nivel de conocimientos matemáticos de los jóvenes en la evaluación de las Matemáticas. También, sería deseable que este ejercicio académico se realizara al finalizar el 1er. semestre, después de haber cursado la materia Precálculo para observar las diferencias en las

puntuaciones obtenidas por los alumnos al inicio y al final del curso formal y así, contar con indicadores sobre el impacto del proceso de enseñanza - aprendizaje de las Matemáticas.

Agradecimientos

Los autores deseamos externar nuestro agradecimiento por el apoyo institucional recibido por el director de la ESIQIE, Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez (2013 – 2015) para la realización de esta actividad; ya que proporcionó la infraestructura computacional necesaria para la aplicación del examen en línea en los centros de cómputo de esta casa de estudios. Así mismo, se desea presentar el apoyo recibido por el titular del Departamento de Formación Básica (DFB), Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández con respecto a la logística y apoyo del personal administrativo de este departamento y del titular del Departamento de Informática (DI), Ing. Roberto Vladimir Ávalos Bravo y todo su personal, para la realización de esta actividad académica.

Referencias

Cabero Almenara, Julio y Román Graván, Pedro. E-actividades: un referente básico para la formación en Internet. 1ª. Reimpresión. Madrid. 2006. 236 pp.

Castro López – Tarruella, Enrique. Moodle: Manual de Usuario. Disponible en línea: http://www.gnu.org/copyleft/fdl.es.html 2004.

Conde Vides, Juan V.; García Luna, David; García Rodríguez, Jorge; Hermiz Ramírez, Alberto; Moreno López, Juan José; Muñoz Solís, Pablo Luis y Osorio Navarro, Ana (2016). Manual Moodle 3.0 para profesores. Monografía (Manual). Rectorado (UPM), Madrid. Recuperado el 14 de Febrero del 2015 de http://serviciosgate.upm.es/docs/moodle/manual_moodle_3.0.pdf.

Díaz Sobrinho, José. Evaluación y Reformas de la Educación Superior en América Latina. Perfiles Educativos. Vol 27. No. 108. México. 2005. Recuperado el 25 de Junio del 2017 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0185-26982005000100003.

Estaban Gallo, Marcos. Masificación de la educación superior: una reflexión acerca de sus causas y contradicciones. Facultad de Ciencias Económicas y Sociales. UNMDP. FACES, año 11, No. 22, enero/abril 2005. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://nulan.mdp.edu.ar/135/1/FACES_n22_49-64.pdf.

Excelsior/Nacional. IPN aplicará en fin de semana examen para nivel superior. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://www.excelsior.com.mx/nacional/2015/05/29/1026658

Gallego Cano, José Carlos. Guía de Moodle 1.9.14+. Plataforma a Distancia. Gobierno de Cantabria. 2012.

[8].- Garduño Vera, Roberto. Enseñanza Virtual. 1ª. Edición. UNAM. México. 2005. 263 pp.

Iturreta Olivares, Sandra. Educación superior: su masificación y efectos en la satisfacción profesional y la cohesión social. Argumentos (Méx.) vol.27 no.76 México sep./dic. 2014. Recuperado el 22 de Junio del 2014 de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57952014000300004.

http://www.ite.educacion.es/formacion/materiales/90/cd/cursofor/cap_2/cap2a.htm consultado el 10 – Febrero - 2015.

https://download.moodle.org/

Instructional Telecomunications Council, citado en http://biblioteca.itson.mx/oa/educacion/oa19/concepto_educacion_a_distancia/e2.htm consultado el 10 – Febrero - 2015

MsC. Ileana R. Alfonso Sánchez. La educación a distancia. http://www.bvs.sld.cu/revistas/aci/vol11_1_03/aci02103.htm consultado el 15 – Agosto – 2014.

Notimex/ acciones. IPN tiene casi 23 mil lugares para aspirantes a nivel superior. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://www.notimex.com.mx/acciones/verNota.php?clv=142684.

Olivares Alonso, Emir. La Jornada/Sociedad y Justicia. Queda 117 mil 29 aspirantes sin lugar para estudiar en la UNAM. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://www.jornada.unam.mx/2015/03/30/sociedad/033n1soc.

Peralta, Ccama Hipólito. Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Noviembre 2006. Bolivia. 186 pp. Disponible en línea: https://books.google.com.mx/books?isbn=9995410354 consultado el 10 de Febrero del 2015.

Revista de Educación y Cultura. Educación. Junio7, 2013. Quedarán fuera de IPN en nivel superior 72 mil aspirantes. Recuperado el 21 - Junio - 2014 http://www.educacionyculturaaz.com/educacion/quedaran-fuera-de-ipn-en-nivel-superior-72-mil-aspirantes

Rodríguez, Jaime. Concepto de masificación: su importancia y perspectivas para el análisis de la educación superior. UN. CEPAL. Oficina de Buenos Aires. PNUD. UNESCO. 1978-10-20. Recuperado el 21 de Junio del 2014 de http://repositorio.cepal.org/handle/11362/28562

Secretaría de Educación Pública. México. 2010. Recuperado el 22 de Junio del 2014 de http://www.dgespe.sep.gob.mx/reforma_curricular/planes/lepri/plan_de_estudios/enfoque_centrado_competencias

Salmon, Gilly. E – actividades. El factor clave para una formación en línea activa. 1ª. Edición. UOC. Barcelona. 2002. 243 pp.

Sánchez Cereso, S. Diccionario de las Ciencias de la Educación. 14ª. reimp. Santillana. Madrid, España. 2000. 1165 pp.

Instituto Politécnico Nacional. Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. México. 2004.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Cómo perciben la evaluación por una prueba objetiva de la asignatura de LIC II, los estudiantes de segundo semestre de Biología de la FES Iztacala

Chirino Galindo Gladys[1]*, Urbieta Ubilla Beatriz Rosalía[1], Palomar Morales Martin[1], Villanueva Santiago María Guadalupe[1] López Urrutia Roberto Eduardo[2], Martínez García Martha[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Avenida de los Barrios Número 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, 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, Estado de México, C. P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
28/agosto/2017

Palabras clave
Evaluación, Validez, Estrés

Keywords
Evaluation, Validity, Stress

RESUMEN

En éste trabajo se valoró la percepción que tienen los estudiantes de segundo semestre de la carrera de Biología de la FESI con respecto a la evaluación mediante una prueba objetiva en la asignatura de Laboratorio de Investigación Científica II, ya que se sabe que la evaluación debe ser objetiva y evidenciar el manejo de habilidades, destrezas y competencias. Se construyó un instrumento de 24 ítems, agrupados en 2 dimensiones: Percepción cognitiva del examen y reacciones del stress ante el examen. El instrumento fue validado por contenido, aplicación y constructo en una muestra de 68 alumnos voluntarios. El alfa de Cronbach dio un valor de 0.85, un índice KMO de 0.849, la esfericidad de Bartlett de 0.003. Con respecto a los estudiantes, éstos contestaron que los ítems muestran concordancia con la asignatura, el nivel de aprendizaje y los objetivos de su aplicación; y el nivel de estrés afecta el aprendizaje.

ABSTRACT

In this work, the perception of students of the second semester of the career of Biology from the FESI with regard the evaluation across an objective test in the subject of Laboratorio de Investigación Científica II was valorated, since it is known the evaluation must be objective and evidence the management of skills, abilities and competencies. An instrument of 24 items, grouped in two dimensions was constructed: Cognitive perception of the test and stress reactions to the test. The instrument was validated by content, application and construct, in a sample of 68 voluntary students. The value of Cronbach´s Alpha was 0.85, the KMO index was 0.849 and the Bartlett´s sphericity was 0.003. With regard to the students, they answered that the items show concordance with the subject, the learning level and the objectives of its application, and the level stress affects learning.

Introducción

Hasta hace pocos años, la investigación cualitativa, así como sus metodologías y técnicas eran inadvertidas, descalificadas o minimizadas por parte de la comunidad científica; sin embargo, la percepción de los científicos ahora ha cambiado, y la investigación cualitativa ha ido ganando prestigio en el mundo académico (Salgado, 2007).

Las técnicas cualitativas se utilizan para incrementar la fiabilidad o validez de un diseño cuantitativo, ya que aumentan la replicabilidad de las variables estudiadas, proporcionan un marco contextual y procesual para la manipulación experiencial, y refuerzan la validez de los resultados confirmando la relevancia de los constructos para situaciones reales; a su vez las técnicas cuantitativas, en estudios cualitativos, favorecen la posibilidad de realizar generalizaciones cuando la investigación se lleva a cabo en distintos contextos y contribuyen a la fiabilidad de los resultados cuando se emplean medidas estandarizadas para describir las variables de un contexto natural (Quecedo y Castaño, 2002).

El estudio a través de la percepción ha sido objeto de interés creciente dentro del campo de la Educación, porque hay juicios y opiniones en constante interacción y donde el individuo y la sociedad tienen un papel activo en la conformación de percepciones sobre el aprendizaje (Vargas, 1994). Hay estudios de percepción de los estudiantes en relación al desempeño de los docentes (Vásquez y Gabalán, 2006), sobre su actitud y su influencia en el aprendizaje (Tabera et al., 2015), y sobre el contexto escolar (Mateos, 2009); pero con respecto a un proceso evaluativo hay pocos estudios, aunque este aspecto comienza a tener importancia, dada la competencia en el desempeño laboral (Ricoy y Fernández-Rodríguez 2013).

Trillo y Porto (1999), reportan la percepción de los estudiantes en cuanto a la calidad de la evaluación, y expresan graves críticas sobre este proceso a nivel universitario. Ricoy y Fernández-Rodríguez (2013) mencionan que los estudiantes experimentan sensaciones contrapuestas, pues prevalecen las negativas como el nerviosismo, agobio, angustia, ansiedad, miedo, incertidumbre; sobre las positivas como son alivio y placer. Además, la percepción de los estudiantes, varía dependiendo del semestre en que se encuentren, debido a que los de primer semestre cuentan con menos elementos de juicio, y todavía no se encuentran familiarizados con el proceso de evaluación (Vázquez et al., 2012). De acuerdo a Tabera et al. (2015) los estudiantes señalaron que las actitudes y comportamientos docentes tenían un claro efecto sobre el clima de aprendizaje, e indicaron la motivación y desmotivación como repercusiones principales en su evaluación.

Por ello, es necesario proponer estrategias para llevar a cabo la evaluación, así como contar con mecanismos que le permitan al docente promover en sus estudiantes la autoconfianza, para ir adquiriendo el dominio conceptual, de forma que les sea cotidiano, para que no se vea como una mera verificación del saber (Pereira-Chávez, 2015). Por estas razones, se planteó como objetivo del presente estudio construir y validar un cuestionario con el cual se valore la percepción que tuvieron los estudiantes del Laboratorio de Investigación Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, sobre la evaluación con una prueba objetiva aplicada en el semestre y sus reacciones (stress) ante ella.

Metodología

El estudio fue cuantitativo descriptivo y de correlación porque proporcionó información sobre percepción, su finalidad fue describir la situación prevaleciente del fenómeno en el momento de realizarse el estudio y medir el grado de relación que existe entre dos o más conceptos o variables, la temporalidad fue transversal (Hernández-Sampieri et al., 2014).

Construcción del instrumento

Los enunciados de los ítems, se elaboraron tomando en cuenta los siguientes parámetros: Que fueran claros, sencillos, fáciles de comprender, cortos, con relación con el tema de interés, redactados de forma personal y directa, sin palabras confusas ni valorativas (Murillo, 2006) y se elaboró el instrumento. Se concretaron 2 dimensiones, las cuales fueron: Percepción cognitiva de la prueba objetiva y las reacciones del stress ante la prueba objetiva de la asignatura experimental. Los enunciados fueron valorados de acuerdo a una escala Likert de 5 grados: 1=Totalmente en desacuerdo; 2=En desacuerdo; 3=Ni de acuerdo ni en desacuerdo; 4=De acuerdo y 5=Totalmente de acuerdo, para los enunciados del apartado de percepción cognitiva, y se asignaron puntuaciones de uno a cinco; mientras que para el de reacciones del stress, los grados de la escala fueron: 1=Nunca; 2=Algunas veces; 3=Frecuentemente; 4=Siempre; y se asignaron puntuaciones de uno a cuatro, quedando conformado un instrumento temporal de 30 ítems.

Validez de contenido

La validez de contenido es una condición necesaria para ejecutar interpretaciones de los puntajes en los tests

(Kane, 2009). Asimismo, ésta no se refiere solamente a los ítems del instrumento de medida, también incluye las instrucciones para su gestión y los criterios para su corrección y puntuación (Abad et al., 2011). Por lo cual se realizó con el método, conocido como Panel de Evaluación del Contenido, basado en la evaluación individual de los ítems de un test por parte de expertos en la materia. Posteriormente, mediante la Razón de Validez de Contenido (RVC, Coefficient Validity Ratio), se comprueba qué ítems del instrumento son adecuados y deben mantenerse en la versión final del mismo. En este punto, se debe asignar a cada ítem una puntuación en base a tres posibilidades: 1). Que el ítem sea esencial para evaluar el constructo, 2). Que el ítem resulte útil pero prescindible o 3). Que el ítem se considere innecesario. Sobre esta valoración se aplica la siguiente expresión:

$$RVC = \frac{n - \left(\frac{N}{2}\right)}{\frac{N}{2}}$$

donde n es el número de expertos que otorgan la calificación de esencial al ítem y N, el número total de expertos que evalúan el contenido (Pedroza et al., 2014). Se utilizaron el criterio de 5 expertos, doctores pertenecientes al área de Investigación Educativa de la FES Iztacala, con el objetivo de discriminar si existía diferenciación clara de las dimensiones (percepción cognitiva de la prueba objetiva y reacciones de estrés ante la prueba objetiva) a través de los ítems, y si había correspondencia entre éstos, también si los enunciados en su conjunto medían la percepción hacia la prueba objetiva de la asignatura y si fueron elaborados con un lenguaje claro, preciso y comprensible para el nivel de los estudiantes, un ejemplo de los ítems se muestran en la tabla 1. Posteriormente, se analizaron los datos aportados por los expertos, lo que permitió seleccionar los mejores ítems. De aquí se conformó el instrumento definitivo y se procedió a la aplicación.

Tabla 1. Ejemplos de los ítems de las dimensiones de percepción cognitiva de la prueba objetiva (1 y 2) y reacciones de estrés ante la prueba objetiva (3 y 4).

1. "Las preguntas de la prueba objetiva son adecuadas para mi nivel de conocimiento".
2. "Los objetivos de la prueba objetiva son claros".
3. "La preocupación por la evaluación de la prueba objetiva me hace perder o aumentar el apetito".
4. "No puedo dormir, por pensar que puedo fracasar en la evaluación de la asignatura".

Validación por aplicación

La aplicación del instrumento se realizó en la FES Iztacala en el mes de abril de 2017. Se tomó una muestra simple aleatoria de 63 alumnos voluntarios, con un rango de edad de 18 a 22 años, de segundo semestre de la Carrera de Biología. El cuestionario se aplicó a los estudiantes en una plataforma de uso libre *Online form Builder Jot-Form*, con un tiempo para su resolución de 20 minutos; se les dio un plazo de 4 días para que los alumnos entraran a la plataforma y resolvieran el cuestionario. La recopilación y ordenamiento de las respuestas se realizó con un Software especializado *Remark Office OMR Data Center Versión 2014*.

Confiabilidad

Para calcular la confiabilidad de la escala, se empleó el Alfa de Cronbach de consistencia interna. El alfa de Cronbach permite estimar la fiabilidad de un instrumento de medida, asumiendo que los ítems (medidos en escala tipo Likert) miden un mismo constructo y que están altamente correlacionados (Welch y Comer, 1988; Bojórquez et al., 2013). Cuanto más cerca se encuentre el valor del alfa a 1 mayor es la consistencia interna de los ítems analizados. La fiabilidad de la escala debe obtenerse siempre con los datos de cada muestra para garantizar la medida fiable del constructo en la muestra concreta de investigación.

Validez de constructo

Un constructo se define como un concepto formulado en forma deliberada con objetivos científicos, que tiene dos características: a) se vincula con otros constructos a través de hipótesis, entonces puede utilizársele en la investigación científica (aspecto relacional), y b) es sujeto de observación y medición (aspecto reductivo), La inteligencia, rendimiento, agresión, emoción, percepción, juicio, tendencia, son ejemplos de esto (Gras, 1880; Abreu, 2012). Un constructo tiene propiedades que son subyacentes, a las cuales no se les puede medir en forma directa, solo se miden a través de manifestaciones externas de su existencia, o sea, usando indicadores (Briones, 1996).

Para validar el constructo mediante el análisis factorial, se usó el programa SPSS (Pérez-Gil, 2000; abad et al., 2011). Para poder aplicar ésta técnica es necesario que exista una correlación entre las variables del instrumento, se utilizan dos medidas que permiten determinar la viabilidad de ésta: la prueba de adecuación muestral de Kaiser-Meyer–Olkin (KMO) y la prueba de esfericidad de Bartlett. Según Carvajal et al. (2011) y Abad et al., (2011), el KMO indica el grado de intercorrelación de las

variables, si es superior a 0.7 se considera viable, y entre más cerca de 1, excelente será la adecuación muestral. Por otro lado, la prueba de esfericidad de Bartlett, indica que existe correlación entre todas las variables, por lo que el análisis factorial puede llevarse a cabo. Un análisis factorial se considera bueno si se obtiene un nivel de significancia menor de 0.05. Con la finalidad de perfeccionar los resultados, se rotaron cada uno de ellos bajo el método de componentes principales con rotación Varimax (Lozares y López, 1991), excluyendo los reactivos que tuvieran un peso factorial por debajo de 0.30 (Ferrando y Anguiano-Carrasco, 2010).

Percepción

Primeramente, se contabilizaron las respuestas y se graficaron todos los porcentajes por cada pregunta, para ver resultados preliminares. Posteriormente, una vez validado el instrumento, se ordenaron y sumaron los puntajes con las respuestas de los estudiantes por cada reactivo, y para realizar un análisis de discriminación entre las respuestas para medir la percepción con respecto a la evaluación, se tomó en cuenta la prueba de la mediana (Ruiz, 2005), la cual diferencia entre los puntajes altos y bajos de cada uno de los reactivos, y el puntaje total del instrumento, por lo cual se estableció un punto de corte, considerando la mediana de la sumatoria total de las respuestas, y los cuestionarios resueltos se agruparon en "arriba de la mediana" y "abajo de la mediana". Consecutivamente, para cada respuesta se agruparon también los datos arriba y abajo de la mediana. Al final, se efectuó un análisis de chi-cuadrado por cada respuesta con respecto a las respuestas totales del área, con el fin de determinar, para cada respuesta, que tan alejado se encontraba el grupo con respecto a la calificación global del área.

Análisis estadístico

El análisis de los datos se realizó con el paquete estadístico SPSS versión 23.0, con un índice α de 0.05 de significancia. La significancia estadística es un parámetro que permite asegurar que, los resultados obtenidos no se deben al azar o a procedimientos de muestreo o de tratamiento inadecuados o sesgados (Daniel, 2002).

Resultados y discusión

Construcción del instrumento y Validez de contenido

Las estimaciones efectuadas por los expertos fueron objetivas, el 85% de las opiniones fueron de común acuerdo, concertando en la disminución del número de ítems y en la compilación de estos según las categorías.

De acuerdo a la Razón de Validez de Contenido (RVC), el 43.3% de los ítems, lograron los puntajes más altos, es decir que obtuvieron un 100% de respuestas en: "Que el ítem sea esencial para evaluar el constructo"; el 36.7% de los ítems, se encontraron en "Que resulte útil pero prescindible", y las puntuaciones más bajas representan un 20% de los ítems en "Que el ítem se considere innecesario"; seguidamente de la validación de especialistas y siguiendo sus observaciones, se procedió a eliminar y/o cambiar otros aspectos de los ítems, pero sin que la estructura general se alterada. Al final resulto un instrumento de 24 ítems, en forma de enunciados, clasificados en 2 categorías con 12 proposiciones sobre percepción cognitiva de la prueba objetiva y 12 de reacciones del stress ante la prueba objetiva; se descartaron los 6 que obtuvieron puntuaciones bajas y se volvieron a numerar. Según Escofet et al., (2016) la validez de contenido de los ítems consistió en traducir las dimensiones en elementos medibles; es decir, pasar de las dimensiones a los indicadores y de los indicadores a las preguntas. La validación por los expertos permitió pasar de lo teórico a lo empírico para poder medir lo que se quiere. En el diseño de una escala, según Martín (2004), se considera que el número mínimo de ítems para evaluarla es de 6, pero el número total puede ir de 10 a 90, de manera que puedan abarcar de forma proporcional cada una de las dimensiones definidas a priori en el constructo.

Validación por aplicación

Del total de la población de estudiantes de segundo semestre de la Carrera de Biología, la población encuestada corresponde al 22.7%; de los cuales, el 54% fueron mujeres y el 46% fueron hombres; el rango de edad fue de 18 a 22 años, el promedio de 20 años. Según Martín (2004), para llevar a cabo una validación por estudio piloto, se aconseja que lo mínimo sea de 30-50 personas, y que los individuos de la muestra, se parezcan a la población dirigida; en este trabajo, se cumple con esa condición, y nos permite identificar, si existen resistencias psicológicas o rechazo hacia algunas preguntas, si el ordenamiento interno es lógico; si la duración está dentro de lo aceptable por los encuestados.

Confiabilidad

La primera vez que se realizó la prueba estadística Alfa de Cronbach, arrojo un valor de correlación de 0.69 con los 24 ítems, posteriormente, cuando se hicieron las correlaciones, se eliminaron 4 ítems, por su baja correlación, se realizó de nuevo el análisis de consistencia interna y dio un valor de 0.85, que representa una adecuada confiabilidad, e indica como buena la

consistencia interna en la percepción de los estudiantes con respecto a su evaluación. Según Carvajal et al. (2011), La consistencia interna mide la homogeneidad de los enunciados de un instrumento ya que indica la relación entre ellos, y esta consistencia interna en el intervalo 0,8-0,9 se califica como de un nivel bueno.

En la Tabla 2, se observan los resultados de la estadística descriptiva del instrumento, las correlaciones de los ítems, son significativas (>0.3), entre la mayoría de ellos y el puntaje total, menos en 4 de ellos (9, 13, 16 y 19) que obtuvieron correlaciones por debajo de la significancia, (Arechabala y Miranda, 2002); Se observa que la escala se conserva estable entre 0.78 y 0.84 sin los ítems eliminados.

Tabla 2. Estadística descriptiva de los 24 Ítems del instrumento de evaluación. I (Ítems), M (Media), DE (Desviación estándar), AC (Alpha de Cronbach con el ítem), CIT (Correlación ítem test). *Los ítems muestran baja correlación y fueron eliminados.

I	M	DE	AC	CIT
1	3.80	0.77	0.80	0.568
2	4.12	0.65	0.83	0.526
3	3.92	0.74	0.80	0.589
4	3.87	0.92	0.82	0.578
5	4.22	0.72	0.83	0.573
6	3.80	0.82	0.81	0.461
7	3.66	0.84	0.82	0.436
8	2.92	0.90	0.83	0.591
9*	3.66	0.82	0.68	0.236
10	2.84	1.03	0.8	0.425
11	3.30	0.97	0.84	0.539
12	4.01	0.88	0.83	0.599
13*	2.65	0.84	0.63	0.254
14	2.60	0.73	0.82	0.547
15	2.06	0.98	0.81	0.485
16*	2.57	0.99	0.65	0.164
17	2.60	1.18	0.82	0.456
18	1.92	0.93	0.8	0.545
19*	2.93	0.91	0.6	0.214
20	2.73	0.91	0.82	0.605
21	2.42	0.96	0.83	0.561
22	2.39	1.08	0.82	0.587
23	3.01	0.97	0.79	0.481
24	2.42	0.68	0.78	0.467

Validez de constructo

En este estudio se obtuvo un KMO de 0.849 y una prueba de esfericidad de Bartlett de 0.003, esto indica la posibilidad de realizar de manera factible el análisis factorial. Se hizo el análisis con 20 reactivos (ya que se eliminaron 4), que obtuvieron un nivel adecuado de confiabilidad, con el método de los componentes principales con rotación Varimax, la cual es una técnica estadística de análisis multivariado que permite seccionar la información contenida en un conjunto de p variables de interés en m nuevas variables independientes, cada una explica una parte específica de la información y mediante combinación lineal de las variables originales otorgan la posibilidad de resumir la información, total en pocas componentes que reducen la dimensión del problema (León et al. 2008, abad et al., 2011). Después de varias interacciones, se formaron 4 factores y una varianza explicada total de 54.68%; como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis multivariado de los Ítems y los cuatro componentes principales a partir del método Varimax. Varianza explicada (VE), Varianza total (VT).

Componentes	1	2	3	4
Ítem 1	0.657			
Ítem 2	0.598			
Ítem 3		0.687		
Ítem 4		0.625		
Ítem 5		0.631		
Ítem 6	0.582			
Ítem 7		0.594		
Ítem 8	0.678			
Ítem 10		0.653		
Ítem 11	0.546			
Ítem 12	0.567			
Ítem 14			0.705	
Ítem 15				0.712
Ítem 17				0.651
Ítem 18				0.587
Ítem 20			0.654	
Ítem 21			0.583	
Ítem 22				0.614
Ítem 23				0.575
Ítem 24			0.726	
Varianza explicada	20.61%	15.24%	10.89%	7.94%
Varianza total 54.68%				
Alfa de Cronbach	0.89	0.86	0.84	0.81
Alfa de Cronbach total 0.85				

El primer factor se diferencia por contener información sobre la comprensión y habilidades en su evaluación, formado por 6 ítems (1, 2, 6, 8, 11 y 12), que contribuyen al 20.61% de la varianza total explicada y una confiabilidad de alfa de Cronbach de 0.890. El segundo factor, integra ítems relativos a las instrucciones del examen para evaluación, el cual quedó formado por 5 ítems (3, 4, 5, 7

y 10), con una aportación a la varianza total explicada de 15.24% y un nivel de confiabilidad de alfa de Cronbach de 0.860. El tercer factor aborda la ansiedad que les produce el estrés por la evaluación; aquí se agruparon 4 ítems (14, 20, 21 y 24), que presentan una varianza de 10.89% y un nivel de confiabilidad de alfa de Cronbach de 0.840. El cuarto factor, referido a las reacciones físicas que produce el estrés ante la evaluación, se formó con 5 reactivos que tienen una varianza de 7.94% y un alfa de Cronbach de 0.810; como se observa en la tabla 3.

Según Martín (2004), la validez de constructo, es la más importante ya que evalúa el grado en que el instrumento refleja la teoría del fenómeno o del concepto que mide. Esta validez garantiza que las medidas que resultan de las respuestas del cuestionario pueden ser consideradas y utilizadas como medición del fenómeno que se quiere medir.

Percepción

Con respecto a la percepción cognitiva del examen (factor 1y 2), los estudiantes estuvieron de acuerdo con que los ítems reflejan la comprensión de la asignatura, su nivel de aprendizaje, y los objetivos de su aplicación, de manera que representan un porcentaje mayor al 50%. Los alumnos también están de acuerdo con que existan preguntas específicas por unidad, el grado de dificultad de los ítems y que sean de aplicación y análisis, además del motivo, validez y reconocimiento por su colaboración (entre el 40 y 50%). El 43% de ellos percibe que interno al cuestionario puede o no haber preguntas redundantes (Fig. 1).

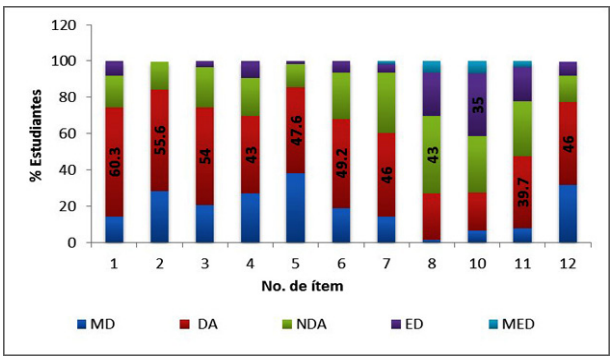


Figura 1. Percepción de los estudiantes de Biología con respecto a los exámenes (factor 1 y 2). Muy de acuerdo (MD), De acuerdo (DA), Ni en desacuerdo ni de acuerdo (NDA), en desacuerdo (ED) y muy en desacuerdo (MED).

Pérez (2005), nos dice que la evaluación debe presentar un vínculo entre el fin y los objetivos perseguidos desde sus variadas dimensiones, sin olvidar que es un elemento clave en todos los procesos vinculados con la calidad educativa. Por ello, es necesario trabajar desde su concepción, su diseño, su ejercicio y el uso que se hace de la información recogida.

Por otra parte, Brown (2003) menciona que los procesos evaluativos son los medios para que el profesor aprenda a partir de la evaluación de sus estudiantes; con lo cual se espera que desarrolle habilidades personales, criticidad, capacidad de escuchar y adaptarse a los cambios cotidianos. La evaluación permite reflexionar acerca de la importancia conceptual, procedimental y actitudinal de la enseñanza-aprendizaje y resalta que los docentes utilizan variadas maneras de examinar y reflexionar sobre el trabajo de sus estudiantes dentro y fuera de sus aulas. Pero también los docentes han tenido la iniciativa de ir más allá de calificar, para poder reflexionar, por lo que es importante romper el aislamiento de la práctica docente en el aula y crear una comunidad de reflexión cooperativa (Allen, 2006).

Las reacciones de los estudiantes con respecto al estrés que les produce el examen como herramienta de evaluación, fueron diversas, entre el 7.5 y el 24% siempre pierden el apetito, la cercanía de la evaluación les produce ansiedad, insomnio, pierden la motivación y tienen sensación de falta de capacidad para terminar la carrera (Fig. 2).

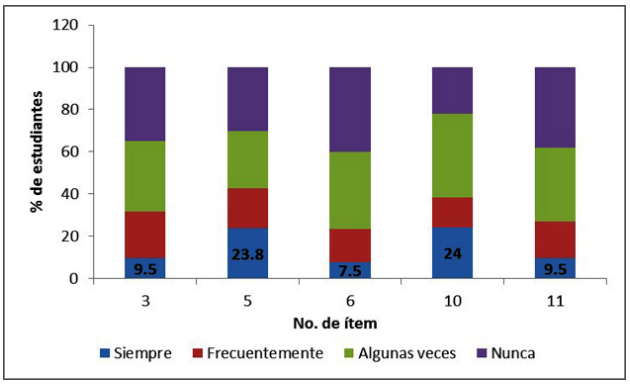


Figura 2. Percepción de los estudiantes de Biología con respecto al estrés (factor4) producto de la evaluación.

Según Andrade (2011), la ansiedad ante los exámenes, que es la forma más común de evaluación, afecta el rendimiento académico, debido a que éste estado de ánimo interfiere en la recuperación de la información que el alumno debe realizar cuando está contestando un examen. La característica de esta reacción es principalmente la preocupación por el posible fracaso,

o desempeño inadecuado en la tarea que se evalúa, que traería como consecuencia una calificación baja afectando la autoestima del alumno y seguramente una devaluación social que impacta primeramente a la familia y al grupo social al que pertenece el alumno.

Phinder-Puente (2014) indica que los niveles de estrés y ansiedad de estudiantes en medicina, son más elevados en época de exámenes, si bien también se incrementan en el tiempo fuera de exámenes.

En un estudio realizado en Escocia en estudiantes universitarios se observó un incremento significativo en niveles de depresión, síntomas obsesivos y pérdida de concentración en todos ellos tras seis semanas de permanencia en la Universidad, tiempo en el cual aún no han tenido oportunidad de realizar exámenes (Fisher y Hood, 1987), indicando que el fenómeno del estrés académico puede no ser debido exclusivamente a la realización de exámenes, aunque éste sigue siendo un elemento sumamente importante.

Los estudiantes valoraron el examen y mencionan que frecuentemente (40 al 55%) sus calificaciones son bajas por no tener adecuados método de estudio, falta de tiempo para estudiar, concentración para realizar las tareas y sobrecarga de trabajo académico (Fig. 3). Es de importancia que el estudiante identifique sus errores, las dificultades de aprendizaje y pueden desarrollar y aplicar estrategias posteriormente para superarlos; facilitando el proceso de enseñanza-aprendizaje como lo menciona Porto (2009) en su estudio sobre la percepción de los universitarios de Santiago, encuentra que los encuestados afirman que es necesario evaluar el conocimiento adquirido, pero de ese conocimiento lo que se evalúa más frecuentemente es la solución de los ejercicios o la reproducción de la información, con independencia de que se haga memorísticamente, ya que hay división de opinión sobre la frecuencia con la que se evalúan la calidad de los procesos de razonamiento, creación, síntesis, etc. Prácticamente nunca o en pocas ocasiones se considera necesario evaluar las condiciones de estudio de los alumnos (espacio, tiempo, recursos, etc.); sus conocimientos previos; esfuerzo; la actitud e interés del alumnado; ni las capacidades de cada persona (madurez, formación, etc.). De esta forma se comprueba como la evaluación, además de considerarse únicamente como la realización de un examen y su calificación, se sigue reduciendo únicamente a los resultados finales (resultados buscados y reducidos a contenidos conceptuales), y se presta más atención a los errores que a los aciertos.

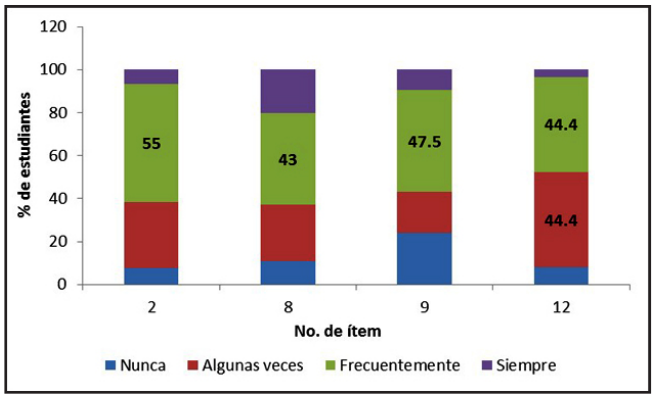


Figura 3. Percepción de los estudiantes de Biología con respecto al estrés (factor 3) producto de la evaluación.

En relación a la prueba de la mediana, para el primer grupo de preguntas, 52.4% de los estudiantes contestaron por arriba de la mediana, y 47.6% por abajo. Las preguntas con diferencia significativa por la prueba de la mediana, fueron la pregunta 1 "Que tanto comprendo la asignatura", la 2 "mi nivel de conocimiento es adecuado a la evaluación", la 3 "los objetivos de la evaluación son claros", la 4 "se explican los motivos del examen", la 5 "se indica si el examen tiene o no validez", la 8 "si hay o no preguntas redundantes en el examen", la 11 "el examen es de aplicación y análisis" y la 12 "el grado de dificultad de las preguntas son adecuadas a lo que se revisó en clase"; en las cuales contestaron por encima de la media el 74.6, 84.1, 74.6, 69.8, 85.7, 69.8, 77.8 y 77.8 de los estudiantes, y como se observa en la figura 4, son las respuestas que contrastan con la mediana.

Foster (1991) asevera que el planeamiento y la evaluación de la enseñanza permiten al docente observar si el estudiante comprende la materia de clase y la relaciona con destrezas que le permiten ascender a niveles más elevados: ésta es la esencia de la docencia y el aprendizaje. El nivel de habilidad, conocimiento y de destrezas, ha de ser evaluado a intervalos regulares para determinar el progreso de los estudiantes y también, para estudiar otras acciones que le permitan al estudiante superar las áreas o los capítulos más problemáticos de la clase. Los docentes se deben presentar imparciales en sus ponderaciones sobre el rendimiento de los estudiantes. Además, las pruebas han de mantenerse relacionadas con el contenido estudiado en clase y con el tiempo de estudio de los estudiantes (Acevedo, 2004).

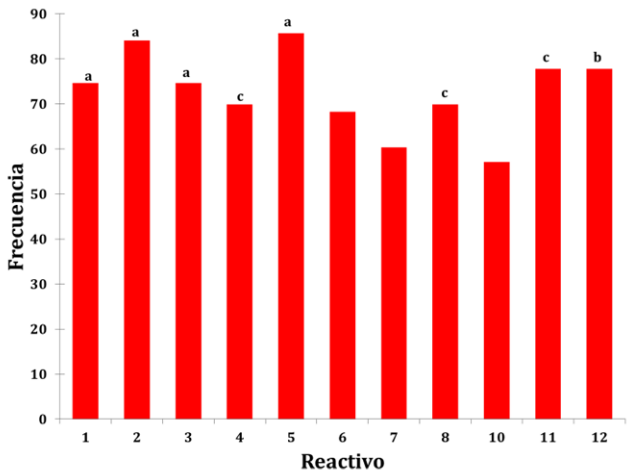


Figura 4. Frecuencia de respuestas del cuestionario sobre la percepción cognitiva de los estudiantes (primeras 12 preguntas). Por claridad, sólo se representa la frecuencia de alumnos que contestaron por arriba de la mediana. [a]Diferencia ($p < 0.001$, evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta individual, y la respuesta global a las 12 preguntas (33 por arriba de la mediana). [b]Diferencia ($p < 0.01$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta individual y la respuesta global a las 12 preguntas. [c]Diferencia ($p < 0.05$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta individual y la respuesta global a las 12 preguntas. Se excluyeron las preguntas que no cumplieron los criterios de validez.

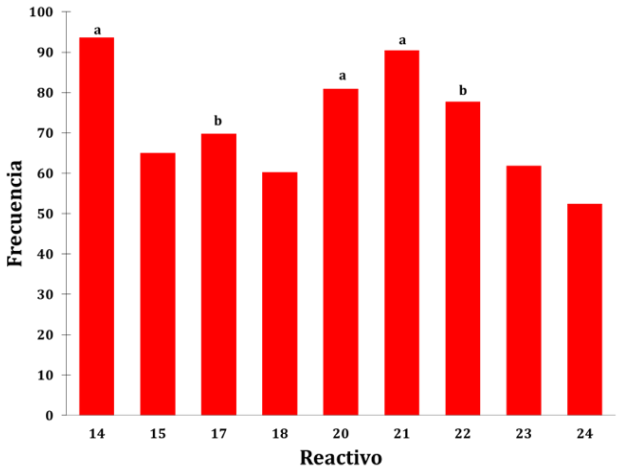


Figura 5. Frecuencia de respuestas del cuestionario sobre la percepción de estrés de los estudiantes (últimas 12 preguntas). Por claridad, sólo se representa la frecuencia de alumnos que contestaron por arriba de la mediana. [a]Diferencia ($p < 0.001$, evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta individual, y la respuesta global a las 12 preguntas (33 por arriba de la mediana). [b]Diferencia ($p < 0.01$) evaluada por chi-cuadrada) entre la respuesta a la pregunta individual y la respuesta global a las 12 preguntas. Se excluyeron las preguntas que no cumplieron los criterios de validez.

De igual manera, para el segundo grupo de preguntas, 52.4% de los estudiantes contestaron por arriba de la mediana, y 47.6% por abajo. En cuanto a las preguntas 14 "mi evaluación es baja, porque no tengo un método de estudio", la 17 "me provoca ansiedad no obtener una buena evaluación", la 20 "no tengo tiempo para estudiar", la 21 "no me concentro en actividades de estudio", la 22 "me falta motivación por parte de los profesores", los estudiantes respondieron 93.6, 69.8, 81.0, 90.5, y 77.8% por arriba de la mediana, respectivamente, como se muestra en la figura 5.

Omar (2004) encuentra resultados parecidos al nuestro, señala que en su estudio los alumnos que se consideran de mal rendimiento y los "regulares" atribuyen su rendimiento empobrecido a sus actitudes personales negativas (no tengo métodos de estudio, no me concentro) y a sus actitudes sociales negativas (tengo mala conducta, soy charlatán, soy vago, pierdo tiempo ayudando o pidiendo ayuda, integro grupos de estudio y en lugar de estudiar espero que los demás hagan las cosas por mí).

Para mejorar el aprendizaje y el rendimiento académico de los estudiantes, sobre todo en la educación superior, la motivación juega un papel esencial en el proceso de desarrollo de la sociedad. Por lo cual es crucial en ellos, por lo que hay que desarrollar un mejor entendimiento de los factores de la motivación académica (Hernández et al. 2012).

Coincidimos con Sánchez (2014), en que para algunos docentes, estudiar e impartir conocimientos, resulta algo reflexivo y constructivo, pero para la mayoría de estudiantes, es sinónimo de abandono y desinterés; esta percepción puede ser entendida como una falta de pasión hacia lo que hacemos, y si no sentimos entusiasmo al realizar nuestra docencia, nuestro trabajo no tendrá significado y esto no lo trasmitiremos a nuestros estudiantes.

Conclusiones

El instrumento de percepción de la evaluacion con una prueba objetiva, es confiable y válido por contenido, constructo y aplicación; compuesto por cuatro factores, con una varianza explicada de 54.68%, esto significa que mide de forma adecuada la percepción de los estudiantes

y que puede aplicarse con otros alumnos de nuevas generaciones y servirá de retroalimentación en la triada enseñanza-aprendizaje-evaluación.

La percepción que tienen los estudiantes de la prueba objetiva fue que están de acuerdo en que el instrumento refleja los saberes que se deben adquirir en la asignatura; y que el estrés afecta de manera importante el aprovechamiento de los estudiantes.

Agradecimientos

Al programa PAPIME clave PE-205215, por el financiamiento otorgado.

A los alumnos de segundo semestre de Biología de la FES Iztacala.

A los profesores Ricardo Mejía Zepeda, Ricardo Ortiz Ortega, Norma Laura García Saldívar y Guillermo Elías Fernández, del Área de Laboratorio de Investigación Científica, por permitirnos aplicar la encuesta en sus grupos.

Referencias

Abad F.J., Olea J., Ponsoda V., García C. (2011). Medición en ciencias sociales y de la salud. 1ª Ed. Síntesis. 560 pp.

Abreu J.L. (2012). Constructos, variables, dimensiones, indicadores y congruencia. *Daena: International Journal of Good Conscience*. 7: 123-130.

Acevedo Á.R. (2004). La percepción de los estudiantes universitarios en la medida de la competencia docente: validación de una escala. *Rev. Educ*., 28: 145-166.

Allen J. (2006). Emotional intelligence in classrooms and in schools: What we see in the educational setting. En K. R. Murphy (Ed.), A critique of emotional intelligence: what are the problems and how can they be fixed? 1ª Ed. Lawrence Erlbaum Associates. p. 125-139.

Andrade C.A. (2011). Las emociones ante los exámenes y su relación con el aprovechamiento escolar en alumnos de primero y segundo grado de educación. Tesis de Maestría. Tecnológico de Monterrey.

Arechabala M.M.C, Miranda C.C. (2002). Validación de una escala de apoyo social percibido en un grupo de adultos mayores adscritos a un programa de hipertensión de la región metropolitana. *Cien. Enfer.*, 8: 49-55.

Bojórquez M.J.A., López A.L., Hernández F.M.E., Jiménez L.E. (2013). Utilización del alfa de Cronbach para validar la confiabilidad de un instrumento de medición de satisfacción del estudiante en el uso del software Minitab. 11th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. 14-16 de agosto, Cancún, Mex.

Briones G. (1996). Metodología de la investigación cuantitativa en las ciencias sociales. 1ª Ed. ARFO Editores e Impresores Ltda. p. 29.

Brown S. (2003). Estrategias institucionales en evaluación. En S. Brown y Á. Glasner (Eds.), Evaluar en la universidad. Problemas y nuevos enfoques. 1ª Ed. Narcea. p. 23-33.

Carvajal A., Centeno C., Watson R., Martínez M., Sanz R. A. (2011). ¿Cómo validar un instrumento de medida de la salud? *An. Sist. Sanit. Navar*., 34: 63-72.

Daniel W.W. (2002). Bioestadistica. Base para el analisis de las ciencias de la salud. 4ª. Ed. Limusa. 923 pp.

Escofet A., Folgueiras P., Luna E., Palou B. (2016). Elaboración y validación de un cuestionario para la valoración de proyectos de aprendizaje-servicio. *Rev. Mex. Invest. Educ.,* 21:929-949.

Ferrando P.J., Anguiano-Carrasco C. (2010). El análisis factorial como técnica de investigación en psicología. *Pap. Psic.*, 31: 18-33.

Fisher S., Hood B. (1987). The stress of the transition to university: a longitudinal study of vulnerability to psychological disturbance and home-sickness. *British J Psychol*., 79: 1-13.

Gras J.A. (1980). Psicología experimental. Un enfoque metodológico. 2ª Ed. Trillas. 460 pp.

Hernández-Sampieri R., Fernández-Collado R., Baptista-Lucio P. (2014). Metodología de la investigación. 6ª Ed. McGrawHill. 634pp.

Hernández H. C. A., Rodríguez P. N., Vargas G. Á. (2012). Los hábitos de estudio y motivación para el aprendizaje de los alumnos en tres carreras de ingeniería. *Rev. Educ. Sup*., XLI: 67-87.

Kane, M.T. (2009). Validating the interpretations and uses of test scores. En R. W. Lissitz (Ed.), The concept of validity. Revisions, new directions and applications. 1ª ed. Information Age Publishing. p. 39-64.

León G.Á., Llinás S.H., Tilano J. (2008). Análisis multivariado aplicando componentes principales al caso de los desplazados. *Rev. Cient. Ing. Des.,* Disponible en: http://rcientificas.uninorte.edu.co/index.php/ingenieria/article/viewArticle/2098/4467.

Lozares C.C., López R.P. (1991). El análisis de componentes principales: aplicación al análisis de datos secundarios. *Papers*, 37: 31-63.

Martín A.M.C. (2004). Diseño y validación de cuestionarios. *Matr. Prof.*, 5: 23-29.

Murillo T.F.J. (2006). Cuestionario y escala de actitudes. Facultad de formación de profesorado y educación. Universidad Autónoma de Madrid. Disponible en: https://www.uam.es/personal_pdi/stmaria/jmurillo/Met_Inves_Avan/Materiales/Apuntes%20Instrumentos.pdf.

Omar A. G. (2004). La evaluación del rendimiento académico según los criterios de los profesores y la autopercepción de los alumnos. *Revista Latinoamericana de Estudios Educativos.,* XXXIV: 9-27.

Pedrosa I., Suárez-Álvarez J., García-Cueto, E. (2014). Evidencias sobre la validez de contenido: Avances teóricos y métodos para su estimación. *Acción Psicológica*, 10: 3-20.

Pereira-Chávez J. (2015). Evaluación, medición o verificación de los aprendizajes en el aula: Un estudio de caso en el Colegio Humanístico Costarricense de Heredia. *Rev. Electr. Educ*., 19: 405-428.

Pérez-Gil J.A., Chacón M.S., Moreno R.R. (2000). Validez de constructo: el uso de análisis factorial exploratorio-confirmatorio para obtener evidencias de validez. *Psicothema*. 12: 442-446.

Pérez J. R. (2005). Calidad de la educación, calidad en la educación. Hacia su necesaria integración. *Educación XXI.*, 8: 11-33.

Phinder-Puente M.E., Sánchez-Cardel A., Romero-Castellanos F., Vizcarra-García J., Sánchez-Valdivieso E. A. (2014). Percepción sobre factores estresantes en estudiantes de Medicina de primer semestre, sus padres y sus maestros. *Inv. Ed. Med.,* 3: 139-146.

Porto C. M. (2009). Evaluación de estudiantes en la universidad de Santiago de Compostela: percepciones de los propios alumnos. *Rev. Docen. Univ.,* 3: 1-22.

Quecedo R., Castaño C. (2002). Introducción a la metodología de investigación cualitativa. *Rev. Psicodid.,* 14: 5-39.

Ricoy M.C. y Fernández-Rodríguez, J. (2013). La percepción que tienen los estudiantes universitarios sobre la evaluación: Un estudio de caso. Educación XX1, 16 (2), 321-342. doi: 10.5944/educxx1.16.2.2645

Ruiz B.R. (2005). Capitulo VIII: métodos no paramétricos para análisis químico, Disponible en: http://www.ugr.es/~rruizb/cognosfera/sala_de_estudio/estadistica/tests%20noparametricos.PDF.

Salgado L.A.C. (2007). Investigación cualitativa: diseños, evaluación del rigor metodológico y retos. *Liberabit. Rev. Psicol*., 13: 71-78.

Sánchez C. F. A. (2014). El docente frente al reto de motivar al alumno. Revista Iberoamericana Producción Académica y Gestión Educativa., Disponible en: https://www.pag.org.mx/index.php/PAG/article/viewFile/134/182.

Tabera M.V., Álvarez M.J., Hernando A., Rubio M. (2015). Percepción de los estudiantes universitarios de ciencias de la salud sobre las actitudes de los docentes y su influencia en el clima de aprendizaje. *Rev. Compl. Educ*., 26: 275-293.

Trillo A.F., Porto C.M. (1999). La percepción de los estudiantes sobre su evaluación en la Universidad. Un estudio en la Facultad de Ciencias de la Educación. *Innov. Educ.,* 9: 55-75.

Vargas M.L.M. (1994). Sobre el concepto de percepción. *Alteridades*., 4: 47-53.

Vásquez R.F.E. y Gabalán C.J. (2006). Percepciones estudiantiles y su influencia en la evaluación del profesorado. Un caso en la Universidad Autónoma de Occidente, Cali-Colombia. *RELIEVE,* 12: 219-245.

Vázquez C.M., Cavallo M.A., Aparicio S.N., Muñoz B.L., Robson C.M., Ruiz L.I., Secreto M.F., Sepliarsky P.A., Escobar M.E. (2012). Factores de impacto en el rendimiento académico universitario. Un estudio a partir de las percepciones de los estudiantes. *Decimoséptimas Jornadas "Investigaciones en la Facultad" de Ciencias Económicas y Estadística*. Universidad Nacional de Rosario.

Welch S., Comer J. (1988). Quantitative methods for public administration: techniques and applications. 1ª Ed. Dorsey Press, 377pp.

SECCIÓN 3.
QUÍMICA AMBIENTAL

Índice

Química Analítica QA138

Validación de la determinación de picloram y ácido2,4-diclorofenoxiácetico en muestras ambientales de suelos por cromatografía de líquidos de alta resolución QA139

Validación de un método para la determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en suelos por CLAR con derivatización pre-columna QA146

Evaluación del Efecto de las Cinéticas de Agregación de los Ácidos Húmicos (*AHs*) en Presencia de Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+} QA154

Determinación de cloro total y validación de la técnica sobre residuos sólidos urbanos para su reaprovechamiento como combustibles alternos en la industria cementera QA163

Química del Agua QA173

Determinación de la capacidad de adsorción de metales en disoluciones acuosas con *Moringa oleifera* QA174

Remoción del Clorotalonil en Medio Acuoso mediante Ultrasonido. Un Estudio Experimental y Teórico QA178

Aplicación de ozonación y fotocatálisis heterogénea al colorante Negro de Eriocromo T QA184

Estudio teórico del primer paso en la degradación de diclofenaco por radicales hidroxilo QA189

Diseño de un sistema de captación y tratamiento de agua pluvial para su utilización en la etapa de cocción en la nixtamalización QA195

Remoción de As(III) mediante adsorción por hidrotalcita calcinada Mg/Al QA203

Determinación de las constantes cinéticas para la degradación de nitratos mediante un humedal sub-superficial de flujo horizontal con P. *australis* Y T. *latifolia* QA210

Eficiencia de la adsorción en columnas empacadas con cáscara de huevo y carbón activado de un lixiviado previamente tratado por Fenton QA221

Remoción de arsénico (V) por adsorción en carbón activado de cáscara de coco QA228

Eliminación de dureza del agua por medio de aireación. Caso de estudio QA237

Pruebas de adsorción para el tratamiento de agua residual textil QA248

Efecto del aumento de superficie en un Reactor Anaerobio Convencional QA256

Distribución geoquímica de Cd, Cu y Pb en sedimentos utilizando extracciones secuenciales por liofilización QA262

Química Verde QA268

Extractos vegetales como agentes reductores de plata contenida en las placas radiográficas: una contribución a la química verde QA269

Síntesis verde y caracterización espectroscópica de una hidrazona de estructura novedosa QA274

Residuos Peligrosos QA278

Delimitación de la zona de afectación de acuífero por derrames de gasolina, mediante la utilización del software HSSM QA279

Contaminación por la ebullición de grasas QA287

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química Analítica

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QA138

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Validación de la determinación de picloram y ácido2,4-diclorofenoxiácetico en muestras ambientales de suelos por cromatografía de líquidos de alta resolución

López Urrutia Yolanda Gabriela[1], López Santiago Norma Ruth[1]*, Gutiérrez Ruiz Margarita[1], Morales Zamudio Enrique[2]

[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]LEACSA. Alfonso Esparza Oteo 63, Guadalupe Inn, Álvaro Obregón, Ciudad de México. C.P 01020, México.

*Autor para correspondencia: nruthls@yahoo.com

Recibido:
28/mayo/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Herbicidas, suelo, validación

Keywords
Herbicides, soil, validation

RESUMEN

Se desarrolló y validó una metodología por CLAR que permitió llevar a cabo la determinación de 2,4-D y picloram en muestras de suelo. Los resultados muestran que el método desarrollado es adecuado para los fines previstos ya que cumplen con los criterios de aceptación establecidos. La extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido mostro ser eficiente, los parámetros de desempeño obtenidos cumplen con los criterios de aceptación y durante el análisis cromatográfico no se detectaron interferencias provenientes de la matriz. Al aplicar el método muestras ambientales no se encontró evidencia de la presencia de 2,4-D ni de picloram, sin embargo debe tomarse en cuenta que son compuestos tóxicos y que un inadecuado manejo y una exposición elevada a estos compuestos, puede generar efectos dañinos a la salud.

ABSTRACT

It was developed and validated a HPLC methodology that allowed the determination of 2.4-D and Picloram in soil samples. The results show that the developed method is suitable for the intended purposes as they meet the established acceptance criteria. The solid-fluid extraction assisted by ultrasound showed to be efficient, the performance parameters obtained comply with the criteria of acceptance and during the chromatographic analysis no interferences were detected from the matrix. When applying the environmental samples method, no evidence was found of the presence of 2.4-D or Picloram, however it should be taken into account that they are toxic compounds and that inadequate management and exposure to these compounds can cause harmful health effects.

Introducción

El cultivo y cosecha de alimentos se ve constantemente afectada por organismos y plantas las cuales causan daños y pérdidas a las cosechas, situación que desde el origen de la agricultura ha sido de suma importancia debido a que se busca evitar la pérdida de la producción agrícola ya que de ella depende en gran medida la humanidad para poder sobrevivir (Asensio, 2012). Uno de los recursos más importantes ha sido y sigue siendo la utilización de plaguicidas para la protección de los cultivos (Juan, 2008).

La aplicación constante de plaguicidas a suelos agrícolas genera residuos que contaminan los suelos, cuerpos de agua, aire y biota, llegando a afectar cadenas tróficas y como consecuencia la salud humana. Para entender el comportamiento de los plaguicidas en el ambiente se deben de tomar en cuenta las características del ambiente, procesos de transporte, geografía del lugar donde se aplicó, propiedades fisicoquímicas y tiempo de vida media de los plaguicidas (Campos y González, 2011).

El picloram y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) son herbicidas empleados para el control de plantas indeseables de hoja ancha o arbustiva en cultivos de arroz, avena, caña de azúcar, cebada, maíz, sorgo, pastizales y potreros. El 2,4-D es un herbicida que pertenece al grupo químico de los fenoxiácidos, mientras que el picloram es un compuesto de piridínico.

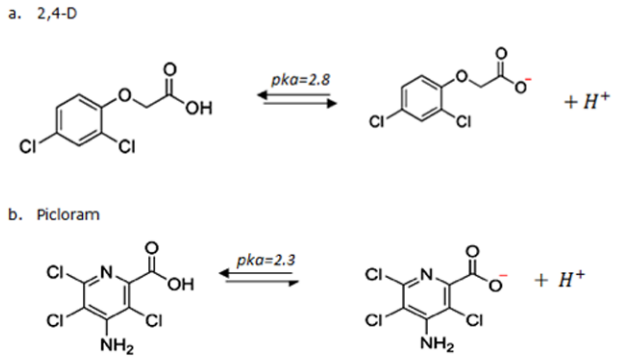


Figura 1. Equilibrios ácido-base: a) 2,4-D y b) Picloram.

Tanto el 2,4-D como el picloram actúan de manera sistémica, como una auxina imitadora (hormonas que actúan como reguladoras del crecimiento vegetal), son absorbidos vía foliar, edáfica y por superficies de corte; esto produce en las malezas un crecimiento más fuerte en la superficie superior que en la inferior de una planta, lo que provoca que una parte de la planta, como una hoja, se curve hacia abajo y estas caigan. La muerte de la planta ocurre típicamente dentro de tres a cinco semanas siguientes a la aplicación (Sembro, 2014).

La EPA 508 en EUA y la NOM-041-SSA1-1993 en México proponen una metodología para la determinación de plaguicidas mediante cromatografía de gases (CG) acoplado al detector de captura de electrones (Ramos, 2004), sin embargo, ambos herbicidas no son volátiles y una etapa de derivatización debe llevarse a cabo para su determinación GC. Una alternativa para superar esta limitación de detección es realizar el análisis por cromatografía líquida de alto rendimiento (CLAR), mediante detección UV.

La separación cromatográfica debe realizarse preferiblemente a pH mayor al pKa del herbicida, para garantizar la especie en su forma iónica. Por lo que el análisis debe ser a pH superior a 4.0, cuando el herbicida ácido está completamente disociado, figura 2.

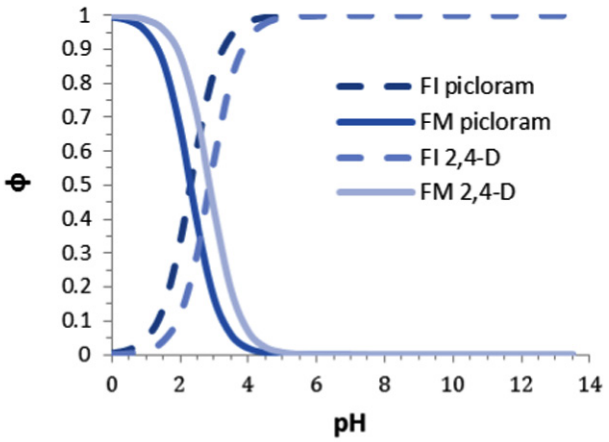


Figura 2. Diagramas de abundancia relativa de 2,4-D y picloram. Forma iónica (FI) y la molecular (FM).

Un paso esencial en el proceso de análisis de plaguicidas mediante cromatografía, es la extracción de los analitos de interés y para ello es indispensable seleccionar un método apropiado (Robles, 2014). La extracción sólido-líquido con disolventes orgánicos asistida por ultrasonidos, seguida de procedimientos apropiados de limpieza, ha sido uno de los métodos más utilizados en el análisis de residuos de plaguicidas en suelos, debido a la creciente necesidad de reducir las cantidades de disolventes, de aumentar el rendimiento de la extracción, reducir tiempo y asegura que no se dañe la estructura de los extractos (de Geronimo et al., 2015).

El objetivo de validar un método es demostrar que el procedimiento analítico propuesto es el adecuado para el propósito indicado. Para la validación de un método analítico se deben obtener los siguientes parámetros de desempeño: selectividad, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de linealidad, veracidad (recobro) y precisión (Morillas et al., 2016).

Metodología

Reactivos

Se utilizó acetonotrilo (ACN) grado CLAR y acido acético glacial pureza del 99.7%.. estándares de alta pureza de 2,4-D y picloram (99.5 y 98.6%, respectivamente) de la marca Chem Service Inc; metanol marca Honeywell grado CLAR, ácido sulfúrico y agua nanopura (Tipo I).

Instrumentos

Los reactivos fueron pesados en balanzas analíticas Sartorious Research, para la separación cromatográfica se utilizó una Columna Hypersil Gold C18 4.3x 150 mm, un sistema de bombeo Waters 510 HPLC Pump Modelo 510 Solvent Delivery System acoplado a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus Forward Optical Scanning. Un Espectrofotómetro UV-VIS CARY3E, Varian fue empleado para optener las caracteristicas espectrofotometricas del 2,4-D y picloram. En el proceso de extracción de la muestra se utilizó Baño ultrasónico Bransonic Centrifuga Damon/IEC Division.

Desarrollo del método de separación

La longitud de onda de trabajo de los herbicidas se determino a partir de un barrido entre 200 y 800 nm para obtener el espectro de absorción de para cada herbicida, esto se realizó con un estándar de 20 mg/L, Se trazó el gráfico $logk'w = f(0\%ACN)$, realizando cinco mediciones variando la composicion de la fase móvil (ACN) de 35 a 55%, completando con la fase acuosa (dis HAc pH ~4.88), con un flujo de 1.5 mL/min ajustando el detector UV a 254 nm para picloram y 280 nm para 2,4-D dejando las corridas de 20 min para poder detectar la señal de detección de cada plaguicida.

Validación del método

Para validar el método se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño: intervalo lineal, límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC), precisión (repetibilidad y reproducibilidad) y exactitud (como recobro). En la Tabla 1 se resume el plan de validación y los criterios de aceptación correspondientes.

Optimización del Proceso de extracción

Se tomó como base la secuencia de extracción propuesta por Eduardo de Gerónimo y sus colaboradores (de Geronimo et al, 2015), con ajustes en el volumen de extractantes y la cantidad de suelo, se mantuvieron los tiempos de agitación, de extracción asistida por ultrasónido y las condiciones de centrifugación.

Procedimiento de extracción

Se pesan 2g de muestra de suelo (previamente homogeneizadas) en un vial de 20 mL, se añaden 2 mL de agua y 10 mL de ACN, posteriormente se agita de forma mecánica durante 1 h, seguido de una extracción asistida por ultrasonido durante 15 min. Posterioemente, se centrifuga a 4600 rpm durante 10 min. Se toma el sobrenadadnte y se se ajusta el volumen a 10 mL, se adicionan 30 µL de ácido sulfúrico y se diluye con 10 mL de agua. El extracto se filtar a travéz de una mebrana de nylon de 0.22 mm. Finalmente 20µL del extracto final se inyectan para su analisis cromatográfico.

Para confirmar el método en la matriz (intervalo de trabajo), se aplicó el procedimiento descrito anteriormente a una muestra de suelo adicionada, a 3 niveles de concentración: 15, 33 y 57 mg plaguicida/por kg de suelo. Estas pruebas se hicieron por triplicado de forma independiente. Se obtuvieron la repetibilidad, el recobro y la curva.

Tabla 1. Plan de validación.

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio
Intervalo lineal	Preparar disoluciones para una curva de calibración a partir de un estándar. Se incluye un blanco y 5-8 niveles de concentración. Realizar el ensayo por triplicado. Leer el blanco. Leer las disoluciones estándar. Realizar el ajuste de la curva por mínimos cuadrado de la respuesta del equipo en función de la concentración del analito	Coeficiente de regresión (r^2)	$r^2 \geq 0.98$
Sensibilidad Analítica		Pendiente= m	El intervalo de confianza de la pendiente no debe incluir al cero
Límite de detección (LDD) y de cuantificación (LDC)	Se prepararon y midieron 6 disoluciones independientes del nivel concentración más bajo de la curva de calibración	$LDD = \frac{3\,s}{m}$ $LDC = \frac{6s}{m}$ s es la deviación estándar de la medición instrumental del analito m es el valor de la pendiente obtenida por la curva de calibración	LDC debe ser menor la concentración más baja del intervalo lineal y el LDD más bajo que el LDC
Exactitud como % Recobro	Se prepararon y analizaron 6 disoluciones independientes del nivel de concentración al punto medio de la curva de calibración	$\%R = \left(\frac{C_{obtenida}}{C_{esperada}}\right) * 100$	98-102% con una DER ≤2%
Repetibilidad	Se prepararon y analizaron 6 disoluciones independientes del nivel de concentración al punto medio de la curva de calibración	Desviación estándar relativa	DER ≤2 %
Reproducibilidad	Se prepararon y analizaron 6 disoluciones independientes del nivel de concentración al punto medio de la curva de calibración. En periodos de tiempo diferentes		

Muestras ambientales

El muestreo se realizó en el mes de octubre del 2016 en Molango de Escamilla, Hidalgo, el cual presenta un clima semi-cálido en época de verano y semi-frío en invierno ambos con lluvias regulares por lo que la flora

es muy densa en la región y en su mayoría el suelo es aprovechado para su uso agrícola, principalmente para sembrar maíz.

En el laboratorio las muestras identificadas con las claves, se envasaron para evitar la contaminación exterior así como cualquier alteración y se mantuvieron en refrigeración (4 °C) para evitar la pérdida de los analitos.

Para la extracción y análisis se agruparon en lotes de 12 muestras, cuando fue posible se analizaron de forma duplicada y adicionada, cada lote llevo como control de calidad un blanco y un blanco adicionado. En el caso del blanco el procedimiento de extracción se aplicó pero sin muestra de suelo al igual que al blanco fortificado, a este último fue agregada una alícuota de 500 µL del estándar de la mezcla de los analitos a 242 mg/L.

Resultados y discusión

Desarrollo del método de separación

Los espectros de los herbicidas se obtuvieron con el espectrofotómetro UV-VIS Varian, modelo CARY3E, en los cuales se confirmó la longitud de onda para efectuar la cuantificación por CLAR del 2,4-D a 280nm y para picloram a 254 nm. Cuando se trabaja en fase reversa entre más no polar sea una analito mayor será su retención. En el caso de 2,4-D y picloram, ambas son especies polares con propiedades ácido-base, Figura 1, por lo que es importante asegurar que cada analito se encuentre en una sola forma durante el proceso de separación cromatográfico: molecular (FM) o iónica (FI). Para conocer el pH que nos asegurara que los plaguicidas se encontraban en su forma iónica se trazaron los diagramas de abundancia relativa de estos compuestos, Figura 2; en ellos se observa que para esto se debe trabar con un pH ácido de 4 o mayor donde las especies se encuentran en su forma iónica. Para asegura esto uno de los componentes de la fase móvil es una disolución acuosa de ácido acético de pH de ≈4.88.

A partir de la experimentación descrita, se obtuvieron los parámetros de retención, y se trazó la curva *logk´w = f* (0%*ACN*), Figura 3. Se seleccionó la proporción de la fase móvil en ACN: dis. AcOH, 40:60 v/v debido a que con esta proporción el tiempo de retención de cada analito es satisfactorio, el análisis es tan prolongado en comparación a otras proporciones. Cabe resaltar que en caso de picloram dada su alta polaridad, hay muy poca retención. A la composición seleccionada los tiempos de retención para los analito son 1.75 min para picloram y 6.17 min para 2,4-D, como se muestra el cromatograma de la Figura 3, lo cual facilito la validación del método, ya que para los análisis posteriores se manejaron tiempos de corrida de máximo 10 min.

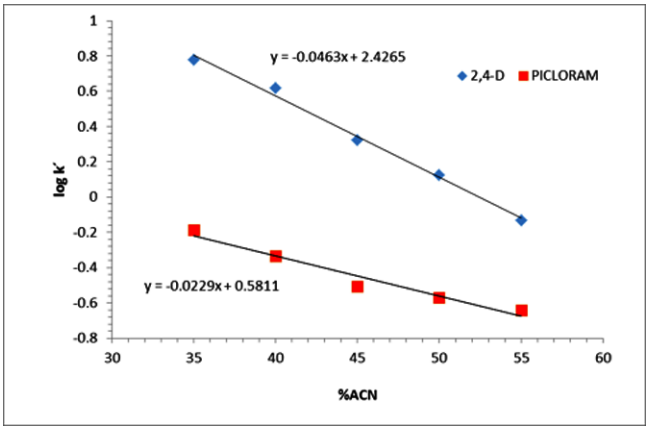


Figura 3. Curvas log k´=f(% ACN).

Se obtuvieron los valores de K_w. El factor de retención en agua, K_w, de una sustancia está relacionado con su capacidad de adsorción o su potencial para bioconcentrarse en tejidos grasos. Un valor bajo de K_w indica la probable movilidad y transporte de ese material por su buena solubilidad, y fácil metabolización y biodegradación, es decir, hay que esperar una escasa bioacumulación. Por el contrario, un valor alto de K_w indica posible adsorción en tejidos grasos, suelo y sedimentos. Por tanto, es probable la bioconcentración o bioacumulación. Su escasa movilidad favorece la toxicidad de estas sustancias. Dichos valores se obtuvieron del cálculo de la ordenada al origen del grafico de log k´=f(% ACN), Figura 3. En el caso de picloram se obtuvo un valor de log K_w de 0.58 y 2,4-D de 2.42. El picloram es un compuesto con un potencial de acumulación muy bajo en los tejidos grasos, y el 2,4-D es de baja potencialidad.

Validación del método

Para validar el método se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño: intervalo lineal, sensibilidad analítica, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), exactitud (como recobro), límite de detección (LDD) y límite de cuantificación (LDC) y se realizó la confirmación en matriz. En las Tabla 2 y 3 se presentan los parámetros de desempeño obtenidos de las validaciones para 2,4-D y picloram, respectivamente.

De manera general con los parámetros de desempeño obtenidos de acuerdo a lo descrito en la sección experimental para 2,4-D y picloram mostrados en las tablas anteriores, se concluye que el método empleado para la detección y cuantificación de estos plaguicidas es confiable debido a que tienen valores que cumplen con los criterios de aceptación.

Tabla 2. Parámetros de Validación: 2,4-D.

Parámetro	Sistema	Confirmación en matriz	
λ (nm)		280	
IL (mg /L)	2.5-9.5	IL (mg /kg)	15-57
Sensibilidad analítica	5135		
r^2	0.9920		
LD (mg/L)	0.08	LD (mg/kg)	0.004
LC (mg /L)	0.17	LC (mg /kg)	0.009
% Recobro (5.5 mg/L)	101.6	% Recobro (15 mg/kg)	104.1
Rep. DER (%) (5.5 mg/L)	1.0	Rep. DER (%) (15 mg/kg)	7
Reprod. DER (%)	1.1		

Tabla 3. Parámetros de Validación: picloram.

Parámetro	Sistema	Confirmación en matriz	
λ (nm)		254	
IL (mg /L)	2.5-9.5	IL (mg /kg)	15-57
Sensibilidad analítica	18814		
r^2	0.9932		
LD (mg/L)	0.16	LD (mg/kg)	0.002
LC (mg /L)	0.33	LC (mg /kg)	0.004
% Recobro	100.4	% Recobro (15 mg/kg)	115.5
Rep. DER (%)	1.3	Rep. DER (%) (15 mg/kg)	4.9
Reprod. DER (%)	1.4		

Optimización del Proceso de extracción

Para realizar este procedimiento se fortificó una muestra de suelo con una disolución de una mezcla de 2,4-D y picloram, para quedar en 15, 33 y 57 mg de cada plaguicida por kg de suelo, respectivamente, a las cuales se les aplico el método de extracción descrito en la sección experimental. En cada análisis se buscaron que las señales cromatográficas correspondieran a los tiempos de retención de 2,4-D y picloram con base en estos valores se determinaron las concentraciones correspondientes con la finalidad de obtener el porcentaje de recobro y la precisión y así determinar que tanto afecta este procedimiento de extracción para determinación y cuantificación de los analitos. En la Tabla 3 indica la repetibilidad y recobro. Los criterios de aceptación establecidos son: Recobro 100± 20% con una DER ≤ 20%. Como se trata de muestras ambientales esto suelen ser un poco más en comparación con los criterios de validación de la separación cromatográfica.

Con valores de recobro obtenidos a tres niveles diferentes de concentración cercanos al 100% y una DER <20% para ambos analitos, con lo que se demuestra que el método de extracción empleado no genera interferencias y cumple con los criterios de aceptación.

Para confirmar el método en la matriz se trazó la curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada figuras 4 y 5. En la Tabla 4 se presentan los estadísticos de Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada, los criterios de aceptación establecidos fueron de $r^2 > 0.98$, y el Intervalo de confianza de la pendiente debe incluir la unidad. Con base en estos resultados se puede decir que el método de extracción empleado es sensible para la detección de 2,4-D y picloram cuya concentración se encuentre entre 15 y 57 mg/kg, el criterio de aceptación cumple para ambos casos al ser >0.98 siendo 0.9999 para 2,4-D y 0.9825 para picloram, Tabla 4.

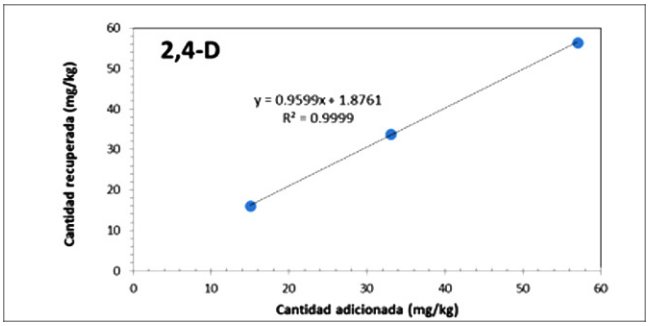


Figura 4. Curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada, 2,4-D

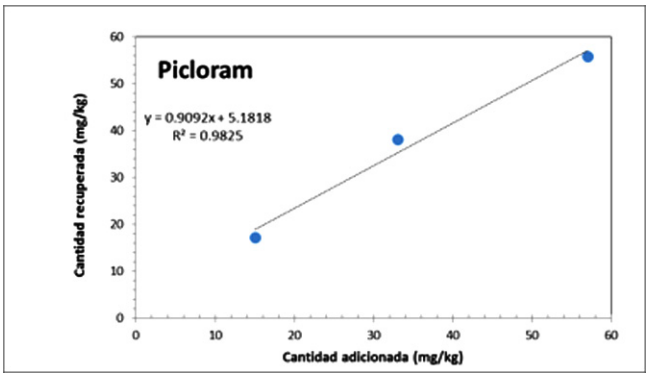


Figura 5. Curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada, picloram.

Tabla 4. Estadísticos de Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada.

Parámetro	2,4-D		Picloram	
Intervalo de concentraciones (mg/kg)	15-57		15-57	
Coeficiente de correlación r	0.9999		0.9912	
Coeficiente de determinación r^2	0.9999		0.9825	
Pendiente	1.0		0.91	
Intervalos de confianza al 95 %	Inferior	Superior	Inferior	Superior
Pendiente	0.83	1.09	-0.6	2.5

Aplicación a muestras ambientales

La muestras se colectaron en la región de Molango, en la Tabla 5 se presentan los resultados de la aplicación del método propuesto a las muestras, como se puede observar en las muestra analizadas no hay la presencia de 2,4-D y picloram esto se puede atribuir a que cuando

se llevó a cabo el muestreo ya habían pasado meses de la aplicación del 2,4-D y Picloram, debido a que la aplicación de estos herbicidas es recomendada en los meses donde apenas la planta de la cosecha ha comenzado a crecer, evitando el tiempo de floración, de acuerdo con la conversaciones con los pobladores estas se aplican en abril-mayo, y las muestras fueron colectadas en octubre.

Tabla 5. Resultados generales del análisis de las muestras de suelo de Molango de Escamilla, Hidalgo.

Clave	2,4-D mg/kg	Picloram mg/kg
628-16	ND	ND
629-16	ND	ND
630-16	ND	ND
631-16	ND	ND
632-16	ND	ND
633-16	ND	ND
634-16	ND	ND
635-16	ND	ND
636-16	ND	ND
637-16	ND	ND
638-16	ND	ND
639-16	ND	ND

En la Figura 6 se muestran cromatogramas del extracto de la muestra 635-16, sin adicionada con el cual al no presentar ninguna señal indica que el método empleado es confiable ya que no presenta la señal de algún interferente y adicionada con los plaguicidas y el cromatograma de las muestras adicionadas sólo muestra las señales de 2,4-D y picloram.

Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados son las siguientes:

Los parámetros de desempeño obtenidos de la validación método cumplen con los criterios de aceptación establecidos y demuestran que el método es adecuado para el alcance propuesto: la extracción y cuantificación simultanea de ácido 2,4-diclorofenoxiacético y picloram en muestras ambientales de suelos por CLAR con detección Ultravioleta.

La extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido mostro ser eficiente, y la confirmación en matriz mostro que no hay interferencias provenientes de la matriz.

Se obtuvo experimentalmente el valor de $logK_w$ de 0.58 para picloram y de 2.42 para 2,4-D, lo cual nos indica que el picloram es un herbicida con un potencial de acumulación muy bajo en los tejidos grasos y materia orgánica del suelo, mientras que el 2,4-D presenta baja potencialidad de acumulación.

En las muestras analizadas no se detectaron ni cuantificaron los herbicidas de estudio.

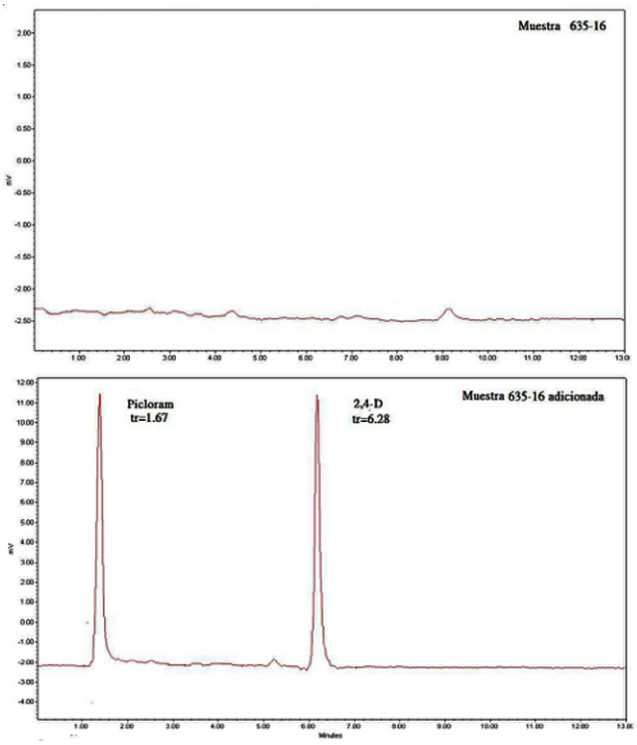


Figura 6. Cromatogramas de la inyección de a) Muestra ambiental y b) Muestra ambiental adicionada con 2,4-D y picloram.

Agradecimientos

A la minera Autlán por las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

Asensio R. M. (2012). Nuevos procedimientos de extracción y determinación de plaguicidas en muestras ambientales. Tesis de Doctorado, Universidad de Laguna, España.

de Geronimo et al. (2015). A simple and rapid analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for monitoring pesticide residues in soils from Argentina. Analytical Methods, 7: 9504-9512.

Juan G. A. (2008). Análisis de contaminantes orgánicos en alimentos por técnicas cromatográficas. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, España.

Morillas P. et al. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Madrid: Eurolab España.

Ramos G. O. (2004). Determinación de plaguicidas organoclorados en el agua potable de Cd. Victoria Tamps. y su potencial riesgo a la salud Tesis Doctoral, Universidad Aútonoma de Nuevo León, México.

Robles M. J. (2014). Desarrollo de metodologías analíticas mediante cromatografía/espectrometría de masas para el control de contaminantes orgánicos prioritarios y emergentes en aguas emergentes residuales y superfciales. Tesis Doctoral, Universidad de Jaén, España.

Sembro (18 de Marzo de 2014). Carval Corporation. Recuperado el 27 de Mayo de 2017, de http://www.carvalcorp.com/wp-content/imagenes/agricola/herbicidas/ficloram_folleto_tecnico.pdf.

Sembro (18 de Marzo de 2014).Folleto técnico del ficloram Carval Corporation.6-7. Recuperado el Mayo de 27 de 2017, de http://www.carvalcorp.com/wp-content/imagenes/agricola/herbicidas/ficloram_folleto_tecnico.pdf.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Validación de un método para la determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en suelos por CLAR con derivatización pre-columna

Martínez Paz Karen Edith[1], López-Santiago Norma Ruth[1]*, Gutiérrez-Ruiz Margarita[1] y Morales-Zamudio Enrique[2]

[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]LEACSA. Alfonso Esparza Oteo 63, Guadalupe Inn, Álvaro Obregón, Ciudad de México. C.P 01020.México.

*Autor para correspondencia: nruthls@yahoo.com

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Glifosato, glufosinato, CLAR.

Keywords
Glyphosate, gluphosinate, HPLC

RESUMEN

Se desarrolló y validó una metodología que permitió llevar a cabo la determinación de glifosato, AMPA y glufosinato en muestras de suelo. Los resultados muestran que el método desarrollado es adecuado para los fines previstos ya que cumplen con los criterios de aceptación establecidos. El análisis de estos plaguicidas se realizó por CLAR detector UV, previa derivatización con FMOC-Cl (cloruro de 9-fluoroenilmetil cloroformato) en buffer boratos, se modificó el procedimiento de derivatización con la finalidad de optimizar la metodología. El análisis en suelo se realizó previa extracción sólido-líquido asistida con ultrasonido. Durante el análisis cromatográfico no se detectaron interferencias provenientes de la matriz. Al aplicar el método a muestras ambientales se encontró evidencia de la presencia de glufosinato. No se detectó glifosato sin embargo se detectó el ácido aminometil fosfónico (AMPA) que es uno de los productos de degradación del glifosato en concentraciones de hasta 108.26 mg/Kg.

ABSTRACT

It developed and validated a methodology that allowed to carry out the determination of glyphosate, AMPA and gluphosinate in soil samples. The results show that the developed method is suitable for the intended purposes as they meet the established acceptance criteria. The analysis of these pesticides was carried out by HPLC detection UV, previous derivatization with FMOC-Cl (Fluorenylmethyloxycarbonyl chloride) in buffer borates, modified the procedure of derivatization in order to optimize the methodology. The soil analysis was performed prior to solid-liquid extraction assisted with ultrasound. No interference from the matrix was detected during the chromatographic analysis. When applying the method to environmental samples, evidence was found of the presence of glufosinate. Glyphosate was not detected however aminometilfosfónico acid (AMPA) was detected which is one of the degradation products of glyphosate in concentrations of up to 108.26 mg/kg.

Introducción

En la actualidad, la población del mundo supera los 7000 millones de personas, debido a esto se ha incrementado la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos en plazos más cortos, por lo que los productores se han visto en la necesidad de buscar opciones que aumenten el rendimiento de su producción y permitan evitar pérdidas. Actualmente para satisfacer la demanda de producción, los agricultores requieren implementar métodos de prevención y emergencia contra plagas que pudiesen afectar su rendimiento, una de estas técnicas es el uso de plaguicidas (Salazar López y Aldana Madrid, 2011). Un plaguicida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias que se destina a controlar cualquier plaga, incluidos los vectores que transmiten las enfermedades humanas y de animales, las especies no deseadas que causen perjuicio o que interfieran con la producción agropecuaria y forestal, así como las sustancias defoliantes y las desecantes (H. Congreso de la Unión, 2003).

El uso y manejo incorrecto de los plaguicidas ha demostrado ser riesgoso para el hombre, este riesgo se manifiesta por intoxicación de grado diverso y por efectos que pueden presentarse a mediano o largo plazo, tales como carcinogénesis, teratogénesis, esterilidad, muta génesis y otros (COFEPRIS, 2016).

La peligrosidad de los plaguicidas pueden atribuirse a la alta disponibilidad de estos productos, la falta de información sobre sus peligros, las políticas gubernamentales y el mercadeo agresivo por parte de la industria, así como la pobreza y el analfabetismo de los agricultores asegurando que los plaguicidas sean una seria amenaza para la seguridad alimentaria, de salud y del medio ambiente (COFEPRIS, 2016).

El glifosato [N- (fosfonometil) glicina], es un herbicida de amplio espectro, sistémico de acción foliar, post-emergente, no selectivo, es utilizado para la destrucción de malezas de los cultivos de maíz, frijol, trigo, cítricos, tomate, vid, sorgo y papa, entre otros (COFEPRIS, 2016), en contacto con el suelo se asocia fuertemente a las partículas, haciéndolo no biodisponible para la vegetación, tiene una vida media de 4.,2 días en agua corriente y la degradación lenta está asociada con la presencia de microorganismos en fase acuosa (Vera et at., 2001). El glifosato tiene la capacidad de translocarse de la raíz hacia el suelo, su persistencia de dos a seis veces mayor en los suelos en los que pudiesen existir restos de plantas a los que previamente se aplicó el herbicida (Doublet et al., 2009). La principal vía de degradación de glifosato es a ácido aminometilfosfónico (AMPA), que es más persistente en el suelo que el glifosato (vida media que oscila entre 23 y 958 días) (Islas et al., 2017).

En el marco regulatorio mexicano la COFEPRIS considera al glifosato como un herbicida de la clasificación fosfonometilglicina grado de toxicidad IV, es decir está clasificado como producto que normalmente no ofrece peligro (COFEPRIS, 2016). Sin embargo, existe evidencia de que el glifosato tiene un impacto negativo en los seres vivos, medio ambiente y organismos acuáticos. En ecosistemas acuáticos tiene afecciones que incluyen retardo en el crecimiento de organismos como algas y peces, inhibición de la eclosión en erizos (Jiraungkoorskul et al., 2002; Lajmanovich et al., 2011)

Glufosinato es un herbicida de amplio espectro, para el control de hojas anchas anuales y perennes, se aplica por vía foliar para el control de la vegetación (Stalikas y Konidar, 2001), actúa inhibiendo la enzima glutamina sintetasa que es la que cataliza la conversión del amoniaco y el ácido glutámico en glutamina provocando así una acumulación rápida de amoniaco en la planta y provocándole fitotoxicidad, es similar al glifosato (Stalikas y Konidar, 2001).

Para la determinación de estos herbicidas por cromatografía de gases o de líquidos, dada su alta polaridad es necesaria su derivatización, ya sea para favorecer su volatilización o para mejorar la capacidad de detección (Hiroyuki et al., 1996; Stalikas y Konidar, 2001). La cromatografía líquida de alto rendimiento (CLAR) es la técnica analítica de elección para los compuestos polares, existen varios métodos de CLAR utilizando derivatización pre o post columna con detección ultravioleta o de fluorescencia (Peruzzo et al., 2008; Lupi, et al.,2015). En la mayoría de los casos, se utiliza la derivatización pre-columna seguida de la detección de UV. El reactivo de derivatización más comúnmente utilizado para este propósito es el 9-fluorenilmetilcloroformato (FMOC-Cl) (Sancho et al., 1996; Beaz et al.,2014)(Baez , Fuentes, Espina, & Espinoza, 2014). En la figura 1 se presentan las estructuras químicas del glifosato, ácido aminometilfosfónico, glufosinato, y sus compuestos derivatizados con 9-fluorenilmetil-cloroformato que reacciona con grupos amina primaria y secundaria para producir derivados estables altamente fluorescentes (Hanke et al., 2008; Lupi et al., 2015)

Metodología

Reactivos

Se utilizó acetonotrilo (ACN) grado CLAR, KH_2PO_4, $KHPO_4$, FMOC-Cl PUREZA ≥ 99.0% marca SIGMA-ALDRICH, Na2B4O7 anhidro, estándares de alta pureza de glifosato PUREZA 98.0% CHEM SERVICE, AMPA pureza 99.5% CHEM SERVICE y glufosinato de amonio pureza 99.5%

CHEM SERVICE, éter etílico anhidro, agua nanopura (Tipo I).

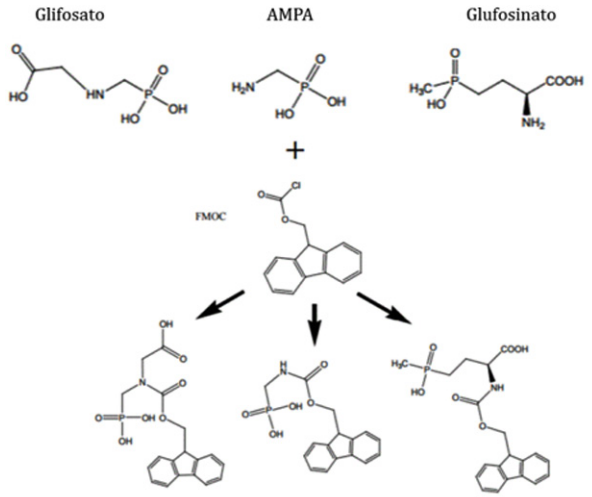


Figura 1. Estructura química del glifosato, ácido aminometilfosfónico (AMPA), glufosinato, y sus compuestos derivatizados con 9-fluorenilmetil-cloroformato, modificado de (Meyeret al., 2009).

Instrumentos

Los reactivos fueron pesados en una balanza analítica Sartorious Research, para la separación cromatrográfica se utilizó una Columna Waters Carbamate Analysis 3.9 x 150 mm un sistema de bombeo Waters 510 HPLC Pump Modelo 510 Solvent Delivery System acoplado a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus Forward Optical Scanning. Un Espectrofotómetro UV-VIS CARY3E, que fue empleado obtener las características espectrofotométricas del glifosato, AMPA, y glufosinato. En el proceso de extraccion de la muestra se utilizó un baño o ultrasonico Bransonic y una centrifuga Damon/ IEC Division.

Desarrollo del método de separación

La longitud de onda de trabajo de los herbicidas se determinó a partir de un barrido entre 200 y 800 nm para obtener el espectro de absorción para cada herbicida, esto se realizó con un estándar de 20 mg/L. Se trazó el gráfico $logk´w = f(\%ACN)$, realizando cinco mediciones variando la composición de la fase móvil (ACN) de 35 a 55%, completando al 100% con la fase acuosa (a pH 5.5 buffer de fosfatos 0.05 M). Flujo 0.8 mL/min. Se detectó a una longitud de onda de 220 nm. Se inyectó un volumen de 20 µL, el tiempo de corrida que se utilizó fue de 35 minutos, esto con la finalidad de poder identificar la señal correspondiente a cada plaguicida.

Optimización de la derivatización

El método de derivatización empleado se adaptó y optimizó a partir de antecedentes bibliográficos (Sancho et al., 1996; Ibáñez et al., 2005). Se optimizaron la cantidad de FMOC-Cl, tiempo de reacción y el número de extracciones con éter etílico anhidro, con el procedimiento ilustrado en la figura 2.

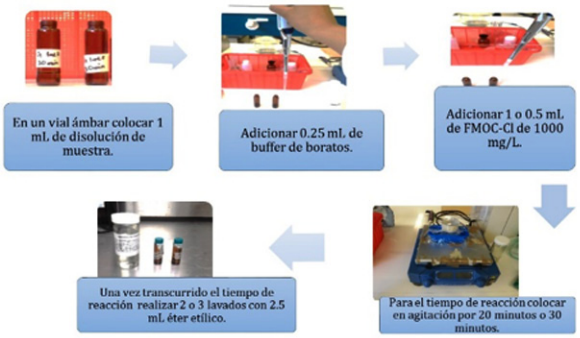


Figura 2. Procedimientos de derivatización.

Las condiciones para la separación cromatográfica utilizadas fueron las siguientes: se utilizó una Columna Waters Carbamate Analysis 3.9 x 150 mm un sistema de bombeo Waters 510 HPLC Pump Modelo 510 Solvent Delivery System acoplado a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus Forward Optical Scanning. La fase móvil fue ACN: Agua (a pH 5.5 buffer de fosfatos 0.05 M) en una proporción de 45:55. Flujo 0.8 mL/min. Se detectó a una longitud de onda de 220 nm. Se inyectó un volumen de 20 µL de extracto de la derivatización.

Validación del método

Para el caso de la validación de este método se realizó una validación parcial, esta consta de los siguientes parámetros: recuperación, límite de detección, límite de cuantificación, intervalo lineal y de trabajo, reproducibilidad, repetibilidad y recobro. El plan de validación del método se muestra en la Tabla 1.

Optimización del procedimiento de Extracción Sólido Líquido (ESL)

En la figura 3 se muestra el procedimiento de extracción final empleado, el cual se adaptó y optimizó a partir de antecedentes bibliográficos (Sancho et al., 1996; Peruzzo et al., 2008; Lupi et al., 2015). Con ajustes en el volumen de extractante, la masa de suelo y el tipo y tamaño de membrana, se mantuvieron los tiempos de agitación, de extracción asistida por ultrasonido y las condiciones de centrifugación.

Tabla 1. Plan de validación.

Parámetro	Analizar	Obtener	Criterio
Intervalo lineal	Preparar disoluciones para una curva de calibración a partir de un estándar. Se incluye un blanco y 5-8 niveles de concentración	Coeficiente de regresión (r^2)	r^2=0.98
Sensibilidad analítica	Realizar el ensayo por triplicado. Leer el blanco. Leer las disoluciones estándar. Realizar el ajuste de la curva por mínimos cuadrados de la respuesta del equipo en función de la concentración del analito	Pendiente (m)	El intervalo de confianza de la pendiente no debe incluir al cero
Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC)	Para cada plaguicida se realizarán 6 medidas replicadas de la muestra con plaguicida con la concentración más baja de la curva de calibración	$LD = 3s$ $LC = 6s$ S es la desviación estándar de la medición instrumental del analito	LC debe ser menor la concentración más baja del intervalo lineal y el LD más bajo que el LC
Exactitud cómo % Recobro	Se prepararon y analizaron 6 disoluciones independientes del nivel de concentración intermedio del intervalo lineal	$\%R = \left(\frac{C_{Obtenida}}{C_{esperada}}\right) \times 100$	98-102 % con un DER = 2%
Repetibilidad	Se prepararon y analizaron 6 disoluciones independientes del nivel de concentración intermedio del intervalo lineal En periodos de tiempo diferentes	Desviación estándar relativa	DER = 2%
Reproducibilidad	Se prepararon y analizaron 6 disoluciones independientes del nivel de concentración al punto medio de la curva de calibración. En periodos de tiempo diferentes		

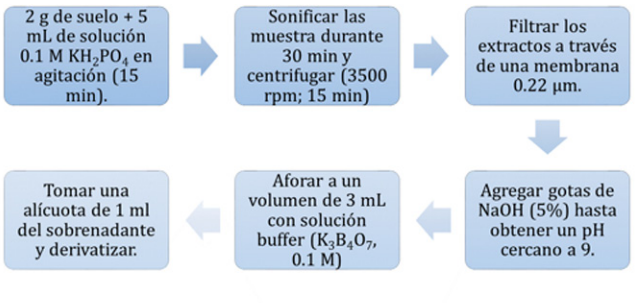


Figura 3. Procedimiento de extracción utilizado.

Aplicación a muestras ambientales

Concluida la validación del método analítico, éste se aplicó a muestras ambientales. Para lo cual se realizó un muestreo en el mes de octubre del 2016 en Molango de Escamilla, Hidalgo (Hidalgo, 2016), las muestras se mantuvieron en refrigeración (4 °C) hasta su análisis para evitar la volatilización de analitos.

Para la extracción y análisis se agruparon en lotes de 8 muestras, cuando fue posible se analizaron de forma duplicada y adicionada, cada lote llev´{o como control de calidad un blanco y un blanco adicionado. En el caso del blanco el procedimiento de extracción se aplicó, pero sin muestra de suelo al igual que al blanco fortificado.

Resultados y discusión

Optimización de la derivatización de glifosato, y AMPA con FMOC-Cl

El primer parámetro que se optimizó fue el tiempo de derivatización, en la literatura estos van desde pocos minutos a horas (Sancho et al., 1996; Baez et al., 2014), o incluso durante toda la noche (Ibañez et al., 2005; Chamkasem y Harmon, 2016). En este estudio, se evaluaron dos tiempos: 20 y 30 min, los resultados se presentan en la Figura 4, en la gráfica presentada se observa que hay un mejor rendimiento de derivatización para glifosato (visto como una mayor área de pico cromatográfico) a un tiempo de 20 minutos, y para AMPA en 30 minutos. Como el glisofato es el herbicida de interés se seleccionó el tiempo de 20 minutos.

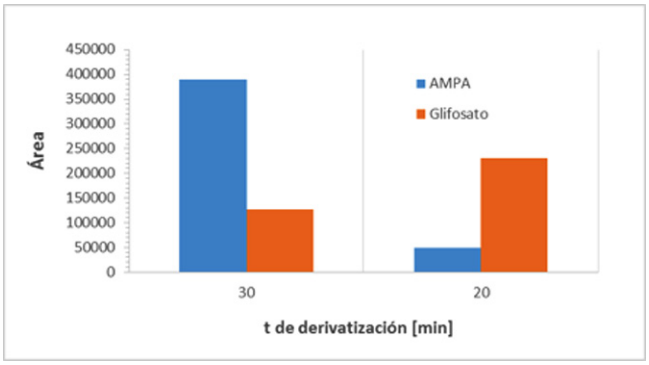


Figura 4. Gráfico de barras: Tiempo de derivatización.

Una vez fijado el tiempo de derivatización, el siguiente parámetro que se optimizó fue la variación de número de extracciones realizadas con éter etílico anhidro, estas extracciones se realizaron con el fin de eliminar el exceso de FMOC-Cl. En la literatura se encuentran reportados volúmenes y número de extracciones variables entre 1-5 mL (Druart et al., 2001; Stalikas y Konidar, 2001). Se realizaron pruebas con 2 y 3 extracciones líquido-líquido. La fase acuosa se recuperó y se analizó mediante el sistema de CLAR. En Figura 5 se muestran los resultados obtenidos. En la gráfica de barras se puede ver que se obtienen mayores áreas de pico cromatográfico tanto para AMPA como para glifosato cuando se realizar solo dos extracciones de 2.5 mL.

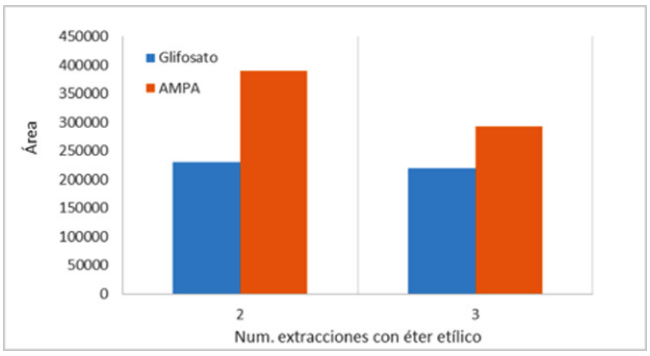


Figura 5. Gráfico de barras: Extracciones con éter etílico.

El último parámetro que se optimizó fue la variación de mL de FMOC-Cl adicionados, ya que al igual que con los otros parámetros la cantidad a adicionar es muy variable en la literatura (Sancho et al., 1996; Lupi et al., 2015). Se realizaron experimentos variando los mL de FMOC-Cl de 0.5 a 1 mL. Se puede observar en la Figura 6, que cuando se adicionan solo 0.5 mL de FMOC-Cl el área de los picos cromatográficos es mucho menor que cuando se adiciona 1 mL de FMOC-Cl.

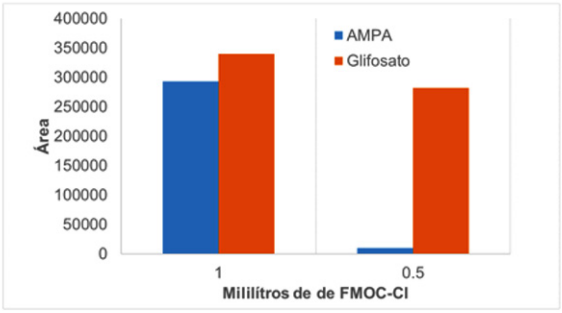


Figura 6. Gráfico de barras: Cantidad de derivatizante.

Con los resultados presentados anteriormente se estableció el procedimiento de derivatización con el que se trabajará para validar el método analítico.

Optimización de la separación

Los espectros de los herbicidas se obtuvieron con el espectrofotómetro UV-VIS Varian, modelo CARY3E, en los cuales se confirmó la longitud de onda para efectuar la cuantificación por CLAR de glifosato, AMPA y glufosinato a 220 nm.

Para la establecer las condiciones de la separación cromatográfica se obtuvieron los parámetros de retención, y se trazó la curva $logk'w = f(0\%ACN)$, Figura 7. Se seleccionó la proporción de la fase móvil ACN: Agua (a pH 5.5 buffer de fosfatos 0.05 M), en una proporción de 45:55 v/v, debido a que con esta proporción el tiempo de retención de cada analito es satisfactorio, el análisis es tan prolongado en comparación a otras proporciones.

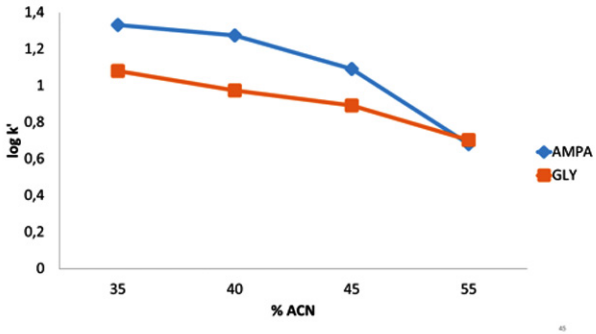


Figura 7. Curva de log k'=f (%ACN) en la fase móvil (Buffer de fosfatos 0.05 M: ACN).

Validación del método analítico

Para validar el método se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño: intervalo lineal, sensibilidad analítica, precisión (repetibilidad y reproducibilidad), exactitud (como recobro), límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC). En las Tabla 5, 6 y 7 se presentan los parámetros de desempeño obtenidos de la validación para glifosato, AMPA y glufosinato, respectivamente.

De manera general con los parámetros de desempeño obtenidos de acuerdo a lo descrito en la sección experimental para glifosato, AMPA y glufosinato mostrados en las tablas anteriores, se concluye que el método empleado para la detección y cuantificación de estos plaguicidas es confiable debido a que tienen valores que cumplen con los criterios de aceptación. En la Tabla 2, se presentan los parámetros de validación obtenidos.

Tabla 2. Resultados de los parámetros de desempeño los compuestos de estudio.

Parámetro	Glifosato	AMPA	Glufusinato
λ (nm)		220	
IL (mg /L)	2-9	2-10	2-11
Sensibilidad analítica	10635	6698	8544
r^2	0.9961	0.9975	0.9957
LD (mg/L)	0.08	0.09	0.07
LC (mg /L)	0.15	0.19	0.14
% Recobro	102.2	96	106.3
Rep. DER (%)	1.85	1.83	1.93
Reprod. DER (%)	1.95	1.91	1.8

Optimización del Proceso de extracción

Para efectuar la optimización del procedimiento de extracción se fortificó una muestra de suelo con una disolución de una mezcla de glifosato, AMPA y glufosinato, a 3 niveles de concentración: 4, 11 y 22 mg de cada plaguicida por kg de suelo, respectivamente, a las cuales se les aplico el método de extracción descrito en la sección experimental. Los análisis se llevaron a cabo por CLAR y se determinaron las concentraciones correspondientes, para obtener el porcentaje de recobro y la precisión asociada, y así evaluar el procedimiento de extracción para la cuantificación de los analitos. Se establecieron los siguientes criterios de aceptación: Recobro 100± 20% con una DER ≤ 20 %. Para confirmar el método en la matriz se trazó la curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada Figuras 7, 8 y 9. En la tabla 3 se presentan los estadísticos de , los criterios de aceptación establecidos fueron de $r^2 > 0.98$, y que el intervalo de confianza de la pendiente incluya la unidad.

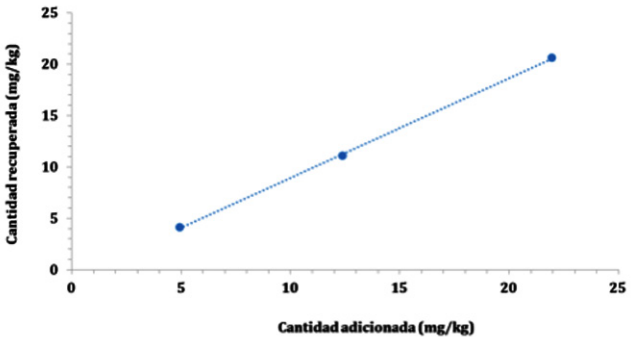


Figura 7. Curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada, glifosato.

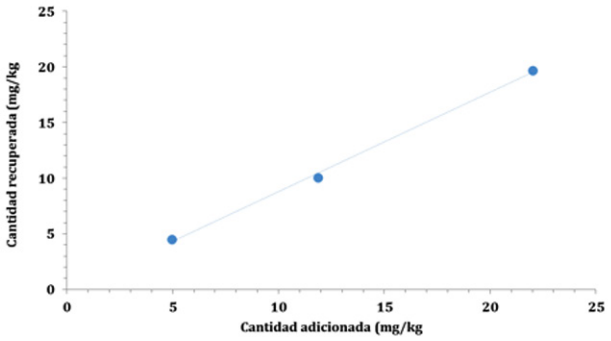


Figura 8. Curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada, AMPA.

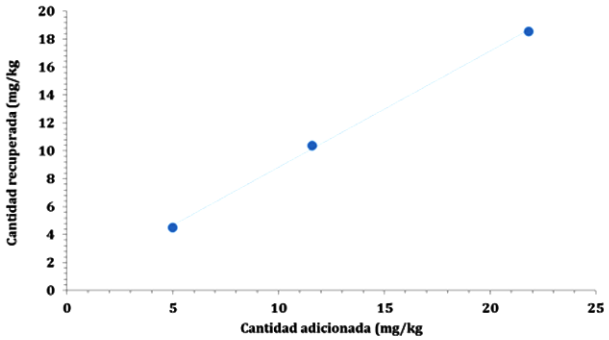


Figura 9. Curva Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada, glufosinato.

Tabla 3. Estadísticos de Cantidad adicionada vs Cantidad recuperada.

Parámetro	Glifosato		AMPA		Glufusinato	
Intervalo de concentraciones (mg/kg)	4-21					
Coeficiente de correlación r	0.9996		0.9990		0.9995	
Coeficiente de determinación r^2	0.9688		0.9981		0.9991	
Pendiente	0.98		0.90		0.83	
Intervalo de confianza al 95 % de la pendiente	Inferior	Superior	Inferior	Superior	Inferior	Superior
	0.51	1.44	0.40	1.39	0.53	1.13

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que el método de extracción empleado es sensible para la detección de glifosato, AMPA y glufusinato cuya concentración se encuentre entre 5 y 22 mg/kg, el criterio de aceptación cumple para ambos casos al ser >0.98 siendo 0.9996 para glifosato, 1 para AMPA y 0.9991 para glufosinato.

Aplicación a muestras ambientales

Se analizaron muestras de suelo de la región de Molango donde se sospecha la aplicación reciente de los herbicidas de estudio. En la Tabla 4 se presentan los resultados de la aplicación del método propuesto a las muestras, como se puede observar en las muestras analizadas solo se encontró en las muestras de suelo la presencia de AMPA y de glufosinato. No se detectó glifosato esto debido a que es un herbicida no residual que se degradan fácilmente del suelo, con semividas estimadas que van de 4,2 días en agua corriente y la degradación lenta está asociada con la presencia de microorganismos en fase acuosa (Vera et al., 2001). Sin embargo, se detectó ácido aminometilfosfónico (AMPA), el metabolito principal de glifosato (Sancho et al., 1996).

Tabla 4. Concentración de los analitos en las muestras de suelo.

Clave	Glifosato	AMPA	Glufusinato
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
628-16	ND	ND	3.59
629-16	ND	ND	ND
630-16	ND	ND	ND
631-16	ND	ND	2.4
632-16	ND	10.9	4.61
633-16	ND	40.86	ND
634-16	ND	4.18	3.94
635-16	ND	ND	ND
636-16	ND	ND	ND
637-16	ND	50.09	26.91
638-16	ND	108.26	29.02
639-16	ND	35.12	24.47

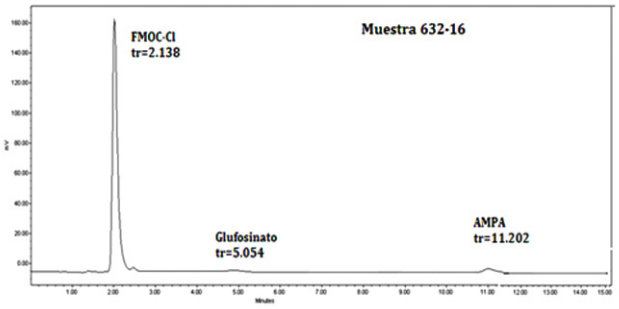


Figura 10. Cromatograma de la inyección de la Muestra ambiental 632-16.

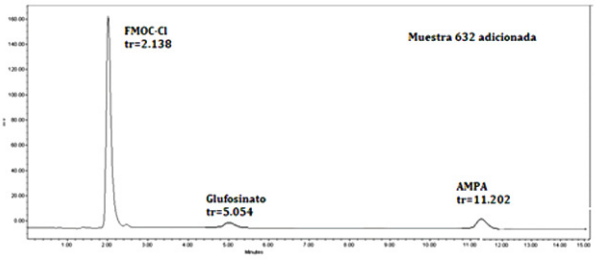


Figura 11. Cromatograma de la inyección de la Muestra ambiental 632-16 adicionada.

Conclusiones

Los parámetros de desempeño obtenidos en la validación del método de análisis utilizado en la determinación de plaguicidas en matrices ambientales, garantizan que éste es apto para el fin propuesto debido a que los parámetros se encuentran entre los valores recomendados para un método analítico.

Una vez validado el método analítico se trabajó con muestras de suelo que fueron tomadas en varias poblaciones de Molango Hidalgo, esto con la finalidad de determinar las concentraciones de glifosato, AMPA y glufosinato.

En las muestras analizadas se encontraron concentraciones de AMPA en un intervalo de (4.18-108.26) mg/kg. El AMPA es el metabolito principal de glifosato.

En las muestras analizadas se encontraron concentraciones de glufosinato en un intervalo de (2.40-29.02) mg/kg.

Agradecimientos

A la minera Autlán por las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

Báez M.E., Fuentes E., Espina M.J., Espinoza J. (2014). Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in aqueous soil matrices: A critical analysis of the 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization reaction and application to adsorption studies. J. Sep. Sci., 3125–3132

Chamkasem N., Harmon T. (2016). Direct determination of glyphosate, glufosinate, and AMPA in soybean and corn by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Anal Bioanal Chem.

COFEPRIS. (2016). Catálogo oficial de plaguicidas. Recuperdo el 15 de junio del 2017 de http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx

Doublet J., et al. (2009). Delayed degradation in soil of foliar herbicides glyphosate and sulcotrione previously absorbed by plants: Consequences on herbicide fate and risk assessment. Chemosphere, 582–589.

Druart C., Delhomme O., de Vaufleury A., Ntcho E., Millet M. (2011). Optimization of extraction procedure and

chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil. Anal Bioanal Chem, 1725–1732.

Hanke I., Singer H., Hollender J. (2008). Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection. Anal Bioanal Chem, 2265-2266.

Hidalgo G. D. (2016). Enciclopedia de los Municipios Molango de Escamilla. Recuperado el 15 de 06 de 2017, de http://siieh.hidalgo.gob.mx/files/molango.pdf

Hiroyuki K., Sunhi R., Norihisa S. Masami M. (1996). Simple and rapid determination of the herbicides glyphosate and glufosinate in river water, soil and carrot samples by gas chromatography with flame photometric detection. Journal of Chromatography A, 253-258.

Ibáñez M.O., Pozo J.J., Sancho V. F., López J., Hernández F. (2005). Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, Volume 1081, 145–155.

Islas G., Rodríguez J.A., Mendoza-Huizar L.H., Pérez-Moreno F., Carrillo G. (2014). Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in soils by HPLC with pre-column derivatization using, 2-naphthoquinone-4-sulfonate. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 37, 1298-1309.

H. Congreso de la UniónLGS. (2003). Ley General de Salud. Recuperado el 15 de junio del 2017 de http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/legis/lgs/LEY_GENERAL_DE_SALUD.pdf

Lupi, L., Miglioranza S.B., Aparicio V.C., Marino D., Bedmar F., Wunderlin D.A. (2015). Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. Science of the Total Environment 536, 687-694.

Meyer M.T., Loftin K.A., Lee E.A., Hinshaw G.H., Dietze J.E. (2009). Determination of Glyphosate, its Degradation Product Aminomethylphosphonic Acid, and Glufosinate, in Water by Isotope Dilution and Online Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 1-44.

Morillas P.P. y colaboradores. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Madrid: Eurolab España.

Peruzzo P., Porta A. A., Ronco A.E. (2008). Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. Environmental Pollution 156, 61-66.

Sancho J.V., Hernández F.F., López J. E., hogendoorn E.A., Dijkman E. (1996). Rapid determination of glufosinate, glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samples using precolumn fluorogenic labeling and coupled-column liquid chromatography. Journal of Chromatography A, 75-83.

Stalikas C. D., Konidar, C. (2001). Analytical methods to determine phosphonic and amino acidgroup-containing pesticides. J. Chromatogr. A 907, 1-19.

Vera M., Lagomarirsino, L., Sylvester M., Pérez G., Rodríguez P., Mugni, H., y otros. (2001). New evidences of Roundup® (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water. Ecotoxicology (2010) 19:710–721.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Evaluación del efecto de las cinéticas de agregación de los ácidos húmicos (*AHs*) en presencia de Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}

Pérez Silva Irma, Páez Hernández María Elena, Nieto Velázquez Silvia*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca – Tulancingo km. 4.5, colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.

*Autor para correspondencia: nieto@uaeh.edu.mx.

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
12/octubre/2017

Palabras clave
Ácido-húmicos, agregación, potencial zeta

Keywords
Humic-acid, aggregation, zeta potential.

RESUMEN

En esta investigación se realizó la extracción de dos ácidos húmicos (AHs) de un suelo de Atotonilco y Tulancingo (AH-A y AH-T) del estado de Hidalgo, empleando $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes.

El análisis fisicoquímico de los AHs extraídos (AH-A y AH-T) mostraron que sus características alifáticas y poliácidas son similares comparadas con el AH-CH comercial. Con respecto a su capacidad de agregación con iones Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}, evaluada por medio de lecturas de potencial zeta se evidenció que existe una rápida interacción de los AHs con estos metales. Incrementa su agregación al aumentar la concentración del metal y a un pH mayor de 4, debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos ($-COO^{-}$) principalmente, que bajo estas condiciones pueden coordinarse, reduciendo la carga neta negativa y permitiendo así que tales complejos se aproximen entre sí e interactúen a través de puentes de hidrógeno. Con estos resultados pudo demostrarse la afinidad de los AHs por estos metales y su importancia en el transporte de nutrientes en sistemas ambientales.

ABSTRACT

In this research the extraction of two humic acids (HAs) from a soil of Atotonilco and Tulancingo (HA-A and HA-T) of Hidalgo state were performed using $Na_2P_2O_7.10H_2O$ and NaOH as extracting agents.

Physicochemical analysis of extracted HAs (HA-A and HA-T) showed that their polyacidic and aliphatic characteristics were similar compared with the commercial HA-CH. In regard to its ability to aggregate with Na^{+}, Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, evaluated through zeta potential values, it was shown that there is a rapid interaction of the HAs with these metals. Aggregation increases at higher metal concentration and an pH higher than 4, because of the greater deprotonation of carboxylic groups ($-COO^{-}$) principally, that can coordinate under these conditions, reducing the net negative charge and enabling such complexes approach one another and interact through hydrogen bonding. It could be demonstrated the affinity of AHs for these metals and their importance in nutrient transport in environmental systems.

Introducción

Los ácidos húmicos (AHs) se forman por la degradación y transformación de residuos de plantas y microorganismos (biomasa vegetal y animal), llevándose a cabo una serie de reacciones químicas y bioquímicas que en conjunto reciben el nombre de proceso de humificación (Swift, 1996; Stevenson, 1994). Los AHs se definen como macromoléculas o supramoléculas orgánicas y están formadas por un esqueleto de grupos aromáticos mientras que en su exterior están constituidos por ramificaciones de cadenas alifáticas con una gran cantidad y variedad de grupos funcionales, principalmente grupos fenólicos y carboxílicos (-OH, -COOH) (Stevenson, 1994a; Plaza et al., 2006).

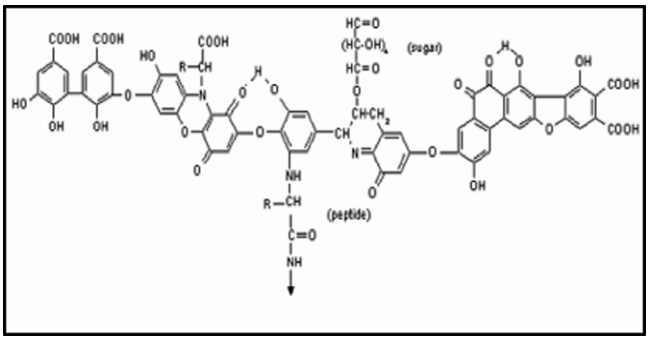


Figura 1. Modelo hipotético propuesto por Stevenson 1994.

Es debido que al gran número y variedad de grupos funcionales los AHs pueden interaccionar con todo tipo de iones o moléculas orgánicas, y de esta forma movilizar contaminantes orgánicos y permitir la biodisponibilidad de los iones metálicos.

Los AHs están encontrando amplias aplicaciones en diferentes áreas como en medicina, agronomía, química e ingeniería ambiental. No obstante, es por ello que en la actualidad se han realizado diferentes estudios sobre la interacción de los AHs en presencia de iones metálicos, obteniendo una mayor información del comportamiento estructural y la reactividad que estas macromoléculas presentan en sistemas ambientales (Ostrowska y Porebska, 2015; Tang et al., 2014). Sin embargo, hay escasa literatura que evalúe su interacción con iones multivalentes con respecto al tiempo (Tang et al., 2014a; Akbour et al., 2013; Yan et al., 2013). Es por ello que en este trabajo se realizó con detalle la caracterización y el análisis de las propiedades fisicoquímicas y estructurales que presentan los AHs (extraídos en el laboratorio de muestras de suelo y un AH comercial), mediante la correlación y comparación de todos los resultados que se han obtenido al realizar la evaluación del efecto cinético de agregación que presenta el AH a una concentración de 50 ppm en presencia de los iones multivalentes: Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+} a diferentes concentraciones (1, 2, 3, 3.5, 5, 10 y 15 mM) e intervalos de pH (3, 5, 7, 8 y 11), para contribuir a la comprensión de los mecanismos de biodisponibilidad en los sistemas ambientales, como suelo y agua (Kloster, 2013).

Metodología

Obtención y preparación de las muestras de suelo

Se muestrearon dos suelos escarbando de 15 a 20 cm de profundidad (horizonte A), de lugares no contaminados en el estado de Hidalgo (AH-A y AH-T), 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 1.0 mm y se colocaron en recipientes completamente limpios y herméticos.

Extracción y purificación de 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 24 h. Finalmente se filtró utilizando papel filtro whatman No. 42. Al filtrado obtenido se le añadió aproximadamente 2.5 mL de HCl concentrado, se agitó cuidadosamente y se dejó reposar hasta observar la precipitación de los AH. La mezcla se centrifugó 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 preservaron (recipientes color ámbar y en refrigeración) para su posterior caracterización con diferentes métodos y técnicas analíticas.

Caracterización de los AHs (extraídos: AH-A y AH-T, y comercial: AH-CH)

Análisis elemental. Para la determinación de la composición elemental de las muestras sólidas de AHs, se utilizó un Analizador Elemental Serie II CHNS/O 2400

Perkin Elmer, que permitió determinar los porcentajes totales de los componentes elementales (%C, %H, %N y por diferencia %O) y las relaciones: H/C y O/C con base en la relación de sus átomos.

Determinación del contenido de cenizas

Se pesó 0.1 g de cada uno de los AHs en los crisoles (por triplicado), se dejaron en la mufla a 900 °C durante 6 h; Luego de este tiempo los crisoles se colocaron en un desecador y se pesaron.

Espectroscopía UV/Vis

Las propiedades espectroscópicas como la absortividad molar (ε_{280}), porcentaje de aromaticidad, peso molecular promedio y el grado de humificación de los AHs. Se determinaron en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 40, en el cual se obtuvieron los espectros de 200 a 700 nm con una solución de 10 ppm de AH, registrando las absorbancias a diferentes longitudes de onda (280, 465 y 665 nm). Se determinó el coeficiente de absortividad molar (ε_{280}), a 280 nm utilizando la ecuación de Lambert-Beer:

$$\text{Absorbancia} = \boldsymbol{\varepsilon}\, c\, l \qquad (1)$$

Donde: **ε** es el coeficiente de absortividad molar cuyas unidades son: L. mol^{-1}. cm^{-1}, **c** es la concentración con base en CO del AH y **l** es la longitud de la celda.

El Porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones correlacionadas con la absortividad molar (Chin et al., 1994):

$$\text{Aromaticidad} = 0.05\, \boldsymbol{\varepsilon}_{(280)} + 6.74 \qquad (2)$$

$$\text{P.M.} = 3.99\, \boldsymbol{\varepsilon}_{(280)} + 490 \qquad (3)$$

Se calculó también la relación E_4/E_6 (absorbancia de 465 nm dividida por la absorbancia de 665 nm), parámetro utilizado para correlacionar el grado de humificación.

Determinación de la acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidróxilos fenólicos

La acidez total (grupos: -COOH y –OH) se determinó por el método de $Ba(OH)_2$ (barita cáustica) (Ritchie y Perdue, 2003; Plaza et al., 2006a). Se pesaron 50 mg de AH, se agregaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (se realizó por triplicado y también un blanco), con 20 mL de $Ba(OH)_2.8H_2O$ 0.2 N, favoreciendo condiciones anaerobias utilizando atmósfera de nitrógeno. Posteriormente la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente; transcurrido el tiempo se filtró la suspensión lavando el residuo con agua destilada libre de CO_2 para titular de forma potenciométrica el filtrado con una solución 0.5 N de HCl hasta llegar a pH de 8.4. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$AT = [(Vb - Vm) \times N \times 1000]/mg_{(muestra)} \qquad (4)$$

Donde: Vb y Vm representan el volumen gastando de HCl en el blanco y en la muestra, y N es la normalidad del ácido.

Para la determinación de grupos carboxílicos se utilizó el método de $Ca(CH_3COO)_2$, para lo cual se pesaron 50 mg de AH, se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL (se realizó por triplicado y también un blanco), con 10 mL de $Ca(CH_3COO)_2 .H_2O$ 1 N y 40 mL de agua destilada libre de CO_2; posteriormente la mezcla se agitó durante 24 h a temperatura ambiente y transcurrido el tiempo, se filtró la suspensión lavando el residuo con agua destilada libre de CO_2. Finalmente se tituló el filtrado de forma potenciométrica con una solución 0.1 N de NaOH hasta llegar a pH de 9.8. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{meq}\ g^{-1}\ COOH = [(Vm - Vb) \times N \times 1000]/mg_{(muestra)} \qquad (5)$$

Donde: Vm y Vb representan el volumen gastando de NaOH en la muestra y en el blanco, y N es la normalidad de la base.

La cantidad de grupos hidroxilos fenólicos fue calculada por diferencia entre la acidez total y la acidez de los grupos carboxílicos.

Espectroscopía de IRTF

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum GX, preparando pastillas con 2.0 mg de muestra en 200 mg de KBr y utilizando el intervalo de número de onda comprendido de 4000 a 400 cm^{-1}.

Estudio de las cinéticas de agregación de los AHs en presencia de iones multivalentes

Es importante mencionar que para llevar a cabo la evaluación de la agregación de los AHs al interaccionar con Na^+, Ca^{2+} y Mg^{2+} se trabajó con el ácido húmico extraído del suelo de Atotonilco (AH-A) y con el ácido húmico extraído del suelo de Tulancingo (AH-T), a partir de los cuales, se prepararon soluciones madre de 1000 ppm. Para este estudio primero se determinó el potencial Zeta (ζ) de los AHs a una concentración de 50 ppm a

diferentes intervalos de pH = 3, 5, 7, 8 y 11; utilizando un equipo Malvern modelo Zetasizer nano series, entre cada lectura se dejó estabilizar la muestra durante 10 min. Posteriormente, se prepararon soluciones de AH-A (50 ppm) con cada una de las sales de metal (NaCl, $CaCl_2$ y $MgSO_4$) variando la concentración desde 3, 5, 10 y 15 mM, midiendo el valor del ζ y entre cada lectura se dejó estabilizar la muestra durante un tiempo de 10 min. No obstante, una vez que se evaluó el efecto del pH y la concentración se prosiguió a realizar las cinéticas de interacción con valores de estos dos parámetros más específicos y reales en los sistemas ambientales (suelo y agua). Se prepararon tres soluciones con 50 ppm del AH, 15 mM de NaCl como electrolito soporte y se evaluaron diferentes concentraciones de la sal del metal bivalente (Ca^{2+} y Mg^{2+}) a 1, 2 y 3 mM ajustando pH= 5 y 7, se dejaron en reposo aproximadamente 16 h y se obtuvo el ζ. Finalmente, se evaluó las cinética de agregación con soluciones de 50 ppm de AH, a una concentración primero de 1 mM y después se cambió a 3.5 mM de cada sal del metal (Ca^{2+} y Mg^{2+}), ajustando el pH a 5 y posteriormente a 7, las muestras se analizaron cada 10 min durante un período de 1 h (Kloster, 2013a).

Resultados y discusión

El método de extracción utilizando con $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH como agentes extractates, es un tratamiento mucho más rápido, económico y eficiente comparado con otros métodos (Kononova, 1982a), aunque no es recomendable para suelos muy mineralizados (Licona Sánchez, 2007).

Caracterización de los AHs (extra*ídos: AH-A y AH-T, y comercial:*AH-CH)

Análisis elemental. Se realizó el análisis elemental de las muestras de AHs con la finalidad de comparar y discutir las variaciones en cuanto a sus propiedades y composición elemental (valores reportados: C 50-60%, O 30-40%, H 4-6%, N 1-6% y S 0.1-0.5%) (Tipping, 2002). En lo que corresponde a los resultados, éstos suelen expresarse por medio de las relaciones entre átomos.

Tabla 1. Composición elemental de los AHs en estudio.

Muestra	Composición Elemental			
	%C	%H	%N	%O*
AH-CH	$33.67_{(3.14)}$	$2.69_{(3.59)}$	$0.60_{(0.96)}$	$63.03_{(1.81)}$
AH-A	$47.38_{(0.96)}$	$4.18_{(0.14)}$	$2.98_{(2.38)}$	$45.46_{(1.16)}$
AH-T	$32.31_{(2.77)}$	$2.31_{(4.10)}$	$0.28_{(6.19)}$	$65.10_{(1.49)}$

**%O calculado como la diferencia del 100%. (en paréntesis %DSR)*

El porcentaje de Nitrógeno (N) en el AH-A se ubica en valores mayores en comparación con el AH-CH (comercial) y el AH-T. Con ello puede demostrarse que el proceso de extracción usado no elimina a los compuestos nitrogenados. Por lo que se considera que el nitrógeno en el AH-A forma parte de compuestos cíclicos, más resistentes al hidrólisis ácida (Kononova, 1982b). Asimismo, el alto porcentaje de N en este ácido (AH-A) puede deberse a que proviene de un suelo con una gran cantidad de materia orgánica debido a la presencia y a la constante degradación de vegetales.

Tabla 2. Relaciones: H/C y O/C con base a sus átomos.

Muestra	Relación de átomos		
	C:H:N:O	H/C	O/C
AH-CH	66:63:1:92	0.95	1.39
AH-A	19:20:1:13	1.05	0.68
AH-T	135:116:1:204	0.86	1.51

Con respecto a la relación H/C para los tres AHs, se observa que son de naturaleza aromática en diferentes grados, decreciendo en el siguiente orden: AH-T > AH-CH > AH-A, ya que de acuerdo a la literatura valores ≤1 predomina el carácter aromático (Kononova, 1982c). Por otro lado, debido a que la relación O/C es superior a 0.5, indica que son AHs con un alto contenido de grupos carboxílicos y/o carbohidratos, siendo el AH-T el que presenta un mayor contenido de estos grupos. Es importante mencionar que las relaciones: H/C y O/C se ven afectadas por diversos factores (clima, topografía, biomasa, grado de humificación, entre otros) y por el método de extracción (Stevenson, 1994b).

Determinación del contenido de cenizas. El alto porcentaje en cenizas en los AHs (del cual no es posible liberarse ni volviendo a precipitar) señala la existencia de firmes uniones (posiblemente complejas) con arcillas o metales que sustituyen al hidrógeno en la estructura de los AHs (Tabla 3).

Espectroscopía UV/Vis

Con los datos del espectro se calculó el coeficiente de absortividad molar a 280 nm con base en la concentración de carbono (ecuación 1), ya que a esta longitud de onda ocurren las transiciones electrónicas π - π* de compuestos con dobles ligaduras. Posteriormente, utilizando el coeficiente de absortividad molar del correspondiente AH, se calculó el porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio (ecuaciones 2 y 3). Los resultados

obtenidos de las propiedades espectroscópicas se exponen en la Tabla 3.

A pesar que los espectros de los AHs caracterizados presentan la misma tendencia, existen pequeñas diferencias (Figura 2) que arrojan diferentes valores en su respectivo cociente E_4/E_6 (Tabla 3). Sin embargo, y de acuerdo a lo reportado en la literatura (Stevenson, 1994c), los AHs que se analizaron presentan un valor del cociente $E_4/E_6 < 5$, lo cual indica que son ácidos maduros o humificados (mayor carácter aromático y peso molecular), decreciendo en el siguiente orden: AH-T > AH-CH > AH-A. Esto último coincide con el porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio obtenidos mediante el coeficiente de absortividad molar.

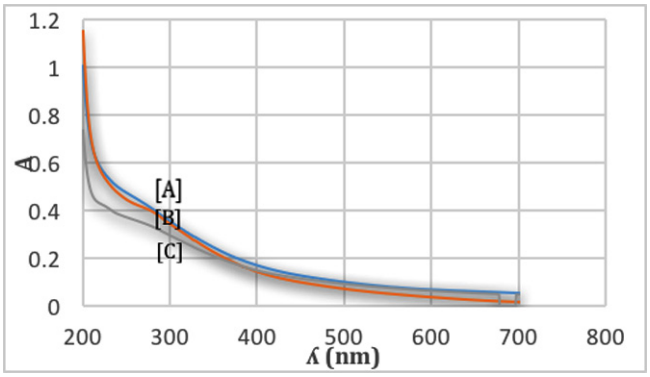


Figura 2. Espectros de absorción UV/Vis: [A] AH-CH, [B] AH-A y [C] AH-T, 10 mg/L, pH =11.09, longitud de celda: 1 cm.

Determinación de la acidez total y cantidad de grupos carboxílicos e hidroxilos fenólicos

Para los AHs son característicos los grupos funcionales carboxílicos (-COOH) e hidroxilos fenólicos (-OH), cuyo hidrógeno es susceptible a las reacciones de sustitución. Debido a la presencia de estos grupos los AHs tienen propiedades ácidas y la capacidad de intercambiar iones. Los resultados del análisis se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3. Propiedades de los AHs en estudio.

Parámetros	ÁCIDOS HÚMICOS		
	AH-CH	**AH-A**	**AH-T**
%Cenizas	11.70 (1.00)	6.09 (1.34)	50.77 (1.34)
$\varepsilon_{(280)}$/ (L (mol de CO)-1 cm-1)	1 409.00	1 158.01	1 237.51
% Aromaticidad	77.17	64.64	68.62
P.M.	6 110.32	5 110.44	5 427.67
E_4/E_6	2.07	4.26	2.06

Tabla 3. Propiedades de los AHs en estudio. (Continuación)

Acidez total (meq g-1)	8.00 (4.06)	10.55 (3.28)	5.58 (2.96)
COOH (meq g-1)	3.33 (1.36)	4.58 (3.22)	1.88 (13.24)
OH (meq g-1)	4.67 (2.71)	5.97 (6.24)	3.70 (8.10)

% DER entre paréntesis para un total de seis y tres análisis. Resultados que no reportan %DER ≤1.

Del análisis de las Tablas 1 y 3, se observa que el AH-A y AH-CH presentan un mayor porcentaje de hidrógeno y mayor acidez, es decir tienen una mayor cantidad de grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos fenólicos (-COOH y -OH). Por otro lado, de acuerdo a la relación O/C, el AH-T es el que posee mayor cantidad de grupos carboxílicos y/o carbohidratos, pero una menor acidez, lo cual se considera que una parte del oxígeno esté formando complejos con metales y/o arcillas, hecho que se refleja en su alto contenido de cenizas (Tabla 3).

Espectroscopía de IRTF. Los espectros de IRTF de los AHs (AH-CH, AH-A y AH-T) (Figura 3) revelan la presencia de bandas de absorción muy similares, independientemente de su fuente u origen natural, aunque con pequeñas diferencias de intensidad y desplazamientos. Esto permite proponer la presencia de los mismos grupos funcionales principales y más abundantes del tipo -OH, -COOH, -C=O, de alcoholes, fenoles, ésteres, cetona o amidas, aunque en diferente proporción.

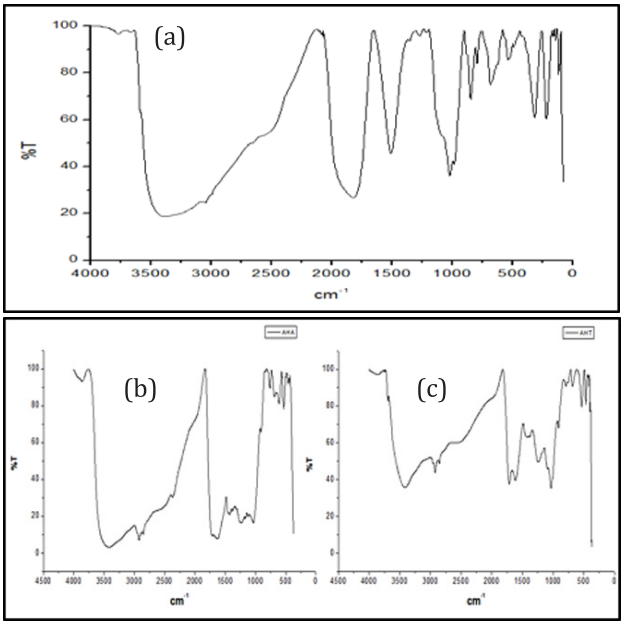


Figura 3. Espectro de IRTF: [A] AH-CH, [B] AH-A y [C] AH-T analizados en pastilla: con 2.0 mg de muestra en 200 mg de KBr.

En los espectros de IRTF de la Figura 3 se observa la presencia de bandas de absorción que caracterizan las vibraciones de alargamiento y de flexión dentro y fuera del plano, así como las huellas dactilares (912 a 450 cm^{-1}) en las diferentes agrupaciones atómicas (Tabla 4).

Tabla 4. Asignación de las bandas de absorción de los espectros de infrarrojo de la Figura 3.

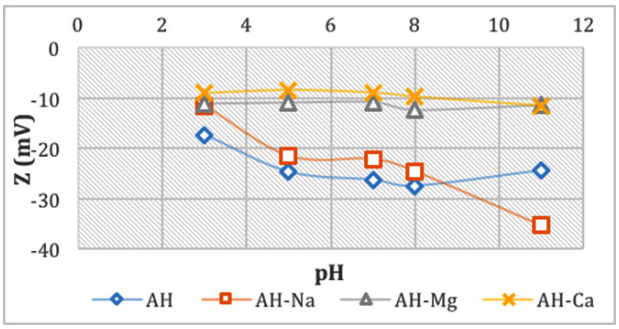
ν (cm^{-1})	Asignación
3650-3100	νO-H, N-H
3100-2840	νC-H
1710-1585	νC=O, C=C
1440-1330	∫ O-H, =C-H νC-N
1320-1100	νC-O ∫ C=O
1200-1020	νC-C
912-450	huellas dactilares

Una vez caracterizadas las señales principales en los espectros, es importante señalar las diferencias más representativas de los AHs: El AH-CH (Figura 3-A) por su mayor peso molecular y aunado a ello la mayor cantidad de grupos funcionales como se reporta en la Tabla 3, presenta señales muy anchas y no se logra observar la señal de las cadenas alifáticas (2943-2850 cm^{-1} C-H alcanos y CH_3), sin embargo se corrobora con la señal característica de los polisacáridos que también se observa una banda ancha (1093-1084 cm^{-1} de C-O); por otro lado, el AH-A (Figura 3-B) presenta mayor cantidad de cadenas alifáticas (2943-2850 cm^{-1} C-H alcanos y CH_3), de la misma forma el AH-T (Figura 3-C), pero presentando una ligera disminución en la señal, lo que se relaciona con un mayor valor en su peso molecular. En el espectro del AH-A (Figura 3-B), se observa un aumento de la banda característica de los grupos funcionales –COOH y –OH (3650-3100 cm^{-1}) y comprobando el aumento de grupos –COOH aparece un ensanchamiento de la banda característica del grupo carbonilo –C=O (1710-1730 cm^{-1}), nuevamente confirmando la acidez de este ácido (Shirshova et al., 2006). Por otro lado, se piensa que los oxígenos del AH-T se encuentran enlazados a metales o compuestos arcillosos comprobando nuevamente el alto porcentaje de cenizas y la baja acidez.

De esta forma se puede concluir que en los tres AHs la aromaticidad, peso molecular y el grado de humificación decrece en el siguiente orden: AH-CH > AH-T > AH-A, sin embargo, en lo que respecta al grado de acidez decrece en el siguiente orden: AH-A > AH-CH > AH-T tomado en cuenta todos los resultados obtenidos por AE, UV/Vis, titulaciones ácido/base e IRTF.

Estudio de las cinéticas de interacción de los AHs en presencia de iones multivalentes

En la Figura 4 se presenta el Potencial Zeta (ζ) del AH-A sin metal y en presencia de metal (Na^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}) con la finalidad de evaluar el efecto del tipo de catión a diferentes concentraciones (3, 5, 10 y 15 mM) y valores de pH (3, 5, 7, 8 y 11).



Figuras 4. *ζ del AH-A sin metal y en presencia de metal* (Na^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}) a 15 mM.

En la Figura 4 se puede observar que el valor del potencial zeta (ζ) del AH-A disminuye significativamente a pH's mayores de 8, lo cual es reflejo de la desprotonación de los grupos fenólicos cuyo pKa está alrededor de pH = 9, mientras que a pH's ácidos el valor del ζ es función solamente de la ionización de grupos carboxílicos.

El efecto positivo sobre el ζ (cuando el potencial se vuelve menos negativo) debido la presencia de los diferentes metales, se explica por la reducción de la carga del AH-A que se unen a los grupos carboxílicos y/o fenólicos negativamente cargados. La magnitud de esta diferencia, puede relacionarse también con la afinidad entre la macromolécula y los iones metálicos, siendo mayor hacia el Ca^{2+} con la misma relación estequiométrica y carga que el Mg^{2+}, quienes presentan la mayor interacción con los grupos carboxílicos e hidróxidos ($-COO^-$ y $-O^-$) tal y como lo marca la literatura (Kloster, 2013b). Así, es posible ver que los cambios en el valor del ζ no sólo son el efecto del cambio en la fuerza iónica de la disolución y por tanto, de la compresión de la doble capa que rodea a la macromolécula, sino una medida de la atracción entre AHs y diferentes compuestos iónicos.

Debido a la mínima influencia que tiene la sal de Na^+ en el potencial zeta del AH, y con la finalidad de aumentar la conductividad eléctrica de la disolución, a los posteriores análisis se realizaron añadiendo una concentración

15mM de NaCl como electrolito soporte. Así, se evaluó bajo estas condiciones el efecto del incremento de la concentración de los metales a 1, 2 y 3 mM, a valores de pH 5 y 7 (16 h de reacción). Los resultados se observan en las Figuras 5, 6 y 7.

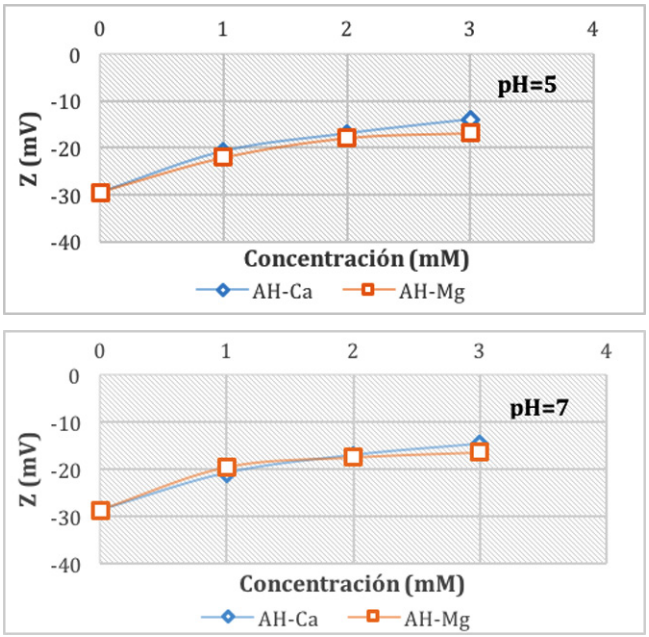


Figura 5. Efecto de la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el ζ del AH-A a pH = 5 y 7.

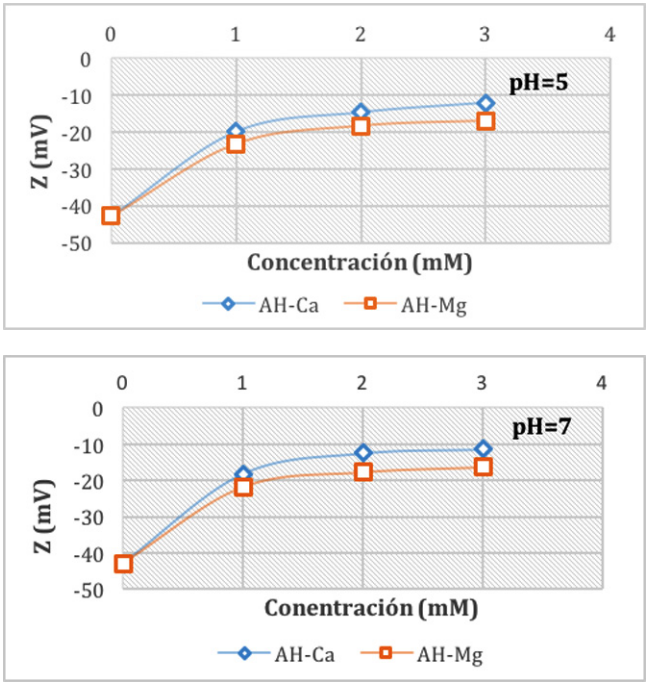


Figura 6. Efecto de la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el ζ del AH-T a pH = 5 y 7

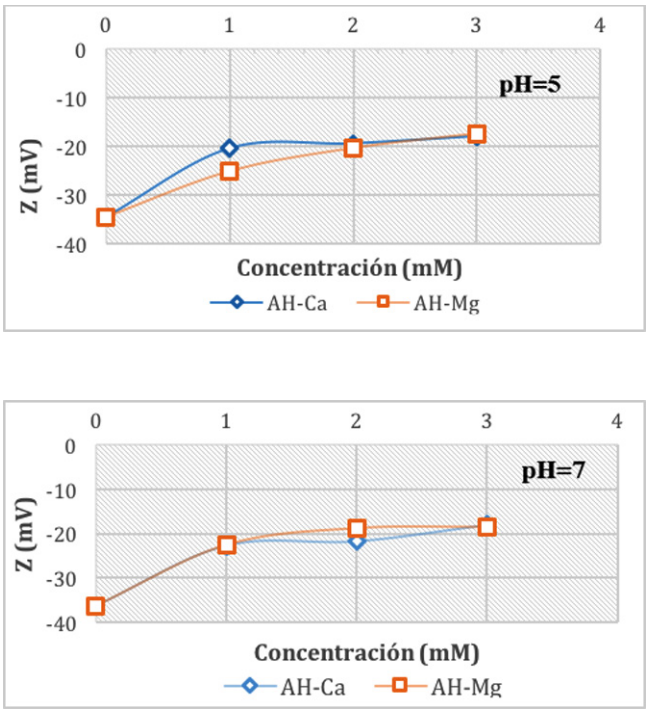


Figura 7. Efecto de la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el ζ del AH-CH a pH = 5 y 7.

El estudio del efecto de variación de la concentración (1, 2 y 3 mM) de Ca y Mg a pH de 5 y 7 mostró que la interacción es independiente del pH. Así, como se presenta en la Tabla 5 los valores promedio obtenidos del ζ del AH-A, AH-T y AH-CH en ausencia del metal y en la Tabla 6 se presentan los valores promedio de los mismos AHs en presencia del metal y podemos observar como los resultados se vuelven menos negativos al ir aumentando su concentración.

Tabla 5. Determinación del ζ de los AHs (AH-CH, AH-A y AH-T) a pH = 5 y 7.

Muestra	Potencial Zeta (ζ)	
	pH = 5	pH =7
AH-CH	-34.6 (4.53)	-36.3 (1.53)
AH-A	-29.5 (5.42)	-28.7 (3.93)
AH-T	-42.8 (3.50)	-43.6 (4.69)

(en paréntesis %DSR de tres análisis)

Tabla 6. Determinación del ζ de los AHs con Ca^{2+} y Mg^{2+} (1, 2 y 3 mM) a pH = 5 y 7.

Muestras	Potencial Zeta (ζ)		
	pH = 5		
	1mM	2mM	3mM
AH-CH-Ca	-20.5 (4.28)	-19.5 (2.52)	-18.0 (3.25)
AH-CH-Mg	-25.2 (1.21)	-20.4 (2.73)	-17.4 (2.33)
AH-A-Ca	-20.8 (6.25)	-17.0 (3.53)	-14.0 (4.29)
AH-A-Mg	-22.1 (5.43)	-17.9 (2.85)	-16.8 (5.36)
AH-T-Ca	-20.0 (6.00)	-14.8 (2.70)	-12.2 (4.04)
AH-T-Mg	-23.3 (3.10)	-18.4 (4.89)	-17.0 (3.28)
	pH =7		
Muestras	1mM	2mM	3mM
AH-CH-Ca	-22.7 (1.76)	-21.7 (1.58)	-18.0 (0.32)
AH-CH-Mg	-22.5 (1.36)	-18.7 (3.61)	-18.4 (2.89)
AH-A-Ca	-20.8 (1.86)	-17.0 (4.12)	-14.6 (2.74)
AH-A-Mg	-19.5 (3.80)	-17.4 (2.87)	-16.3 (4.91)
AH-T-Ca	-18.2 (7.75)	-12.5 (6.43)	-11.4 (5.10)
AH-T-Mg	-21.8 (1.38)	-17.7 (3.75)	-16.3 (2.81)

(en paréntesis %DSR de siete y tres análisis)

Se evaluó las cinética de agregación en soluciones de AH-A, AH-T y AH-CH, en presencia de Ca^{2+} o Mg^{2+} a 1 y 3.5 mM y pH = 5 y 7; las muestras se analizaron cada 10 min durante un período de 1 h, como se presenta en las Figuras 8, 9 y 10. Se observa como el ζ es constante cuando el AH interacciona con Ca^{2+} o Mg^{2+} después de los 10 min, lo cual muestra un proceso no limitado por la cinética ni por la termodinámica a esos valores de pH (Tabla 7).

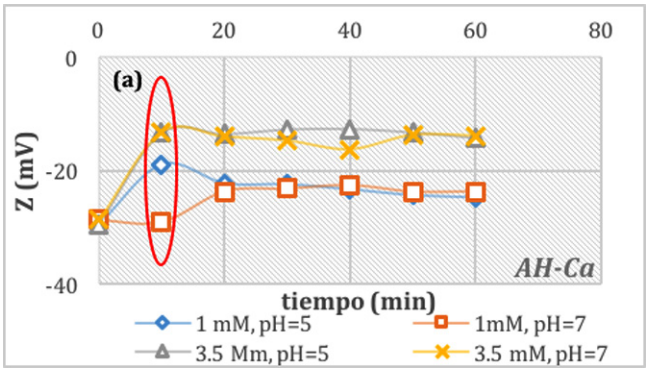


Figura 8. Efecto del tiempo en los valores del ζ del AH-A con (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} a 1 y 3.5 mM.

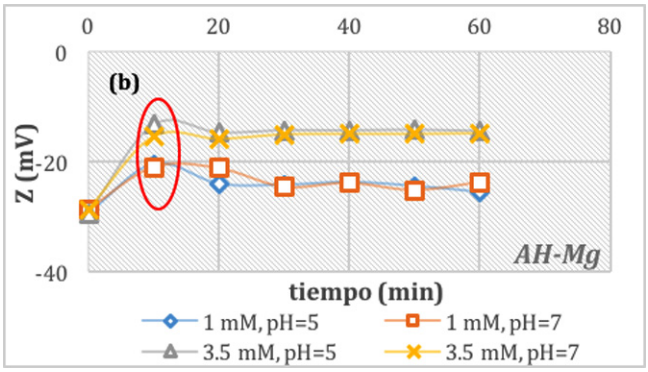
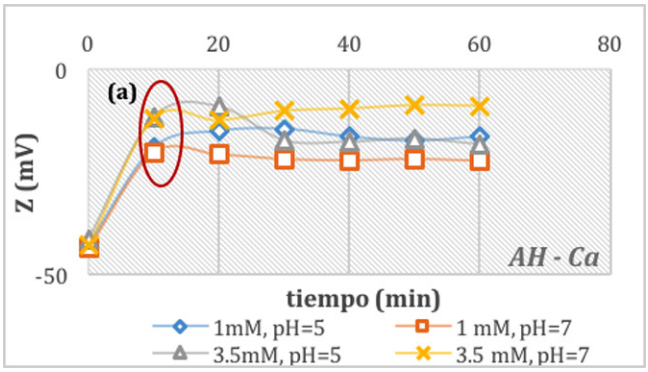


Figura 8 (continuación). Efecto del tiempo en los valores del ζ del AH-A con (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} a 1 y 3.5 mM.



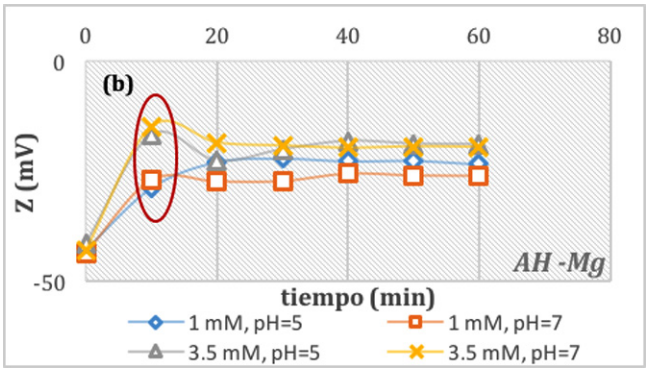


Figura 9. Efecto del tiempo en los valores del ζ del AH-T con (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} a 1 y 3.5 mM

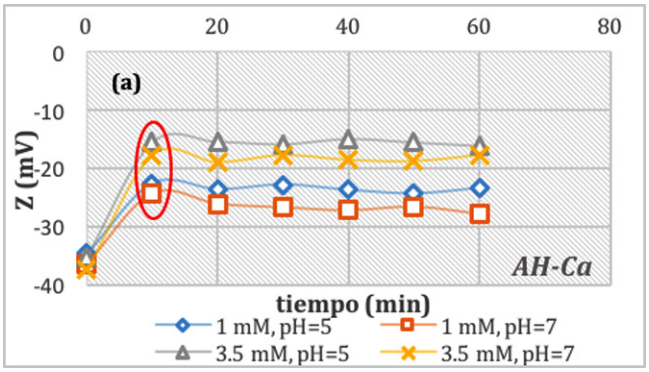


Figura 10. Efecto del tiempo en los valores del ζ del AH-CH con (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} a 1 y 3.5 mM

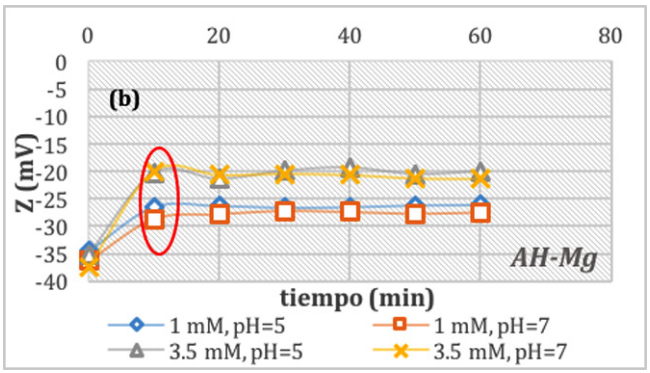


Figura 10 (continuación). Efecto del tiempo en los valores del ζ del AH-CH con (a) Ca^{2+} y (b) Mg^{2+} a 1 y 3.5 mM.

Tabla 7. Determinación del *ζ de los* AHs con Ca^{2+} y Mg^{2+} (1 y 3.5 mM), t = 10 min a pH = 5 y 7.

Muestras	Potencial Zeta (ζ)	
	pH = 5	
	1mM	3.5mM
AH-CH-Ca	-22.60 (2.81)	-15.50 (2.26)
AH-CH-Mg	-26.50 (2.47)	-20.30 (3.35)
AH-A-Ca	-19.00 (6.05)	-13.40 (2.27)
AH-A-Mg	-20.50 (4.06)	-13.30 (3.35)
AH-T-Ca	-19.20 (5.02)	-10.00 (4.58)
AH-T-Mg	-28.80 (5.58)	-16.80 (1.57)
	pH = 7	
Muestras	1mM	3.5mM
AH-CH-Ca	-24.30 (4.75)	-17.70 (4.93)
AH-CH-Mg	-28.70 (4.16)	-20.00 (2.02)
AH-A-Ca	-29.00 (4.23)	-13.30 (1.53)
AH-A-Mg	-21.00 (2.75)	-15.50 (6.95)
AH-T-Ca	-20.40 (5.94)	-11.70 (1.42)
AH-T-Mg	-27.00 (0.43)	-14.90 (2.15)

(en paréntesis %DSR de siete y tres análisis)

Conclusiones

Con el método de extracción utilizando con $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes, se obtuvieron AHs (AH-A y AH-T) muy estables y poliácidos, al igual que el AH comercial (AH-CH), como consecuencia tienen una gran capacidad de intercambio catiónico, lo cual favoreció las interacciones con Ca y Mg al aumentar la concentración del metal, llevándose a cabo el proceso de agregación en los primeros 10 min e independiente del pH entre valores de 3 a 7, provocando la disminución de la carga neta negativa de la molécula, tal y como se presentaron los valores promedio en la Tabla 6 (ζ = -18, -14 y -12.2 mV para Ca^{2+} y ζ = -17.4, -16.8 y -17 mV para Mg^{2+} a 3 mM) y permitiendo así que tales complejos se aproximen e interaccionen a través de enlaces de puente de hidrógeno formándose agregados o aglomerados.

Agradecimientos

Silvia Nieto Velázquez agradece el financiamiento **PROMEP** con no. de oficio de liberación: DSA/103.5/14/10566.

Referencias

Akbour R. A., Amal H., Addi A. A. (2013). Transport and retention of humic acid through natural quartz sand: Influence of the ionic strength and the nature of divalent catión. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.,* 436: 589-598.

Chin Y. P., Alken G., Loughlin E.O. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 28 :1853-1858.

Kloster N., Brigante M., Zanini G., Avena M. (2013). Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions. Colloids and Surfaces A: *Physicochem. Eng. Aspects*., 427: 76– 82.

Kononova, M. M. (1982). Materia Orgánica del Suelo. 1ª Ed. Oikos-tau, Barcelona, España. pp. 63-105.

Licona Sánchez T. J. (2007). Extracción y Análisis Fisicoquímico de Ácidos Húmicos y su Interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca Hgo., México.

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.

Plaza C., Brunetti G., senesi N., Polo A. (2006). Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. *Environ. Sci. Technol*., (3), 40: 917–923.

Ritchie J. D., Perdue E. M. (2003). Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim.,* 67: 85-96.

Shirshova L. T., Ghabbour E. A., Davies G. (2006). Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*., 133: 204-216.

Stevenson F. J. (1994). Humus Chemistry: Genesis,

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Determinación de cloro total y validación de la técnica sobre residuos sólidos urbanos para su reaprovechamiento como combustibles alternos en la industria cementera

Luna Velasco María Antonia, González Sánchez Guillermo, Acosta Slane Damaris, Valenzuela Castro Gabriela Edith, Lozoya Marquez Luis Armando*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), Departamento de Medio Ambiente y Energía. Miguel de Cervantes 120, Cómplejó Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih. C. P. 31136. Me xicó

*Autor para córrespondencia: luis.lozoya@cimav.edu.mx

Recibido:
27/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Combustibles alternos, Validación, industria cementera.

Keywords
Alternative Fuels, Validation, Cemento industry

RESUMEN

En este estudio se reporta un método para cuantificar cloro total (el Cl) en combustibles alternos provenientes de residuos sólidos urbanos de carácter industrial (residuos no peligrosos). Para lo mismo se validó el método del ASTM D4208 para la evaluación fisicoquímica de materiales de desecho mediante el uso de estándares con contenidos conocidos de cloro, y se efectuaron diversas lecturas sobre residuos provenientes de diferentes industrias de interés a ser utilizados en un horno de cemento que calcina estos materiales a una temperatura máxima de 2000 °C. Para esto se optimizaron las figuras de desempeño de la determinación de cloruros con un electrodo de ion selectivo.

ABSTRACT

This study reports a method for quantifying total chlorine (Cl) in alternate fuels from industrial solid wastes (not dangerous wastes). For this the ASTM D4208 method was validated for a physical chemistry evaluation for the use of reference materials with a known concentration of chlorine and the determination in waste materials from different companies concerned in treating their waste as alternative fuel for a cement furnace that burns these materials at a maximum temperature of 2000 °C. There were optimized the figures of performance for the determination of chloride with an ion selective electrode.

Introducción

Importancia del sector cementero

Siendo el concreto el segundo material más consumido en el mundo después del agua, y siendo su principal componente el cemento, no es de extrañarse que la industria cementera sea una de las industrias más fructíferas del ramo industrial Por citar sólo unos números, el consumo mundial en 2008 fue de 2830 millones de toneladas, mientras que en el 2012 se llegaron a producir 3830 millones de toneladas, significando un crecimiento anual de entre el 5 al 9% entre esos años (Aranda, 2013; FICEM, 2013; Güereca, 2013; Ramón, 2014)

México ocupa el segundo lugar en producción de cemento en América Latina, tan sólo en el 2012, esta industria generó cerca de 36 millones de toneladas con una capacidad instalada para producir hasta 58 millones de toneladas. Los grupos más representativos de éste ramo son: Cemex México, Holcim Apasco, Cruz Azul, Moctezuma, Grupo Cementos Chihuahua (GCC) y Lafarge Cementos, distribuidos principalmente en 18 estados de la república (Guevera, 2006; Jensen, 2015; Graham, s.f.). En el estado de Chihuahua el mayor productor de este insumo es GCC con operaciones que incluyen tres plantas productoras de cemento localizadas en las ciudades de Chihuahua, Cd. Juárez, y Samalayuca (GCC, 2015).

Consecuencias energéticas y ambientales de la producción de cemento

La producción de cemento involucra el consumo de grandes cantidades de materias primas, combustibles, y electricidad, debido a la alta demanda energética necesaria para realizar el proceso (Cedano, 2012; Galvez y Shoenberger, 2014). El mayor consumo energético se presenta en la molienda y la cocción, en esta última etapa la energía requerida es energía térmica, la cual se alcanza con un uso de entre 60 y 130 kg de combustible, con un consumo aproximado de 120 kW h de energía eléctrica por tonelada de cemento producida (Aranda et al, 2013).

La demanda de energía, en su fracción térmica, se satisface con el uso de combustibles fósiles (carbón mineral, coque de petróleo y gas natural) los cuales impactan considerablemente al ambiente ya que generan contaminantes asociados al aire siendo aportando entre 6 y 7% de las emisiones globales de naturaleza antropogénica de CO_2 y cerca del 3% de las emisiones de GEI (Galvez & Schoenberger, 2014). Es por ello que se considera que la industria cementera en nuestro país, según datos del Banco Mundial y de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD por sus siglas en inglés) dentro de las que más contaminan en nuestro país (Melo, 2007).

Uso de combustibles alternativos como una manera de mitigar el impacto ambiental

De conformidad a lo analizado por Aranda et al (2013), el FICEM (2013), Güereca (2013) y Ramón (2014), se puede asumir que la industria del cemento seguirá siendo uno de los productores con las demandas más intensivas por parte de la población mundial, con el correspondiente incremento en el uso de energía, materias primas y generación de contaminantes según lo expuesto por Brown, Sadiq & Hewage (2014).

Por otra parte, el crecimiento de la población y los cambios en los hábitos de consumo también han causado un aumento en la generación de residuos municipales lo que propicia se requiera de sistemas integrales de gestión que consideren alternativas de tratamiento y de disposición final que sean económicamente posibles, ambientalmente eficientes y socialmente aceptables (Güereca, 2013). El incremento del volumen de generación de los residuos sólidos no peligrosos (RSNP) en las ciudades y ámbitos urbanos se está convirtiendo en un grave problema para la sociedad, siendo que gran parte de esta cantidad de residuos son destinados, en el mejor de los casos, a su disposición final sin reaprovechamiento alguno en un relleno sanitario con características que dictaminan la norma oficial mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003.

Una de las mejores tecnologías en favor de la reutilización de los residuos sólidos es su uso como combustible en hornos del proceso del cemento; habiendo de esta manera un beneficio en su destrucción, mientras se genera energía a partir de ellos, lo cual representa un importante ahorro de los recursos naturales, como es el caso de la piedra caliza que puede ser sustituida hasta un 38% o la arcilla que se suple el 72% (Aranda et al. 2013; Hooker y Alvarado, 2010).

Es en este sentido, en el que la industria cementera se centra, investigando como diversificar las fuentes de energía en su proceso, usando la biomasa u otros residuos de industrias como combustibles alternos con alta capacidad calorífica (Aranda et al. 2013). Este proceso se denomina como: “valorización energética”, “coincineración” y/o “recuperación energética”.

Este reemplazo de los combustibles fósiles por combustibles alternativos puede (1) disminuir las emisiones asociadas con el proceso de combustión sin afectar la calidad del producto final, (2) disminuir

costos de producción por el bajo costo los combustibles alternativos en comparación con los fósiles debido a que son considerados desperdicios y (3) en paralelo con la reducción del uso de materiales naturales (Aranda et al, 2013; Melo, 2007).

La Unión Europea, en 2011 se produjeron $201x10^6$ toneladas de cemento y se consumieron 0.8 millones de toneladas de materiales residuales, lo cual representó un ahorro del 22.4% en el consumo de energía (Aranda et al, 2013). En el mismo año México logró sustituir hasta en 12 % los combustibles fósiles por alternos en algunas plantas (FICEM, 2013; Jensen, 2015). En el caso de los Estados Unidos de América, durante el 2009 se estimó que muchas plantas cementeras cubren de entre 20 – 70% de sus requerimientos energéticos con combustibles alternativos (Aranda et al, 2013).

El reto del uso de combustibles alternativos es conseguir una mezcla de materiales residuales sin grandes fluctuaciones en composición y poder calorífico. Un inconveniente de los combustibles alternos es que tienen un mayor contenido de cenizas en comparación con los combustibles fósiles, en donde los minerales contenidos permanecen en forma oxidada tras la combustión completa del material residual. En diversos análisis basados en el precio y la disponibilidad se recomienda emplear como combustibles alternativos en la industria cementera a los siguientes residuos en orden jerárquico: fracción orgánica de residuos municipales, aceites, plásticos, madera, neumáticos, y lodos.

El cloro como un problema ante la solución

El cloro (Cl) es un elemento químico común en muchos de los materiales que pueden ser de interés como combustibles alternos dentro de los residuos sólidos. La presencia de materiales con alto contenido de cloro en corrientes residuales de plásticos es todavía muy común. Debido a lo mismo, a pesar de la amplia variedad de residuos que se pueden aprovechar de manera segura en los hornos de clinker, no todos son utilizables (Hooker y Alvarado, 2010).

Durante la combustión o la gasificación, el Cl es responsable de diversos problemas operativos como son la deposición de ceniza en el sistema (formando anillos en el interior del horno que pueden llegar a taponarlo deteniendo el proceso), la corrosión de las partes mecánicas, emisiones del material particulado y químicos tóxicos (dando lugar a la producción de una serie de productos secundarios como son dioxinas, furanos y hexaclorobenceno) y otras situaciones relacionadas con las cenizas (Muhammad *et al.*, 2013 y Garcés, 2014).

Para los fabricantes de cemento el uso de residuos como combustibles alternativos no debe perjudicar el comportamiento ambiental de sus instalaciones, la salud de los operarios de la fábrica, ni afectar la calidad del cemento (Hooker y Alvarado, 2010).

Se entiende entonces que ante su comportamiento de transformación se requiere una cuantificación precisa del contenido del Cl en los combustibles que ingresaran al proceso, lo cual incluye a los residuos sólidos urbanos utilizados para este fin.

Para esto uno de los métodos más efectivos para la determinación de Cl en la industria cementera, se ha constituido como el Método de Prueba Estándar para Cloruro Total en Carbón por el Método de Electrodo por Ion Selectivo/Bomba de Combustión por Oxigeno (ASTM-D4208). Ésta es una determinación que involucra dos etapas, la primera es una prueba destructiva en la que la muestra se combustiona en una bomba de oxígeno, destruyendo la parte orgánica y que, con la ayuda de una solución adsorbente, se capturan los vapores del halógeno liberado quedando en solución acuosa a la que se agrega un ajustador de fuerza iónica para eliminar las interferencias al momento de realizar la cuantificación por el electrodo ion selectivo (la segunda etapa).

La determinación de Cl por el ion selectivo es un método rápido, que no se ve afectado por el color o la turbidez de la muestra como lo métodos tradicionales titulométricos, además es fácil de usar, en el que se pueden realizar mediciones en tiempo real, sin embargo, pueden presentarse interferencias entre iones y otros elementos, así como derivar en el acomplejamiento de muestras, además de que puede ser caro tomando en cuenta la vida útil de la celda utilizada en las mediciones (que según estipula el fabricante es de solo un año).

Así mismo, la aplicación de esta técnica hacia el uso de combustibles alternos resulta ideal debido a que la destrucción de la materia orgánica a través de la combustión en la bomba de oxigeno, ataca por igual diferentes matrices, siendo que a través de otras técnicas de liberación del halógeno para posterior determinación, se tiene problema con matrices un tanto inertes a las digestiones (como es el caso de los plásticos).

Metodología

El proyecto se viene desarrollando por etapas desde el año 2014, liderado en la parte científico-académica por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados ubicado en la Ciudad de Chihuahua, Chih; tomando como área de impacto la zona de los parques industriales de

Ciudad Juárez Chihuahua, por interés directo del Grupo Cementos de Chihuahua.

OBTENCIÓN DE LA MUESTRA (FUENTES)

Muestras estándar (para validación de la técnica)

Se sintetizaron muestras en el Laboratorio como controles de calidad con concentraciones de cloruros conocidas, utilizando una quinona (2,6-dicloroquinona-4-cloroimida - con fórmula molecular $C_6H_2Cl_3NO$, de MERCK, # 1030370010, lote: LO15069437546) como agente portador de cloro (conteniendo 506.058 mg de Cl por g del reactivo), y ácido benzoico (con formula molecular C_6H_5COOH, de Parr, # 3415, lote: 112013) solamente como agente coadyuvante para asegurar la combustión.

Muestras de residuos sólidos

Se utilizaron muestras de residuos generados en la industria de Cd. Juárez, Chihuahua. Dichas muestras fueron captadas a través de dos canales principales: recolectadas desde empresas del ramo del reciclaje que se encargan del acopio de los residuos en la ciudad, y desde muestras de la empresa "Grupo Cementos de Chihuahua, planta Samalayuca" que fueron extraídas de la línea de triturado previo al horno del proceso del clinker.

Los principales criterios de selección utilizados para estas muestras lo constituyó: (1) la carencia de mercado y de otras alternativas de reciclaje-reuso de los materiales; y (2) un análisis previo de la literatura sobre los materiales donde su poder calorífico, contenido de humedad-cenizas y contenido de azufre-cloro resultaran interesantes para el proceso.

El trabajo se llevó a cabo sobre cerca de 80 muestras diferentes (principalmente residuos plásticos).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La determinación de cloro en las muestras se llevó a cabo siguiendo como base las instrucciones de la norma ASTM D4208 y los procedimientos y equipos siguientes:

1. ETAPA 1: Liberación del cloro por combustión en una bomba de oxigeno resistente al cloro (modelo 1108CL marca Parr) utilizando una solución 2% Na_2CO_3 como medio de absorción del cloro en un calorímetro de chaqueta sencilla (modelo 1341 marca Parr) con instrucciones de funcionamiento de la norma ASTM D 5468.
2. ETAPA 2: Los productos de la combustión eran recuperados de la bomba con agua reactivo, para después realizar la determinación de cloruros con un equipo de medición multiparamétrico portátil de pH, ISE, conductividad y OD marca Thermo Scientific Orion Star, modelo A329, acoplado a un electrodo selectivo de cloruros de la misma marca, modelo 9617 BNWP.

Validación de la técnica

Para la validación del método, en los aspectos de recuperación, precisión y exactitud, se probaron y prepararon pastillas de aproximadamente 1 g conteniendo cuatro concentraciones diferentes de cloro (0.5%, 1%, 1.5%, 2% en peso) preparadas a partir de la quinona, mismas que pasaron sobre todo el método de análisis.

Los límites de detección, cuantificación y la sensibilidad, se determinaron en base a soluciones preparadas a partir de tanto una sal pura de cloruro de sodio al 99,95%, calidad p. a., J.T. Baker, Lote K02C86, como de una solución de cloruros marca Thermo scientific, numero de producto 941708, lote TV1de concentración certificada 998 mg/L utilizando mediciones puntuales y el resultado obtenido a través de varias curvas de calibración obtenidas a lo largo del proyecto.

Se tomó como parámetro de mérito el promedio de las determinaciones, el cálculo de la desviación estándar, dese el total de mediciones realizadas, de la concentración de cloruro presente tanto en las muestras en condiciones intermedias, esto es, midiendo la misma muestra en diferentes condiciones (diferentes días, curvas de calibración, cristalería, etc.).

Preparación y caracterización de las muestras de ensayo

Las muestras de residuos sólidos, por su parte, al constituirse tanto como muestras simples (un solo material) como muestras mezclas de varios materiales; se prepararon de dos maneras diferentes:

1. En el caso de las muestras simples éstas se caracterizaron con la finalidad de conocer el material aproximado del que se trataba por medio de su índice de refracción (IR) contra una base de datos. El equipo empleado fue un espectrómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX FTIR System. El espectro se obtuvo por reflectancia con ayuda de un accesorio de ATR marca Smiths modelo Durasampl IR II con ventana de diamante

de un paso. Las muestras se colocaron directamente sobre la superficie de la ventana de diamante del ATR.

2. En el caso de las muestras constituidas por mezclas se separaban manualmente en diferentes fracciones macroscópicas. Cada una de las fracciones de los residuos se pesaba individualmente con el objetivo de averiguar la contribución en peso de cada una de ellas al residuo del que forman parte. Debido a la cantidad de materiales presentes (en algunos casos más de 30 diferentes), no se optó por clasificar por índice de reflectancia, la identificación se hizo solamente de modo visual

Posteriormente se realizó una reducción del tamaño de partícula para lograr una porción de ensayo homogénea y representativa, así como para facilitar la ejecución de análisis posteriores en los que el tamaño de partícula debe ser el mínimo posible para mejores resultados.

Esta reducción del tamaño se realizó por dos técnicas diferentes:

1. Reducción de partícula manual: Se tomaron los fragmentos de muestra y se redujeron hasta el tamaño deseado con la ayuda de tijeras y cutter.
2. Reducción de partícula mecánica: Se tomaron las muestras y se molieron en dos equipos distintos: una licuadora, y la reducción se realizó en un molino de café en donde las muestras se sumergieron previamente en nitrógeno líquido para facilitar su manejo.

Análisis de cloro total por ion selectivo

Una vez realizada la disminución de tamaño de partícula, el material, sí así lo permitía, se sometía a un prensado para generar un sólido y en el caso de aquellos materiales que no tuviesen cohesión por el prensado se utilizaba como apoyo la cápsula de gelatina. Este sólido se sometía a una combustión en un ambiente con exceso de oxígeno.

Esta muestra de aproximadamente 1g ± 0,1 mg se llevaba a una celda de combustión, luego se transfería 5 mL de solución de Na_2CO_3 al 2% y se ponían ambas en la bomba de combustión. Se realizaba la conexión del cable fusible de la bomba. Se montaba la bomba y se cargaba de oxígeno a una presión de entre 30 y 35 atmósferas.

Una vez preparado esto, por medio de una chispa eléctrica se llevaba a cabo la combustión y una vez concluida se deja reposar la bomba aproximadamente 15 minutos para luego retirar y liberar presión lentamente, hasta desalojar los gases producto de la combustión, enjuagar las paredes de la bomba y rescatar los líquidos de lavado (evitando volumen mayor a 90 mL) para levarlos a un aforo de 100 mL, agregando previamente al matraz 2 mL de solución de ajuste iónico.

Las disoluciones estándares de cloruro utilizadas como referencia se prepararon en medio acuoso a partir de cloruro de sodio al 99,95%, calidad p. a., J.T. Baker, Lote K02C86, el cual se desecó en una estufa al 110 °C por 24 h. Los estándares fueron preparados usando agua destilada y una vez calibrado el equipo obteniendo una pendiente aceptable (de -54 a- 60 mV/dec) finalmente se determina el potencial de la solución con el electrodo ion-selectivo específico para cloro.

Resultados y discusión

Con la aplicación de los diferentes análisis de Laboratorio se obtuvieron los siguientes resultados: (1) Se identificó en la mayoría de los casos es la naturaleza de los residuos recolectados, comparando resultados entre muestras de un mismo material que en apariencia lucían de materiales diferentes o; (2) la determinación por ion selectivo se constituye como una técnica sencilla y útil en el uso de los combustibles alternos habiendo sido validada y conocidos sus parámetros de desempeño; (3) Los análisis elementales brindaron información valiosa de ciertos materiales con contenido de cloro (componentes químicos perjudiciales a los hornos del cemento) siendo descartados como combustibles

Validación de la técnica

Debido a que la repuesta del equipo aumenta en forma exponencial con la concentración (Figura 1), el electrodo de cloruro trabajó en un intervalo de concentraciones de 1mg/L a 1000 mg/L. El límite de detección obtenido fue de 0.526 mg/L mientras que el de cuantificación fue de 0.707 mg/L. Con las curvas de calibración realizadas a lo largo del período de validación con NaCl (Tabla 2), se obtuvo la sensibilidad promedio del método como lo explica la Tabla 4, donde se observa que dicho parámetro se mantiene la lo largo del tiempo, lo cual garantiza resultados reproducibles.

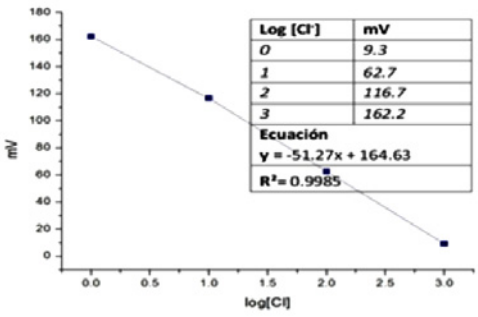


Figura 1. Ecuación y gráfico de una curva de calibración.

Tabla 1. Diluciones probadas para determinar intervalo de trabajo, curva de calibración, límites de detección y de cuantificación.

Solución (mg/L)	Diluciones				
	1	2	3	4	5
10000	1000	100	10	1	0.1
5000	500	50	5	0.5	

Tabla 2. Curvas de calibración del electrodo para ion selectivo cloro con estándares.

Curva		Concentraciones (mg/L)				*Pendiente*
1000		*100*	*10*	*1*		
1	Lectura mV	1.3	57.4	111.8	164.9	-55.3
2		-1.8	55.5	111.5	157.6	-57.5
3		-3.5	60.8	116.4	160.3	-57.5
4		9.3	62.7	116.7	162.2	-54.3
5		3.4	58.5	113.2	156.4	-55.3
6		7.3	61.3	115	154.8	-57.4
7		8.6	61.6	115.3	153.7	-54.9

Para la determinación de porcentaje de cloro recuperado, al concluir cada combustión se recobraron los analitos por medio de lavados para determinar la concentración de cloro potenciométricamente. La concentración teórica máxima del material de referencia que se utilizó tenía un porcentaje de cloro que representaba el 2.0%. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 3, la cual expresa, las concentraciones porcentuales de cloro al inicio (teóricas) y al final de la prueba, así como el porcentaje de recuperación de halógeno y la desviación estándar de la recuperación.

La determinación de cloruros es un método robusto que presenta recuperaciones relativamente altas.

Tabla 3. Recuperación de cloro para comprobar la eficiencia del método ASTM D4208 utilizado.

Concentración Cloro *(mg/L)*			Recuperación	
Inicial	*Final*	μ		σ
0.50	0.465	0.449	89.88	4.331
	0.434			

Tabla 3. Recuperación de cloro para comprobar la eficiencia del método ASTM D4208 utilizado (continuación).

Concentración Cloro *(mg/L)*			Recuperación	
Inicial	*Final*	μ		σ
1.00	1.013	0.994	99.38	8.257
	1.050			
	0.868			
	1.127			
	0.846			
	1.034			
	1.027			
	0.982			
	1.010			
	1.044			
	0.933			
1.50	1.248	1.368	91.21	11.310
	1.488			
2.00	2.002	1.984	99.22	1.275
	1.966			

Contenido de cloro total en muestras ensayadas de residuos

Los combustibles sometidos a análisis en el presente estudio y su respectiva concentración de cloruros, expresada en porcentaje, se resumen en la Tabla 4. De estas 78 muestras, 28 fueron mezclas de materiales (combinación de más de un material) y el resto materiales simples, habiendo realizado una identificación meramente en sus características visuales según se muestra en la Figura 2.

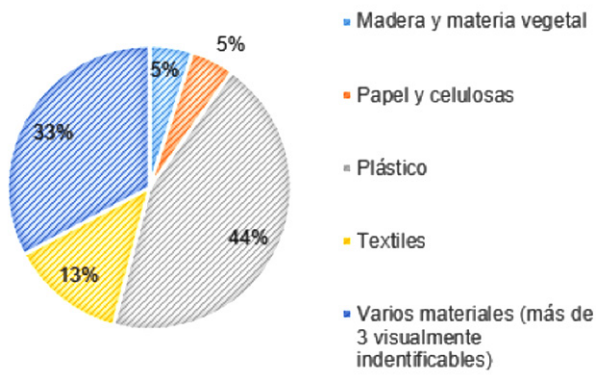


Figura 2. Porcentaje de representatividad con respecto al total, según los materiales visualmente diferentes encontrados en los flujos residuales analizados.

Como puede apreciarse en la Figura 2, la mayor parte de los materiales en las muestras "simples" (aquellas constituidas por un solo material) fueron representativas de los plásticos "duros" o rígidos, seguidos por los textiles (la mayoría de los cuales son fibras sintéticas también plásticas) y finalmente los materiales celulósicos (del papel, cartón, maderas y materiales vegetales

Para las muestras de mezcla, los análisis realizados a estos especímenes se hicieron mezclando proporcionalmente las fracciones que los conformaban y dar así representatividad y reproducibilidad al estudio. La cantidad que se pesó para realizar los estudios fue de aproximadamente un gramo lo cual manifestó un cuello de botella durante la pesada de la muestra.

Las muestras conformadas por un solo tipo de residuo, se analizaron por espectroscopia (ver Tabla 4). Los espectros de infrarrojo resultado de este análisis muestran que, de las muestras analizadas, 28 se descartaron de este análisis por ser mezclas y 5 muestras que no fueron posibles a identificar, por ser hules con alta carga de negro de humo y por no contar con una base de datos que permitiese su caracterización.

Tabla 4. Materiales identificados en base al espectro de infrarrojos obtenido por su índice de reflectancia.

Tipo de muestra	Material identificado	# de muestras
Mezcla	Varios materiales, no identificados individualmente por este método	28
Simple	Aldehído pelargónico	1
Simple	Cloruro de polivinilo	2
Simple	Kaolinita (Blanco)	1
Simple	Madera	3
Simple	Nailon	3
Simple	No identificado	5
Simple	Papel (celulosa)	3
Simple	Tereftalato de polietileno	5
Simple	Poli (Acetil)	5
Simple	Polibutieleno Tereflato	2
Simple	Policarbonato, bisfenol A	1
Simple	Poliuretano	5
Simple	Polietileno de alta y de baja densidad	7
Simple	Polipropileno	7
Simple	Silicon	1

Así, mediante un primer análisis interno por parte del Laboratorio de Catálisis de CIMAV a través de un espectrómetro de infrarrojo se identificaron las muestras simples en el tipo de material más probable que podría ser, obteniéndose una diferenciación de 16 materiales diferentes. En esta caracterización los textiles fueron reclasificados como plásticos de polipropileno, polietileno, PET y Nailon, de modo que el tipo de materiales simples se constituyó en sólo dos grupos: (1) los celulósicos (donde entró la madera, el papel y el cartón) y (2) los plásticos (donde se encontraron diversos tipos de polímeros en sus diferentes presentaciones).

Según los requisitos internacionales observados, las condiciones y controles para la utilización de combustibles alternos en hornos de cemento, el porcentaje máximo de cloruros presente en un residuo industrial, para que sea aceptado como combustible es de 2%, en ese sentido según los resultados de las 78 muestras estudiadas 22 resultan por encima de este limite, siendo en su gran mayoría muestras de vestiduras (el 28% de los residuos, casi una tercera parte de las muestras tomadas).

De acuerdo a la misma puede observarse que en 8 muestras no se detectó cloro por el método utilizado (lo que significa que podría no estar presente o estarlo, pero bajo un límite de 0.013% en peso). De igual manera 25 muestras observan que superan el límite máximo recomendado de 0.013%, siendo el rango de lecturas obtenidas para estas muestras desde los 36.11 al 0.62%; siendo las lecturas más altas (la de 36.11, de 26.19% y 16.70 %) en una alta probabilidad cloruros de vinilo (sustancia que contiene gran cantidad de cloro en su molécula). Todas las muestras con un alto contenido de cloro presentaron una coloración importante en sus recuperados y así mismo este color fue otorgado por el desgaste corrosivo sobre la aleación de la bomba calorimétrica en sus diversos grados (ver Figura 3).

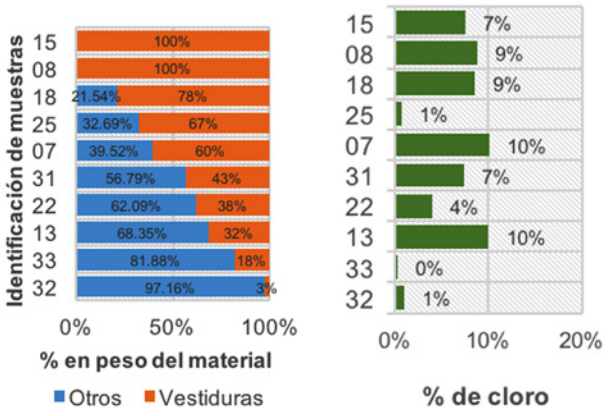


Figura 3. Comparación de las mezclas donde se presentaban vestiduras con respecto a su contenido de cloro.

Es importante destacar también que en las muestras, el 50% de los flujos residuales en mezclas que contenían vestiduras de asientos automotrices (donde es el material más popular de fabricación de la piel sintética es el vinil piel) en diferentes proporciones, correspondieron también a las muestras que contienen una mayor cantidad de cloro (en el rango de 0.67 al 10.04%). No existiendo una relación directa con la proporción de presencia de este material (visualmente identificado) con el contenido de cloro, pero siendo un claro indicativo que la presencia de este material podría significar en un alto grado de probabilidad el contenido alto de cloro.

Tabla 5. Porcentaje de cloro total e identificación por IR de combustibles utilizados para la validación del método potenciométrico.

Identificación de la muestra			Identificación por espectroscopia infrarrojo (más probable)	Cloro (porciento)
#	Nombre signado visualmente	Tipo		
1	Vestidura 1	Mezcla	N.A.	0.08%
2	Foxconn	Mezcla	N.A.	12.60%
3	Rollo pelusa	Simple	Fleje plástico PP	0.60%
4	Automotive Film	Mezcla	N.A.	0.13%
5	Scrap lija	Mezcla	N.A.	0.05%
6	Lint Film	Simple	PET	0.20%
7	Wippers	Simple	Poly (ethylene), low density	ND
8	Muestra 8	Simple	Kaolinite (White)	6.49%
9	Muestra 9	Mezcla	N.A.	0.20%
10	Vestidura dura	Simple	PE alta densidad	0.09%
11	Tela azul	Simple	PE alta densidad	6.99%
12	Manguera pequeña	Simple	Pelargonaldehyde	0.19%
13	Cummins	Mezcla	N.A.	1.89%
14	Tubo negro	Simple	PE alta densidad	0.08%
15	Vestidura vinil	Mezcla	N.A.	12.60%
16	Tubo blanco	Simple	Polyetherurethane	0.60%
17	Triturado primario	Mezcla	N.A.	0.13%
18	Papel, unicel, papel metalizado	Mezcla	N.A.	0.02%
19	Textil blanco	Simple	Polipropileno	0.05%
20	Aserrín de triplay	Simple	Madera	0.36%
21	Espuma rigida	Simple	Poliuretano	1.15%
22	Vestiduras grises	Mezcla	N.A.	3.57%

Tabla 5. Porcentaje de cloro total e identificación por IR de combustibles utilizados para la validación del método potenciométric0 (continuación).

Identificación de la muestra			Identificación por espectroscopia infrarrojo (más probable)	Cloro (porciento)
#	Nombre signado visualmente	Tipo		
23	Uniforme medico	Simple	Polipropileno	0.02%
24	Cartón, textil, plastico	Mezcla	N.A.	8.20%
25	Vestiduras roja y negra	Mezcla	N.A.	8.77%
26	Plásticos rigidos	Mezcla	N.A.	0.31%
27	Foamy negro	Simple	Polietileno de baja densidad	0.47%
28	Textiles	Mezcla	N.A.	0.57%
29	Textil/Espuma	Mezcla	N.A.	0.22%
30	Vestidura/ Cartón	Mezcla	N.A.	9.96%
31	plástico azul y cristalino	Mezcla	N.A.	1.41%
32	Vestidura Gris/ café	Mezcla	N.A.	7.49%
33	Cascara de nuez	Simple	Madera	0.05%
34	Vestidura negra	Mezcla	N.A.	0.98%
35	Vestidura/ Cartón	Mezcla	N.A.	8.52%
36	Plastico rigido blanco	Mezcla	N.A.	2.44%
37	Astilla de madera	Simple	Madera	0.04%
38	Plastico rigido negro	Simple	Plastico no identificado	0.25%
39	Vestidura/ Cartón	Mezcla	N.A.	3.93%
40	Polvo negro	Simple	PET	0.14%
41	Tela Uniforme medico azul	Simple	Polietileno de baja densidad	N.D.
42	Vestidura/ Cartón	Mezcla	N.A.	10.00%
43	Tela Uniforme medico morado	Simple	Polipropileno	0.06%
44	Tela Uniforme medico verde	Simple	Polipropileno	0.18%
45	Foamy gris	Simple	Polieter uretano	0.11%
46	Tela negra	Simple	Nylon 6/6	0.83%

Tabla 5. Porcentaje de cloro total e identificación por IR de combustibles utilizados para la validación del método potenciométric0 (continuación).

Identificación de la muestra			Identificación por espectroscopia infrarrojo (más probable)	Cloro (porciento)
#	Nombre signado visualmente	Tipo		
47	Pellets gris/rojo/negro	Mezcla	Polipropileno/Resina policarbonato/Nylon 6/6	0.33%
48	Vestidura/Cartón	Mezcla	N.A.	7.36%
49	Vestidura/papel azul	Mezcla	N.A.	0.96%
50	Vinil piel	Mezcla	N.A.	0.22%
51	Textil/Papel	Mezcla	N.A.	0.04%
52	Película espuma blanca	Simple	Poliuretano	5.93%
53	Película espuma gris	Simple	Poliuretano	4.16%
54	Plástico suave azul	Simple	Policarbonato, bisfenol A	0.62%
55	Plástico duro blanco	Simple	Polihexametileno adipamida (Nylon)	N.D.
56	Plástico duro beige	Simple	Polibutieleno Tereflato	0.28%
57	Plástico duro gris	Simple	Polibutieleno Tereflato	N.D.
58	Película trasparante borde rosa	Simple	Cloruro de polivinilo	36.11%
59	Plástico duro rojo	Simple	Poli (Acetil)	0.07%
60	Plástico duro negro	Simple	Poli (Acetil)	N.D.
61	Plástico duro blanco	Simple	Nailon 66 (Polihexametileno adipamida)	N.D.
62	Tela negra recubrimiento blanco	Simple	Tereftalato de polietileno	0.69%
63	Plástico duro blanco	Simple	Poli (Acetil)	N.D.
64	Plástico duro beige claro	Simple	Tereftalato de polietileno	0.09%
65	Imitación madera café	Simple	Papel. Material celulósico	0.01%
66	Imitación madera negra	Simple	Papel. Material celulósico	0.02%
67	Imitación madera café	Simple	Papel. Material celulósico	N.D.

Tabla 5. Porcentaje de cloro total e identificación por IR de combustibles utilizados para la validación del método potenciométric0 (continuación).

Identificación de la muestra			Identificación por espectroscopia infrarrojo (más probable)	Cloro (porciento)
#	Nombre signado visualmente	Tipo		
68	Plástico flexible café	Simple	Polipropileno	0.05%
69	Plástico suave amarillo	Simple	Policloruro de vnilo	16.70%
70	Plástico duro con pintura roja	Simple	Polipropileno	0.07%
71	Cubierta control remoto	Simple	Silicón	0.02%
72	Plástico empaque negro	Simple	No identificado	26.19%
73	Tubo negro	Simple	No identificado	7.53%
74	Plástico suave negro	Simple	No identificado	11.78%
75	Plástico duro negro	Simple	Polietileno	0.03%
76	Plástico empaque negro	Simple	No identificado	12.15%
77	Toallita húmeda	Simple	Tereftalato de polietileno	0.06%
78	Sobre plástico morado	Simple	Polietileno de alta densidad	0.12%

Conclusiones

Se concluye principalmente lo siguiente:

El estudio de validación brinda evidencia suficiente para considerar el ion selectivo como un método apto para su uso en el proyecto.

Existe la necesidad de evitar las vestiduras en los flujos residuales a ser alimentados en la combustión por la presencia de cloro en mezclas ó bien dosificarlas para disminuir su contenido.

Los residuos producidos en el sector industrial y comercial de Cd. Juárez, destacando en particular los diferentes plásticos, poseen características idóneas para ser utilizados como combustibles alternos resultando muy factibles para lo mismo.

La industria cementera tiene un alto potencial para gestionarse como un sistema integrado de manejo de residuos sólidos no peligrosos en Cd. Juárez, Chihuahua.

Agradecimientos

Se agradece a la empresa Grupo Cementos de Chihuahua por la colaboración brindada para la realización de este proyecto.

Referencias

Aranda A., Lopez A., Ferreira G., Sastresa E. (2013). Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. *Renewable and Sustainable Energy*, 23, 242-260

Brown, D., Sadiq, R. & Hewage, K. (2014). An overview of air emission intensities and environmental performance of grey cement manufacturing in Canada. *Clean Techn Environ Policy.* 16, 1119 – 1131.

Cedano de León, D.C. (2012). Valorización energética de residuos como combustibles alternativos en plantas cementeras. Tesis de Universitat Politecnica de Valencia, Valencia, España.

Federación Interamericana del Cemento – FICEM. (2013). Informe estadístico año 2013. Recuperado en octubre 12, 2016 de: http://www.ficem.org/estadisticas/informe_estadistico_2013.pdf

Galvez Martos, J.L. & Schoenberger, H. (2014). Review. An analysis of the use of life cycle assessment for waste co–incineration in cement kilns. *Resources, Conservation and Recycling*. 86, 118 – 131.

Garcés D. (2014). Análisis del aprovechamiento de diferentes fracciones de residuos generados en Asturias como CSR. Tesis de maestria, Universidad de Oviedo, España.

Güereca L.P. (2013). Evaluación comparativa de los impactos ambientales de la producción de clínker con combustible fósil frente a combustible derivado de los residuos municipales. *Gaceta del Instituto de Ingeniería*, Universidad Nacional Autónoma de México. 86, 16-19.

Grupo Cementos de Chihuahua, S.A.B. de C.V. – GCC. (2015). Informe anual para la Comisión Nacional Bancaria y de Valores 2015 – GCC. Recuperado en octubre 12, 2016 de: http://www.gcc.com/opencms/export/sites/portal/es/relacion_inversionistas/informes_y_reportes/galeria_informes_y_reportes/Informe_CNBV/infoanua.pdf

Hooker K. y Alvarado A. (2010). Validación de la determinación de cloruros y humedad, para la evaluación de combustibles alternos para hornos de cementeras. *Tecnología en Marcha*, 23, 24-32.

Jensen A. (2015). Co-procesamiento en hornos cementeros. Oportunidades y potencial en México. Foro Internacional 2015 de Valorización Energetica de Residuos Sólidos Urbanos. Experiencias y estrategias globales celebrado en octubre del 20

Melo M. (2007). Generación de Capacidades Tecnológicas para el uso de tecnologías limpias en la industria cementera, caso Cemex Guadalajara. Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco, Mexico, D.F.

Muhammad U. R., Xiangpeng G., y Hongwei W. (2013) A Method for the Quantification of Chlorine in Low-Rank Solid Fuels. *Energy Fuels*, 27, 6992–6999

Ramón A. (2014). Estudio del sector cementero a nivel mundial y nacional, con particularización de una empresa cementera situada en la Comunidad Valenciana. Universitat Politecnica de Valencia, Valencia, España.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química del Agua

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QA173

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Determinación de la capacidad de adsorción de metales en disoluciones acuosas con *Moringa oleifera*

Alfaro Fuentes Ricardo[1,2]*, Negrete Mendoza Fernanda Angelita[2]

[1]Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. C. U. Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México
[2]Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. C. U. Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: ralfarof@gmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
16/octubre/2017

Palabras clave
Moringa, UV-Vis, Metales

Keywords
Moringa, UV-Vis, Metals

RESUMEN

El árbol de *Moringa oleifera* es un organismo al cual se le han asignado diversas características, como son el ser una planta con propiedades curativas, alimenticias, un agente purificador de agua, e incluso poseer la capacidad de absorber metales en disolución. En el caso de la presencia de metales pesados disueltos en cuerpos de agua, estas sustancias representan un grave problema de salud pública por causar diversas enfermedades crónicas o degenerativas. Es entonces que en este proyecto se determinó la capacidad real de adsorción de tres metales pesados (Cu, Mn y Cr) con la semilla de *Moringa oleifera* empleando un método de análisis espectrofotométrico. Los resultados indican que la semilla de *Moringa* sólo es capaz de retener al Cr y al Cu, ya que aun a pesar de que en los análisis realizados a disoluciones acuosas contaminadas con Mn mostraron que ya no había metal en disolución, se determinó que el metal precipitó por completo.

ABSTRACT

The tree of *Moringa oleifera* there have been assigned many properties, for example the use of a plant with curative porpeties, food properties, an agent water purifier, up to of possessing the aptitude to absorb metals in dissolution. In case of the presence of soluble heavy metals in bodies of water, these metals represent a serious problem of public health for causing diverse chronic or degenerative diseases. It is at the time that was approached by the evaluation of the capacity of adsorption of three heavy metals (Cu, Mn and Cr) with the seed of *Moringa oleifera* using as method of analysis espectrofotométrico, thinking that the seed of alone Moringa is capable of retaining the Cr and the Cu, since even in spite of the fact that in the analyses realized to watery dissolutions contaminated with Mn they showed that already there was no metal in dissolution, one determined that I precipitate the metal completely.

Introducción

La *Moringa oleifera* es un árbol originario de Asia específicamente de la zona meridional del Himalaya, sin embargo, en la actualidad se le puede encontrar prácticamente en todas las regiones del planeta, con clima tropical, árido y semiárido (Sánchez et al., 2013). Se le conoce desde hace mucho tiempo y cada una de las partes del árbol reportan ser muy apreciadas tal y como lo reportan en un shortreview (Martín et al., 2013), en donde indica que las hojas, las flores y las raíces presentan un alto valor nutritivo y son usadas tanto para consumo humano como animal. Otra característica que se reporta es que la semilla presenta acción floculante similar a la de las sales de aluminio, que son usadas para potabilizar el agua (Mendoza et al., 2000). La lista de propiedades atribuidas a esta planta no acaba ahí ya que la literatura indica que ha tenido un amplio uso medicinal, ya sea para enfermedades como anemia, cólera, bronquitis o actividad antimicrobiana, agente antioxidante, adsorción de metales pesados, entre otras muchas (Martín et al., 2013; Caldera et al., 2007).

Es en el caso de la adsorción de metales en disoluciones acuosas donde se han hecho muchos estudios para evaluar el fenómeno de la bioadsorción al emplear plantas para la remoción de metales pesados en disolución, debido a que la presencia de estos elementos en el agua son contaminantes muy importantes debido a que son las sustancias encargadas de generar enfermedades crónicas o degenerativas tales como la arseniosis que es una enfermedad de la piel provocada por arsénico, la dermatitis alérgica provocada por cromo o lesiones renales provocadas por cadmio en agua (Méndez et al., 2009). La literatura indica que se ha evaluado el proceso de retención de los metales, con níquel (Reddy et al., 2011), con cadmio (Sharma et al., 2006), arsénico (Ali, 2014; Kumari et al., 2006), manganeso (Marques et al., 2013) o mezclas de metales (Ongulu et al., 2015; Sharma et al., 2007); en todos los metales indicados los estudios los realizan empleando *Moringa* y como técnica de análisis, el infrarrojo. Los valores que reportan sólo muestran porcientos de adsorción, es por ello que en este proyecto se plantea realizar los estudios empleando otra técnica de análisis. La técnica empleada para este proyecto es fluorometría con absorbancia de luz visible, con la cual se pretende reportar la cantidad exacta de metal que es capaz de retener la *Moringa*.

Metodología

El procedimiento experimental consistió en tres partes, la primera que fue el tratamiento de la semilla de Moringa para ser empleada en la adsorción de metales, la segunda en realizar la semi-validación del fluorómetro espectrofotómetro de luz Visble (Marca Vernier) para determinar el intervalo de trabajo y obtener las curvas de calibración de metales en disolución, y la última etapa que correspondió a los experimentos de adsorción y cuantificación de los metales en disolución restantes.

Preparación de semilla de *Moringa oleifera*

Se obtuvo la semilla de *Moringa* de forma comercial en el mercado de Xochimilco, la semilla consiste en una estructura esférica de color café de textura suave y dura, como característica peculiar de la semilla es un tejido blanco denominado alas y que la divide en tres. La parte café oscura que se mencionó es una cáscara que se retiró de forma manual y una vez expuesta la pulpa que es también de forma esférica de color blanca, se dejó secar a temperatura ambiente; el proceso requirió de tres semanas de secado para que al momento de tratar de triturarlas se formara polvo, en caso de que la semilla no estuviera seca no se puede pulverizar ya que se apelmaza.

Elaboración de curvas de calibración de Cu, Cr y Mn

Para este proyecto se empleó un espectrofotómetro de la marca Vernier, modelo SpectroVis Plus con una ventana de 380 a 950 nm. Previo a la generación de las curvas de calibración se realizó una semi-validación del método que consistió en determinar límites de detección, cuantificación y límite superior de trabajo, todo esto para determinar el intervalo de trabajo para cada elemento. Una vez determinada la linealidad para cada metal se procedió con la preparación de curvas de calibración a partir de sales con grado reactivo para el caso de Cu se usó sulfato de cobre penta-hidratado, para el Cr dicromato de potasio y para Mn se usó permanganato de potasio.

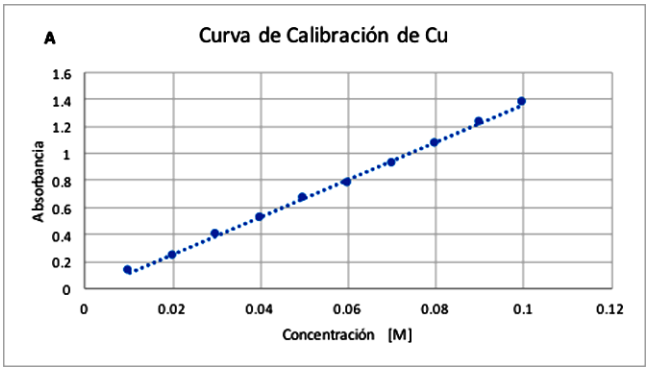
Determinación de la capacidad de adsorción de *Moringa oleifera*

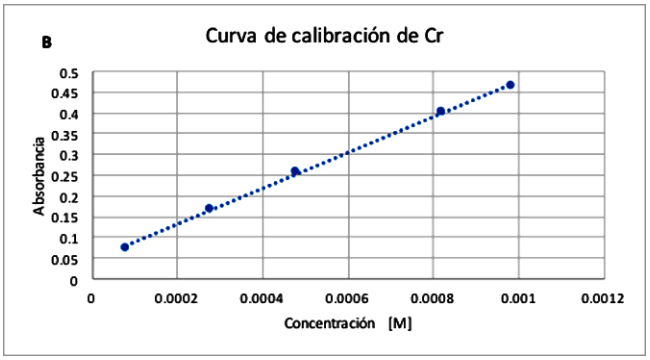
La primera acción para verificar la capacidad de retención de metales fue colocar diferentes cantidades de *Moringa* a una disolución de concentración conocida de cada metal, para ello se dejó que el sistema de *Moringa*-metal estuvieran en contacto hasta asegurarce que ya no retenia más metal la planta, dicho evento se monitoreo con el SpectroVis Plus, posteriormente la mezcla se filtró por gravedad empleando papel Whatman No. 42. Cada una de las disoluciones filtradas se colocaron en el espectrofotómetro para determinar por diferencia la cantidad de metal que retiene la semilla. La segunda parte fue colocar por triplicado una cantidad específica de *Moringa* y una cantidad conocida del metal en disolución en exceso para determinar la cantidad exacta de metal que retiene la planta

Resultados y discusión

Preparación de curvas de calibración

Los resultados obtenidos de la semi-validación de los tres elementos empleados (Cu, Cr, Mn), presentan una excelente tendencia lineal de las absorbancias con respecto a las concentraciones planteadas para cada curva, ver figura 1. Los intervalos de trabajo encontrados para cada elemento son: para cobre se determinó que su límite de detección es de 0.005 M, mientras que el de cuantificación es de 0.011 M estableciendo un intervalo de medición de 0.011 a 0.1 M; para cromo los límites de detección y cuantificación son de $4.2x10^{-5}$ M y $1.4x10^{-4}$ M respectivamente, el intervalo de lectura es de $1.4x10^{-4}$ a $9.8x10^{-4}$ M; por último, en el caso de manganeso se obtuvo que sus límites son $3.0x10^{-5}$ M y $6.6x10^{-5}$ M, también en detección y cuantificación, el intervalo de trabajo es de $6.6x10^{-5}$ a $7.3x10^{-4}$ M. Las concentraciones de los experimentos realizados con Moringa se obtuvieron por interpolación empleando cuadrados mínimos.





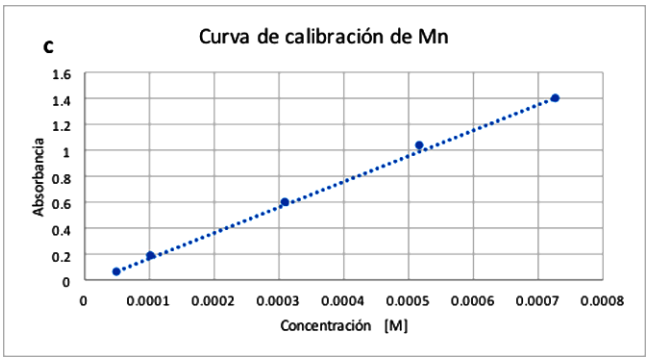


Figura 1. A. Curva de calibración de Cu. B. Curva de calibración de Cr y C. Curva de calibración de Mn, cada una de las curvas es concentración contra absorbancia.

Determinación de la capacidad de retención de *Moringa oleifera*. Una vez obtenidos los parámetros de validación del método, para conocer la cantidad de metal presente en las disoluciones, se procedió con la determinación de que cantidad de metal es posible que retenga la *Moringa*. En el caso del Cu la primera etapa consistió en colocar 2.0 g de la semilla a diferentes volúmenes (15, 20 y 25 mL) de una disolución madre de cobre (0.047 M), una vez establecida la cantidad más adecuada se repitió el experimento se repitió el experimento por triplicado empleando 2.0 g de la planta y 25 mL de Cu 0.047 M encontrando que la cantidad máxima de retención fue de 1738±140 mg por kilogramo de la semilla. Los experimentos realizados con cromo también fueron en dos etapas la primera con 0.5 g de planta, empleando volúmenes de 15, 20 y 25mL de una disolución $5.0x10^{-3}$ M, la segunda etapa que fue por triplicado fue usando 1.0 g de Moringa y 50mL de Cr $5.0x10^{-3}$ M mostró que la semilla es capaz de retener 3550±109 mg por kilogramo. El manganeso que también se investigó en el proyecto solo constó de la primera etapa en donde se colocaron 0.5 g de Moringa y 4 diferentes volúmenes (20, 30, 40 y 50 mL) de una disolución de Mn $5.0x10^{-3}$ M. En un inicio los resultados parecían muy prometedores ya que en todos los casos la cantidad de manganeso en disolución estaba por debajo del límite de cuantificación ($6.6x10^{-5}$ M), con estos resultados y realizando una evaluación más minuciosa de los experimentos realizados se encontró que en todos los casos a parecía un precipitado de color negro consistente con dióxido de manganeso, por lo que los resultados encontrados parecen indicar que no se absorbió el metal a la planta, si no que produjo un proceso de reducción y de ahí la razón que ya no se detectara Mn en la disolución.

Conclusiones

La investigación desarrollada con *Moringa oleifera* demostró ser un proyecto interesante debido a que los resultados obtenidos no sólo aportaron información sobre la capacidad de retención de la Moringa, sino que además al parecer es un agente reductor. La capacidad de retención de la semilla para el Cu fue de 1784 mg del metal por kilogramo de semilla, mientras que para el cromo la semilla puede retener 3550 mg. En el caso del manganeso la Moringa al parecer demostró tener actividad reductora debido a la formación de MnO_2.Este resultado es extremadamente importante debido a que es la primera vez que se reporta esta característica de la Moringa, por lo que en un futuro próximo se realizará un proyecto para determinar con certeza la capacidad reductora de la semilla.

Referencias

Ali E. N. (2014). Biosorption of Cd (II) from water by Moringa oleifera Leaves. *Advanced Materials Research*, *925*, 223–227.

Caldera Y., Mendoza I., Briceño L., Garcia J., Fuentes L. (2007). Eficiencia De Las Semillas De Moringa Oleifera Como Coagulante Alternativo En La Potabilización Del Agua. *Planta*, *41*(2), 244–254

Kumari P., Sharma P., Srivastava S., Srivastava M. (2006). Biosorption studies on shelled Moringa oleifera Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system. *International Journal of Mineral Processing*, *78*: 131–139.

Marques T. L., Alves V. N., Coelho L. M., Coelho N. M. (2013). Assessment of the use of Moringa oleifera seeds for removal of manganese ions from aqueous systems. *BioResources*, *8*(2), 2738–2751.

Martín C., Martín G., García A., Fernández T., Hernández E. (2013). Potenciales applicaciones de Moringa oleifera. Una revisión crítica. Pastos Y Forrajes, 36(2), 137–149.

Méndez P., Ramírez G., César A., Gutiérrez R., Alma D., García, P. (2009). Contaminacion y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystem*, *10*: 29–44.

Mendoza, I., Fernández, N., Ettiene G. (2000). Uso de la Moringa oleifera como coagulante en la potabilización de las aguas Use of Moringa oleifera as coagulant in the water treatment. Ciencia 8, 8(August), 235–242.

Ongulu R. A., Lusweti K. J., Morang G. Z. (2015). Biosorption of Pb2+ and Cr2+ Using Moringa Oleifera and Their Adsorption Isotherms. *Science Journal of Analytical Chemistry*, *3*(6), 100.

Reddy D. H. K., Ramana D. K. V, Seshaiah K., Reddy A. V. R. (2011). Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by Moringa oleifera bark, a low cost biosorbent. *Desalination*, *268*: 150–157.

Sánchez P. Y. A., Martínez A. G. C. G., Sinaguwa G. S. R., Vázquez R. J. A. (2013). Moringa oleifera ; Importancia , Funcionalidad y Estudios Involucrados. Revista Científica de La Universidad Autónoma de Coahuila, 5(9), 25–30.

Sharma P., Kumari P., Srivastava M. M., Srivastava S. (2006). Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. seed powder. *Bioresource Technology*, *97*(2), 299–305.

Sharma P., Kumari P., Srivastava M. M., Srivastava S. (2007). Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled Moringa oleifera seeds. *Bioresource Technology*, *98*(2), 474–477.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Remoción del Clorotalonil en Medio Acuoso mediante Ultrasonido. Un Estudio Experimental y Teórico

Ana Zamora Ibarra[1], Sergio Martínez Delgadillo[1], Miguel Morales Mora[2], Víctor Mendoza Escamilla[4], Cristina Iuga[2,5]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Escuela Superior de Ingeniería, Justo Sierra No.1207 Col. Guadalupe Victoria, Coatzacoalcos, Veracruz, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Electrónica. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[5]Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: cristina_iuga@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
16/octubre/2017

Palabras clave
clorotalonil, degradación, sonólisis, química computacional

Keywords
chlorotalonil, degradation, sonolysis, computational chemistry

RESUMEN

En este trabajo, se estudió la remoción del clorotalonil (CLT) en medio acuoso, utilizando ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz). Así mismo, se utilizaron métodos de la química computacional para elucidar el primer paso en la degradación de este compuesto por la acción de radicales hidroxilo, producidos durante el ultrasonido. Los resultados experimentales muestran que la degradación del CLT aumenta con la frecuencia del ultrasonido, debido a que disminuye el tamaño de la burbuja que se forma durante la cavitación, lo que podría incrementar el área de contacto con los radicales $^{\bullet}$OH, provocando la degradación más rápida del compuesto. Los resultados teóricos demuestran que la trayectoria de reacción correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo es la reacción más rápida, y por lo tanto el producto hidroxilado que se forma es el intermediario más importante en la degradación del CLT. El espectro UV-Vis de este intermediario muestra absorción en la zona 250-270 nm, al igual que en el espectro obtenido experimentalmente.

ABSTRACT

In this work, it was investigated the chlorotalonil (CLT) removal in aqueous media, using high frequency ultrasound (500 kHz y 1000 kHz). In addition, computational chemistry methods were used in order to elucidate the first step in the degradation of this compound by the action of hydroxyl radicals, produced during the ultrasound. The experimental results show that the degradation of CLT increases with the frequency of the ultrasound, because it reduces the size of the bubble formed during the cavitation, which could increase the area of contact with the $^{\bullet}$OH radicals, causing more degradation of the compound. The theoretical results show that the reaction path corresponding to the displacement of the chlorine atom in the *meta* position with respect to the nitrile groups is the fastest reaction, and therefore the corresponding hydroxylated product is the most important intermediate in the CLT degradation. The UV-Vis spectrum of this intermediate shows absorption in the 250-270 nm zone, as well as in the experimentally obtained spectrum.

Introducción

El Clorotalonil (CLT) pertenece al grupo de los benzonitriloshalogenados, y es uno de los fungicidas más utilizados en el mundo. Tiene un color grisáceo a incoloro en estado sólido-cristalino e inodoro, es poco corrosivo, estable en soluciones acuosas alcalinas o ácidas y tiene un peso molecular de 265.89 g/mol. A altas temperaturas, puede descomponerse produciendo ácido clorhídrico. Muestra baja solubilidad en agua (0.6 mg/litro), y es más soluble en disolventes orgánicos como acetona, hexano y ciclobutanona. La estructura química del clorotalonil se muestra en la Figura 1.

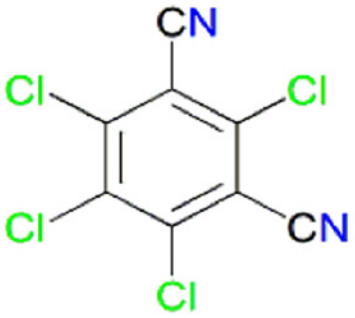


Figura 1. Estructura química del clorotalonil (CLT).

El CLT fue inventado en 1963 por Diamond Alkali Co. y fue registrado para su uso en los EE.UU. en 1966. Se ha convertido en el segundo fungicida agrícola más utilizado en los EE.UU. con cinco millones de kilogramos aplicados anualmente (Cox, 1997). En China, la producción anual excede las 8,000 toneladas de CLT (Minghui et al., 2014). En México, el CLT se utiliza como fungicida protector en el follaje y el suelo de diversos cultivos. Aunque no hay registros claros de la aplicación de plaguicidas en México, algunos estudios muestran que se aplican 50 mil toneladas/año, y de esas las entidades de Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, son los destinatarios del 70% (Pérez et al. 2013).

Al igual que muchos pesticidas, el CLT es persistente en los ecosistemas, y su efecto residual a largo plazo es causado por el abuso de CLT, que tiene toxicidad acumulativa. La contaminación por este compuesto se presenta principalmente en sistemas acuáticos donde se practica la agricultura, debido a su alta toxicidad para peces e invertebrados, presentando, para 96 h, una LC50 de entre 0.5 to 29.2 µg/L (Yongqiang et al., 2014). Además, el CLT se ha encontrado en aguas subterráneas en concentraciones de hasta 270 µg/L (Shane y Hanaa, 2010). Se considera como un probable carcinógeno humano por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (Cox, 1997). Con base en lo anterior, se requiere desarrollar tecnología pasa su remoción de medios acuosos. Una de las técnicas que actualmente se están investigando es el uso del ultrasonido para remover diferentes contaminantes orgánicos presentes en agua. Durante el proceso de irradiación ultrasónica, se generan radicales hidroxilo (•OH), debido a la disociación del agua, como se muestra en las ecuaciones 1 a 4 (Torres et al., 2007):

$$H_2O \rightarrow H + {}^{\bullet}OH \quad (1)$$

$$O_2 \rightarrow 2O \quad (2)$$

$$O + H_2O \rightarrow 2{}^{\bullet}OH \quad (3)$$

$$H + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + O \quad (4)$$

En este trabajo se realizaron estudios experimentales para degradar el CLT mediante ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz), a diferentes potencias. Debido a que durante la aplicación del ultrasonido se producen radicales •OH que pueden contribuir a la degradación del CTL, se realizaron estudios teóricos utilizando métodos de la química cuántica computacional, para explicar los posibles mecanismos de reacción en medio acuoso.

Metodología

A. Metodología experimental

Preparación y determinación de la concentración del clorotalonil en medio acuoso.

Durante las experimentaciones, se prepararó la muestra de CLT a una concentración de 0.6 mg/L. Se utilizó agua destilada como medio acuoso. Se sometió a pre-tratamiento con un ultrasonido que emite una frecuencia de 20 kHz en un tiempo de 90 min., con la finalidad de solubilizar el compuesto. Se realizó la curva de calibración de la solución madre de CLT, en el espectrofotómetro UV-Vis, para medir la concentración del CLT en función del tiempo. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Evaluación del efecto de la frecuencia

Se realizaron pruebas en equipos de ultrasonido de potencia variable con las siguientes frecuencias: 1000 KHz y 500 KHz. Se colocó la muestra (medio acuoso con CLT) a pH=7.0, en vasos de precipitados de 200 mL en el piezoeléctrico del ultrasonido, y se tomaron muestras cada 15 minutos durante 2 horas, para determinar la concentración en función del tiempo de tratamiento. Esto se realizó a potencia de 100%, la cual se mantuvo constante para cada una de las frecuencias.

B. Metodología teórica

Los cálculos teóricos de estructura electrónica se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09 (Gaussian 09), utilizando el funcional M06-2X y el conjunto de bases 6-311++G(d,p). El funcional M06-2X ha sido calibrado con una extensa base de datos que incluye barreras y energías de reacción, y se ha demostrado que proporciona excelentes resultados para la cinética de reacciones, describe correctamente enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals y, además, reproduce bien la geometría de los puntos estacionarios para una gran variedad de sistemas químicos. Para incluir los efectos del solvente, se utilizó el modelo continuo SMD (Marenich et al., 2009), implementado en el programa Gaussian 09, con agua como disolvente. El efecto caja del solvente se incluyó de acuerdo con las correcciones propuestas por Okuno (Okuno, 1997) tomando en cuenta la teoría de volumen libre (Benson, 1982). En este trabajo, las correcciones a la energía libre de Gibbs se calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^{0} - RT\left\{ln\left[n10^{(2n-2)}\right]-(n-1)\right\}$$

donde n representa la molecularidad de la reacción. De acuerdo con la expresión anterior, el efecto caja disminuye el valor de ΔG por 2.54 kcal mol^{-1} para reacciones bimoleculares, a 298.15 K. Así, el efecto de "empaquetamiento" del disolvente reduce la pérdida de entropía asociada a reacciones con molecularidad igual o mayor que dos. Las energías relativas se calcularon con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K. Así, $\Delta H = H_P - H_R$ es la entalpía de reacción, y $\Delta G = G_P - G_R$ es la energía libre de Gibbs de reacción. De la misma manera, $\Delta H^{\neq} = H_{TS} - H_R$ y $\Delta G^{\neq} = G_{TS} - G_R$, son las barreras de activación en términos de la entalpía y la energía libre de Gibbs. Las correcciones de energía de punto cero (ZPE) y las correcciones termodinámicas a 298.15 K se incluyeron en el cálculo de las energías relativas. El espectro UV-Vis de las estructuras previamente optimizadas se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) (Stratmann et al., 1998).

Resultados y discusión

I. Resultados Experimentales

La figura 1 muestra los resultados de la variación de la concentración del clorotalonil en función del tiempo al aplicar dos tipos de frecuencias, 500 kHz y 1000 KHz, con 100% de potencia. Como se puede observar, la reducción del compuesto a 1000 kHz es más rápida. Adicionalmente, se observa que la cinética de degradación se ajusta a un modelo de 2ª con valores de las constantes de velocidad de 0.1 $(mg/L)^{-1}(min)^{-1}$ para 1000 kHz, mientras que, para 500 kHz, es de 0.027 $(mg/L)^{-1}(min)^{-1}$, a diferencia de otros trabajos (Hong-guang et al., 2011), que encontraron una reacción de pseudo primer orden con valores de la constante de velocidad de 0.01 min^{-1}. En la tabla 1 se muestran los porcentajes de remoción para un tratamiento de 180 minutos a diferentes frecuencias. En este caso, se hace la comparación con resultados obtenidos a otra frecuencia (400 kHz), y se puede observar que la remoción mayor a ese tiempo de tratamiento nuevamente es aplicando la frecuencia de 1000 kHz.

Tabla1. % de remoción del CLT a diferentes frecuencias.

Frecuencia (kHz)	% remoción a 180 minutos
400	55.5*
500	70
1000	95.3

*Calculado con la constante de 0.0101 min^{-1} de Hong-guang G, et al., 2011

El efecto del aumento en la degradación del CLT al aumentar la frecuencia, se podría deber porque a mayores frecuencias disminuye el tamaño de la burbuja que se forma durante la cavitación, lo que podría incrementar el área de contacto ente los radicales •OH formados y el CLT, provocando la degradación más rápida del compuesto. En la gráfica de la figura 2 se muestra la variación de la concentración del clorotalonil en función del tiempo a 500 kHz y 1000 kHz, con 100% de potencia.

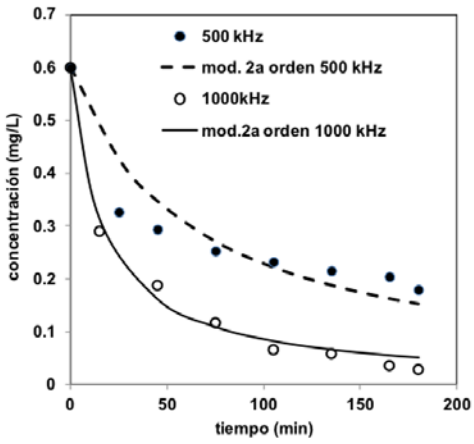


Figura 2. Variación de la concentración del clorotalonil en función del tiempo a 500 kHz y 1000 kHz, con 100% de potencia.

En la figura 3, muestra el espectro de absorción de las muestras obtenidas a diferentes tiempos a 1000 kHz. Como se observa, a medida que aumenta el tiempo el pico de absorción (232nm) se distorsiona y tiende aplanar debido a que el CLT se degrada (zona A). Por otra parte, los compuestos intermediarios que se forman en la degradación del CLT, producen que se presente una absorción en la zona B.

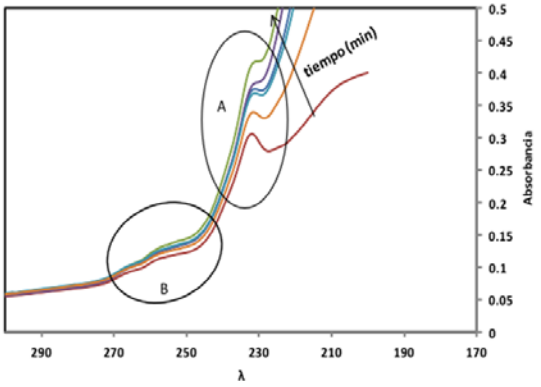
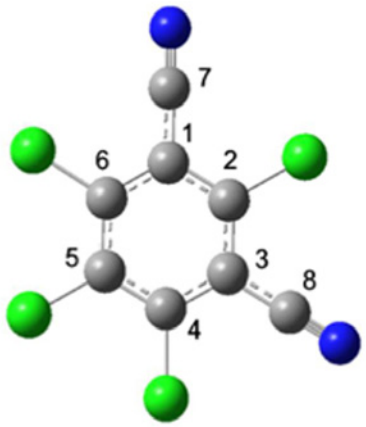


Figura 3. Espectro de absorbancia del clorotalonil en función del tiempo para1000 kHz, con 100% de potencia.

II. Resultados Teóricos

a) Optimización geométrica y cálculo de frecuencias vibracionales

El primer paso en el estudio teórico de la reacción del CLT con radicales •OH, es la optimización geométrica de la estructura de los reactivos. La estructura molecular optimizada del CLT se muestra en la figura 4, indicando los sitios reactivos. Debido a la simetría molecular del CLT, se observa que los sitios 1 y 3 son equivalentes, asimismo los sitios 4 y 6, y los sitios 7 y 8. Por lo tanto, para estudiar la reactividad del CLT, es suficiente considerar sólo los sitios reactivos: 1, 2, 4, 5 y 7.



Fgura 4. Estructura optimizada de la molécula de CLT.

En la reacción del CLT con el radical •OH, este radical puede adherirse al grupo nitrilo, o bien puede desplazar cualquiera de los átomos de cloro, generando productos hidroxilados. En este trabajo, se estudiaron todas las posibles trayectorias de reacción independientes. Se identificaron las estructuras de equilibrio de los reactivos, estados de transición, y productos, para cada una de las trayectorias de reacción, en medio acuoso. Se llevaron a cabo cálculos de análisis vibracional para la caracterización de las estructuras como mínimos locales, con todas las frecuencias vibracionales positivas, o como puntos de ensilladura, con una única frecuencia imaginaria (negativa). En la figura 5 se muestran las estructuras optimizadas de los productos hidroxilados formados en la reacción de CLT + •OH.

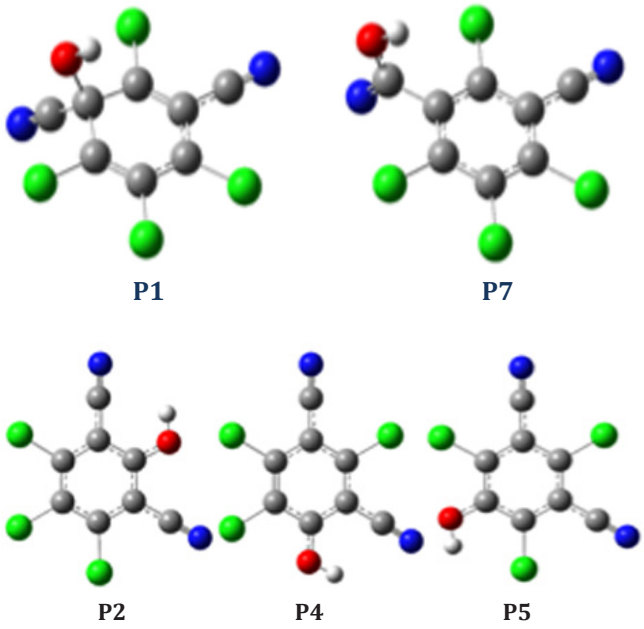


Figura 5. Estructuras de los productos hidroxilados formados en la reacción de CLT + •OH, en medio acuoso, optimizadas a nivel M062X/6-311++G(d,p).

b) Cálculo de las energías relativas de reacción

Las energías relativas de reacción, calculadas con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K, se reportan en la tabla 2 para todos los posibles caminos de reacción, en solución acuosa. $\Delta H^{\neq}$ y $\Delta G^{\neq}$ son las barreras de activación, en términos de la entalpía y la energía libre de Gibbs. ΔH y ΔG son las entalpías de reacción y las energías libres de Gibbs de reacción.

Tabla 2. Energías relativas de reacción, en kcal/mol, en medio acuoso, en la reacción de CLT + •OH.

Trayectoria de reacción	*ΔH*	*ΔG*	*ΔH≠*	*ΔG≠*
1	-15.34	-7.57	5.10	12.47
2	-21.14	-21.79	5.94	13.05
4	-21.50	-22.27	5.57	13.00
5	-19.10	-19.68	4.31	11.81
7	-25.46	-17.69	7.08	14.10

Se observa que todas las trayectorias de reacción son exotérmicas (ΔH < 0) y exergónicas (ΔG < 0), y por lo tanto irreversibles. La adición del radical OH al grupo nitrilo presenta la entalpía de reacción más baja (-25.46 kcal/mol). Sin embargo, analizando las energías libres de Gibbs de reacción, resulta que el canal de reacción correspondiente al desplazamiento del Cl en la posición *orto* con respecto a los grupos nitrilo (trayectoria de reacción 4), presenta la energía libre de Gibbs de reacción más baja (ΔG = -22.27 kcal/mol), y por lo tanto es el canal de reacción más favorecido del punto de vista termodinámico, mientras que el canal de reacción correspondiente a la adición del radical •OH al átomo de carbono en la posición *ipso* con respecto al grupo nitrilo (trayectoria de reacción 1) presenta la energía libre de Gibbs de reacción más alta (-7.57 kcal/mol). En cuanto a las barreras de activación en términos de la entalpía y la energía libre de Gibbs. se observa que la trayectoria de reacción 5, correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición meta con respecto a los grupos nitrilo, es la más favorecida (ΔH≠= 4.31 kcal/mol, y ΔG≠= 11.81 kcal/mol). Estos resultados demuestran que la trayectoria de reacción correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo es la reacción más rápida, y por lo tanto el producto hidroxilado que se forma es el intermediario más importante en la degradación del CLT, mientras que la reacción de adición del radical •OH a los grupos nitrilo es la reacción más lenta, conduciendo a intermediarios de poco interés.

b) Cálculo de los espectros UV-Vis teóricos

Con la finalidad de explicar el espectro de absorbancia experimental, se calcularon los espectros UV-Vis para los intermediarios más importantes, los productos hidroxilado P5 y P1 (Figura 6).

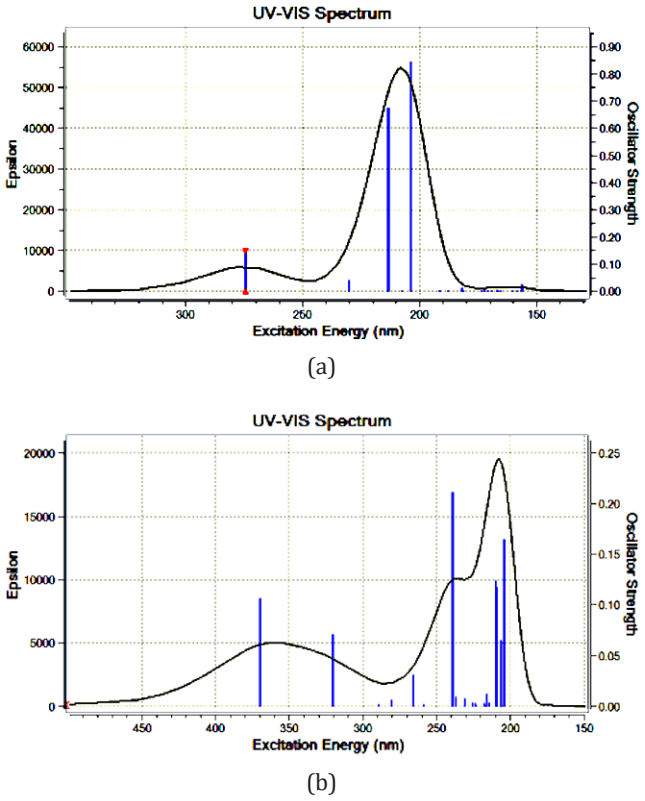


Figura 6. Espectros UV-Vis calculados (TD-DFT) para los productos hidroxilado P5 (a) y P1 (b).

Se puede observar que los espectros UV-Vis de los intermediarios en la degradación del CLT, muestran absorción en 250-270 nm, al igual que en el espectro de absorbancia obtenido experimentalmente.

Conclusiones

En este trabajo, se estudió la remoción del clorotalonil (CLT) en medio acuoso, utilizando ultrasonido de alta frecuencia (500 kHz y 1000 kHz). Así mismo, se utilizaron métodos de la química computacional para elucidar el primer paso en la degradación de este compuesto por la acción de radicales hidroxilo, producidos durante el ultrasonido.

Los resultados experimentales muestran que la degradación del CLT aumenta con la frecuencia del ultrasonido, debido a que disminuye el tamaño de la burbuja que se forma durante la cavitación, lo que podría incrementar el área de contacto con los radicales •OH, provocando la degradación más rápida del compuesto. La cinética de la degradación del CLT se ajustó a un comportamiento de 2º orden. El espectro de absorción de

las muestras obtenidas a diferentes tiempos a 1000 kHz, muestra que, a medida que aumenta el tiempo, el pico de absorción (232nm) se distorsiona y tiende aplanar debido a que el CLT se degrada, mientras que aparece absorción en la zona 250-270 nm, correspondiente a la formación de los intermediarios.

Los resultados teóricos demuestran que la trayectoria de reacción correspondiente al desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo en la molécula de CLT (trayectoria de reacción 5) es la reacción más rápida, y por lo tanto el producto hidroxilado que se forma es el intermediario más importante en la degradación del CLT. El espectro UV-Vis del intermediario hidroxilado formado por el desplazamiento del átomo de cloro en la posición *meta* con respecto a los grupos nitrilo, muestra absorción en la zona 250-270 nm, al igual que en el espectro de absorbancia obtenido experimentalmente. Estos resultados son relevantes para la elucidación del mecanismo de degradación del CLT por acción de radicales $^{\bullet}OH$, y ayudan a entender y cuantificar los riesgos ambientales de los productos de degradación de este compuesto.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto CB2011/169786, así como al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Benson S. W. (1982). The Foundations of Chemical Kinetics, Krieger, FL.

Cox C., (1997). Fungicide factsheet: chlorothalonil, J. Pestic. Reform. 17: 14–20.

(Gaussian 09). Frisch M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J. R.; Montgomery Jr J.A., Vreven T.; Kudin K.N.; Burant J.C.; Millam J.M.; Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M, Li X., Knox J.E., Hratchian H. P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J, Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas, O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B,; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox S.D.J.; Keith, T.; Al-Laham M.A., Peng C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill P. M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C. and. Pople J. A. (2009) Gaussian 09, Revision D.01.

Hong-guang G., Nai-yun G., Lei L., Xuan-xiong J, Zhe C. (2011). Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors, J. Cent. South Univ. Technol. 18: 1068−1073.

Marenich A. V.; Cramer C. J.; Truhlar D. G. (2009). Universal olvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. J. *Phys. Chem. B,* 113: 6378.

Minghui W., Jing D., Junjie L., Ying L., Jinze L., Heng X. (2016). Simultaneous biological-photocatalytic treatment with strain CDS-8 and TiO2 for chlorothalonil removal from liquid and soil. J. *Hazard. Mat.* 320: 612–619

Okuno Y. (1997) Chem. Eur. J., 3: 210.

Pérez M., Navarro H., Miranda E. (2013). Residuos de plaguicidas en hortalizas: problemática y riesgo en México. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 29: 45-64

Shane S., Hanaa Z. (2010). Permeation of chlorothalonil through nitrile gloves: Collection solvent effects in the closed-loop permeation method. J. *Hazard. Mat.* 179: 57–62

Stratmann R. E., Scuseria G. E., Frisch M. J., (1998), An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. J. *Chem. Phys,* 109: 8218.

Torres R.A., Abdelmalek F., Combet E. Petrier C, Pulgarin C.A. (2007). A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol. A degradation in deionised and natural waters. J. *Hazard. Mat.*, 146: 546–551.

Yongqiang T., Qinghua H., Taozhong S., Laijia J., Rimao H., Xiangwei W. (2014). Promoting Photosensitized Reductive Dechlorination of Chlorothalonil Using Epigallocatechin Gallate in Water. J. Agric. *Food Chem.*, 62:12090−12095.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Aplicación de ozonación y fotocatálisis heterogénea al colorante Negro de Eriocromo T

Ortiz Romero Vargas Ma. Elba*, Cortez Mercado Elizabeth, Solís Correa Hugo Eduardo, Ramírez Quirós Yara, Camargo Ortiz Verónica, 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: mariaelbaortiz@gmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
16/octubre/2017

Palabras clave
Degradación, ozonación, fotocatálisis heterogénea

Keywords
Degradation, ozonation, heterogeneous pothocatalysis

RESUMEN

Los colorantes textiles son contaminantes persistentes difíciles de eliminar y dañan el ecosistema acuático al que se liberan; por eso en éste trabajo se emplearon métodos de oxidación avanzada con el fin de degradar el colorante Negro de Eriocromo T (NET) en solución acuosa y evaluar los niveles de remoción del mismo a diferente pH. Se utilizaron ozonación y fotocatálisis heterogénea, comprobando su efectividad mediante la cinética de degradación de color obtenida por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis) y la disminución de la carga orgánica (DQO) que sufrió la solución del colorante durante la oxidación.

La concentración de color en ambos procesos se redujo más de 90 por ciento y hasta 40 por ciento en la DQO, observando que ambos procesos son muy eficientes para la degradación de color.

ABSTRACT

Textile dyes are persistent contaminants that are difficult to remove and damage the aquatic ecosystem to which they are released; therefore in this work, advanced oxidation methods were used in order to degrade Black Eriocrome T (NET) dye in aqueous solution and to evaluate the levels of removal of the dye at different pH. Heterogeneous pothocatalysis and ozonation were used, proving their effectiveness by the kinetics of color degradation obtained by ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) and the reduction of the organic load (COD) that underwent the colorant solution during oxidation.

The color concentration in both processes was reduced by more than 90 percent and up to 40 percent in COD, noting that both processes are very efficient for color degradation.

Introducción

Los colorantes son sustancias orgánicas que tiñen a una sustancia incolora o a un sustrato por medio de absorción selectiva de luz, son muy persistentes en las aguas residuales representando problemas graves de contaminación por no disminuir aún después de un tratamiento convencional (Moeller y Garzón, 2003). La principal consecuencia de liberar efluentes coloridos a un ecosistema acuático es la reducción en la concentración de oxígeno disuelto, lo que afecta a organismos a diferentes niveles tróficos (Chander y Arora, 2007; Nilsson et al., 2006).

La contaminación antropogénica de las aguas se ha tratado con métodos convencionales como procesos biológicos, floculación-precipitación, cloración o adsorción en carbón activado, sin embargo, en ciertas ocasiones ese tipo de tecnologías no garantiza la inocuidad del efluente (Ikehata et al., 2008)

El colorante Negro de Eriocromo T (NET) ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) es un compuesto difícil de degradar, además de ser potencialmente cancerígeno para la especie humana. En su forma protonada (del SO_3-H) es de coloración azul, pero se vuelve roja cuando forma complejos con iones metálicos como Ca^{2+}, Mg^{2+} o iones de tierras raras (Baquero et al., 2010).

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes (Andreozzi et al., 1999) que causan cambios profundos en la estructura química de los contaminantes debido a los radicales hidroxilo (HO•) (Legrini et al., 1993; Huang et al., 1993). Estos radicales son muy reactivos y capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por atracción del hidrógeno.

$$RH + HO\bullet \rightarrow RH\bullet + H_2O$$

Los POAs se han consolidado como alternativa en la destrucción de sustancias tóxicas, incluyendo las orgánicas, inorgánicas, metales o patógenos siendo la ozonación y la fotocatálisis heterogénea los más utilizados (Proyatos et al., 2010)

Metodología

Curvas de calibración

Se determinó la concentración de trabajo (100 ppm) así como la longitud de onda a monitorear mediante espectroscopia UV-Vis, posteriormente se realizaron diluciones para obtener la curva de calibración del colorante a diferente pH , figuras 1 y 2.

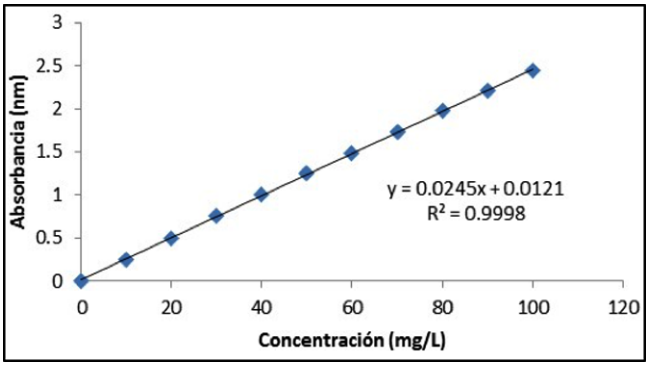


Figura 1. Curva de calibración del NET a 527 nm , pH natural

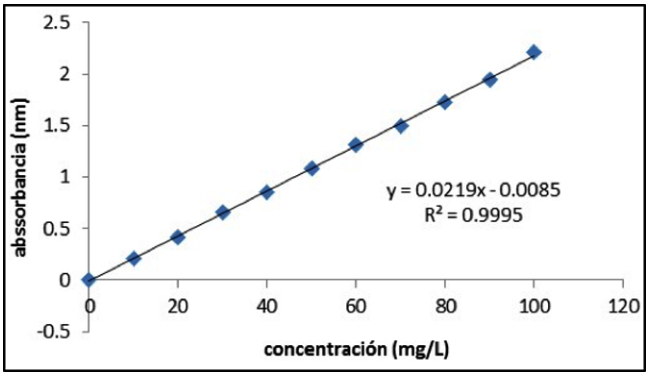


Figura 2. Curva de calibración del NET a 541 nm, pH básico

Ozonación

La oxidación del NET se llevó a cabo con un generador de ozono comercial conectado a una entrada de oxígeno con un flujo de 4 L/min. Una vez generado el ozono se puso en contacto con la solución acuosa de NET en un reactor de vidrio de 200 mL del cual se tomaron las muestras a diferentes tiempos para su posterior caracterización.

Fotocatálisis heterogénea

Se realizó en un reactor de cuarzo con entrada de aire para utilizar el oxígeno ambiental como agente oxidante y adicionalmente proveer agitación a la reacción para mantener homogénea la mezcla de solución de NET con TiO_2 (catalizador). Se tomaron muestras a diferentes tiempos para su posterior caracterización.

Caracterizaciones

Ultravioleta visible

Se determinó la absorbancia de las muestras por medio de un espectrofotómetro Shimadzu, utilizando celdas de cuarzo.

Prueba de DQO

La prueba de la Demanda Química de Oxígeno se realizó de acuerdo al manual Hach utilizando viales comerciales, depositando en ellos 2 mL de muestra, se agitaron y posteriormente se digirieron en un reactor HANNA durante 90 minutos a 150 °C. Obteniendo disminución de hasta 40 por ciento en el contenido de materia orgánica.

Resultados y discusión

Cinética de degradación para fotocatálisis

La cinética de degradación del NET por fotocatálisis se muestra en la figura 3 donde se obtuvo una disminución de concentración del colorante del 97.6 por ciento para el pH natural en un tiempo de 1450 minutos y en la figura 4 de 92.8 por ciento para el pH básico en un tiempo de 1100 minutos; ambas con un ajuste cinético de orden exponencial.

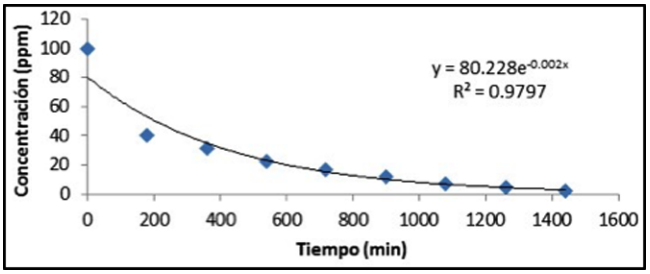


Figura 3. Cinética de degradación del NET a pH natural (fotocatálisis)

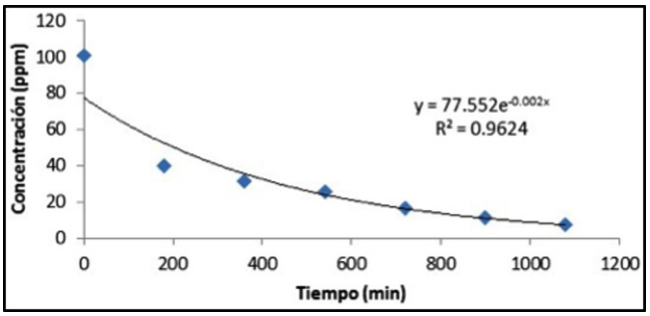


Figura 4. Cinética de degradación del NET a pH básico. (fotocatálisis)

Tabla 1. Por ciento de remoción de color por fotocatálisis y ozonación.

Natural	97.6	99.3
Básico	92.8	99.8

En la tabla 1 se presenta el porciento de remoción del color por los dos procesos aplicados. Se puede observar que la ozonación prácticamente desaparece el color.

Cinética de degradación para ozonación

En la figura 5 la cinética de degradación para la degradación del NET se observa une disminución de 99.3 por ciento a pH natural y en la figura 6 para pH básico, de 99.8 por ciento, ambas en tiempos de 60 minutos.

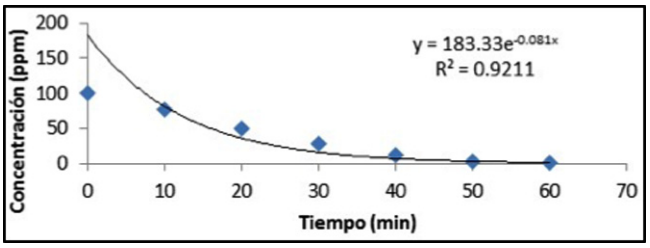


Figura 5. Cinética de degradación del NET a pH natural. (ozonación)

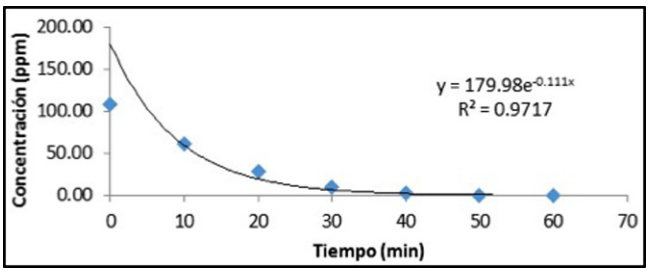


Figura 6. Cinética de degrdadación del NET a pH básico. (ozonación)

Tabla 2. Por ciento de remoción de materia orgánica por fotocatálisis y ozonación.

Natural	71.6%	21.6%
Básico	35.6%	57.6%

En la tabla 2 se presenta el porciento de remoción de la materia orgánica por los dos procesos aplicados. Se puede observar que la fotocatalisis es mas eficiente en la remoción de todos los residuos orgánicos.

Espectrofotometría infrarroja (IR)

La prueba de IR se llevó a cabo mediante un equipo de infrarrojo marca Bruker, modelo Alpha, Figura 7, encontrando los resultados mostrados en la tabla 1 para el colorante sin degradar.

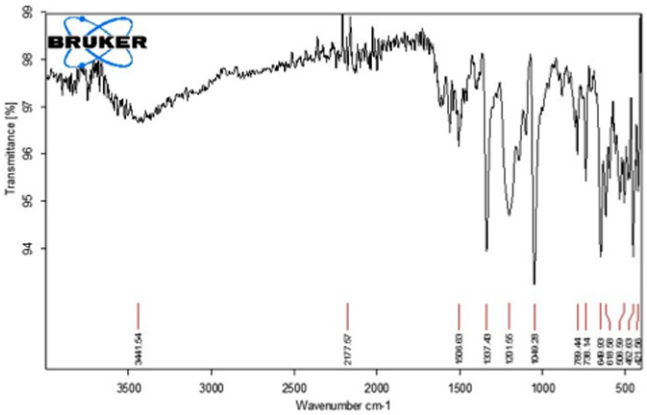


Figura 7. Espectro IR del NET sin degradar.

Tabla 3. Especies químicas observadas por IR contenidas en el NET sin degradar.

Ubicación de la señal (cm^{-1})	Especies encontradas
3441	H_2O
2177	aromáticos
1680	C=C
1571	$-NO_2$
1506	N=N
1337	N-O
1201	SO_3
1049	C-N

Los picos mostrados en la gráfica de IR del remanente de fotocatálisis a pH natural se muestran en la tabla 3.

Tabla 4. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH natural, después del proceso de Fotocatálisis.

Ubicación de la señal (cm^{-1})	Especies encontradas
3675	OH del fenol
2000-2200	Residuos aromáticos
1539	$R-NO_2$
1099	C-N proveniente del NO_2 o de N=N

El remanente después de la ozononación del NET a pH natural se observa en la tabla 3.

Tabla 3. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH natural. Ozonación.

Ubicación de la señal (cm^{-1})	Especies encontradas
1730	C=O
1637	-C=C
1530	-N-O del NO_2
1399	NO_3-nitrato
1360	-N-O del NO_2
1043	=C-H de aromáticos

El producto puede ser resultado de la separación de los grupos naftalénicos, uno de ellos probablemente cetona (1730) y el otro parece contener todavía el grupo $-NO_2$ (1543, 1530 y 1360 cm^{-1}).

En las tablas 4 y 5 se muestran las especies encontradas en el pH básico del remanente de fotocatálisis y ozonación respectivamente

Tabla 4. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanante del NET a pH básico. Fotocatálisis.

Ubicación de la señal (cm^{-1})	Especies encontradas
3242	Alcoholes, fenoles, H2O
1624 y 1593	C-C señal de aromático
1368	-CH
1046	=C-H de aromático

Tabla 5. Especies químicas encontradas en el espectro IR del remanente del NET a pH básico después de la Fotocatálisis.

Ubicación de la señal (cm^{-1})	Especies encontradas
3180	Fenoles, OH, H_2O
3000	C-H de aromático
1613	C=C en conjugados
1364	N-O de NO_2
1006	-C-O de alcohol primario

La degradación produce dos grupos naftalénicos (2000, 3000 y 1613 cm^{-1}) uno de los grupos parece contener NO_2 (1364 cm^{-1}), el otro –OH como alcohol primario (3180 y 1006 cm^{-1}) No se encuentran señales de NO_2, sulfatos o cetonas.

Conclusiones

La degradación del colorante por el método de ozonación resultó más rápido y eficiente que el de fotocatálisis, obteniendo entre 97 y 99 porciento de remoción, comparando los resultados con la adsorción en carbón activado reportada, ésta sólo alcanza el 75 por ciento para una concentración de 100 ppm. Sin embargo, en los IR se observa que se logra una gran decoloración, pero los grupos aromáticos siguen presentes en el residuo, lo que significa que sigue teniendo las mismas condiciones de toxicidad, sólo hay pérdida de color por la ruptura del enlace N=N debido a los radicales libres.

Agradecimientos

A todos los compañeros del Laboratorio de Tecnologías Sustentables de la Universidad Autónoma Metropolitana por permitir la realización del trabajo experimental dentro de sus instalaciones.

Referencias

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery". *Catalysis Today*, 53: 51-59.

Baquero D. M. I., Sterling L. A. M., Mera V. A. C. (2010). Acople fotocatalítico-biológico para el tratamiento de desechos complejométricos generados en laboratorios de análisis químico y ambiental. *Lasallista Investigación*. (7)(1). Colombia ISSN 1794-4449.

Chander M., Arora D. (2007). Evaluation of some whiterot fungi for their potential to decolourise industrial dyes. *Dyes and Pigments*. pp. 192-198.

Huang C. P., Dong Ch., Tang Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management,13: 361-377.

Ikehata K., El-Din M. G., Snyder S. A. (2008). Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in wáter and wasterwater. Ozone: *Sci. Eng.,* 30, pp 21-26.

Legrini O., Oliveros. E., Braun A. M. (1993). "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.,* 93: 671-698.

Moeller G. E., Garzón M. A. (2003) Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes del tipo azo. Anuario IMTA.

Nilssob I., Möller A., Mattiasson B., Rubindamayugi M. (2006). Decolorization of Synthetic and Real Textile Wasterwater by the Use of White-rot Fungi. Enzyme Microbiology Technology., 38: 94 -100.

Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F. (2010). Advanced oxidation processes for waster treatment: state of the art. Waster, Airr, Soil Pollut., 205: 187-204.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio teórico del primer paso en la degradación de diclofenaco por radicales hidroxilo

Carlos Hernández Alcantar[1], Aleph Sanchez Ayala[1], Sergio Martínez Delgadillo[1], Miguel Morales Mora[2], Cristina Iuga[2,3]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Escuela Superior de Ingeniería, Justo Sierra No.1207 Col. Guadalupe Victoria, Coatzacoalcos, Veracruz, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calz. del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 04960. México.

*Autor para correspondencia: cristina_iuga@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
16/octubre/2017

Palabras clave
diclofenaco, degradación, química computacional

Keywords
diclofenac, degradation, computational chemistry

RESUMEN

En este trabajo, se investigó el primer paso en la degradación ambiental del diclofenaco por radicales hidroxilo, utilizando métodos de la química cuántica computacional. Se estudiaron todas las posibles trayectorias de reacción independientes, y se calcularon las energías relativas de reacción. Asimismo, se calcularon los espectros UV-Vis teóricos del diclofenaco y los principales intermediarios. Los resultados teóricos demuestran que, en solución acuosa, la trayectoria de reacción correspondiente a la adición del radical •OH al átomo de carbono en posición *para* con respecto al grupo >NH es la reacción más rápida en la degradación del diclofenaco. La adición del radical •OH a los carbonos C8 y C12 con el subsecuente desplazamiento de átomos de cloro, son caminos de reacción con barreras relativamente altas, y se espera que no contribuyen significativamente en la formación de intermediarios.

ABSTRACT

In this work, we investigated the first step in the environmental degradation of diclofenac by hydroxyl radicals using computational quantum chemistry methods. All possible independent reaction paths were studied, and the relative reaction energies were calculated. Likewise, the theoretical UV-Vis spectra of diclofenac and the main intermediates were calculated. Theoretical results show that, in aqueous solution, the reaction path corresponding to the addition of the •OH radical to the carbon atom in *para* position with respect to the >NH group is the fastest reaction in the degradation of diclofenac. The addition of the •OH radical to the C8 and C12 carbons with subsequent displacement of chlorine atoms are reaction paths with relatively high barriers and are expected to not contribute significantly to the formation of intermediates.

Introducción

La presencia de productos farmacéuticos en aguas naturales se ha convertido en un problema ambiental importante, fundamentalmente debido a que esta presencia es causada por una incompleta eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas (Quinn et al., 2007; Joss et al., 2005). La contaminación por fármacos en el medio ambiente puede atribuirse a múltiples fuentes, como las emisiones en los lugares de producción, generación directa de residuos en casas, hospitales y granjas, excreción humana y animal, entre otras.

Al hacer un balance de los fármacos que entran y salen de las plantas de tratamiento de aguas residuales, se revela que muchos no son eliminados durante el tratamiento (Andreozzi et al., 2003; Ternes et al., 2002). Los compuestos farmacéuticos no suelen ser biodegradables, han sido diseñados para ser lipofílicos y biológicamente persistentes, con objeto de mantener su actividad terapéutica hasta que su función específica se haya desarrollado. Estas características hacen que la preocupación sobre este tipo de contaminantes sea aún mayor.

El diclofenaco, o ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenilacético, es un fármaco muy popular utilizado como analgésico, antiartrítico y antirreumático que pertenece al grupo de los llamados fármacos antiinflamatorios no esteroideos (NSAID, nonnonsteroidal antiinflamatory drugs). Normalmente se utiliza en forma de sal sódica. Se usa en todo el mundo y se estima que el volumen de producción es de cientos de toneladas anuales. Es moderadamente soluble en agua, es soluble en metanol y etanol (96%) y ligeramente soluble en acetona. La estructura química de la molécula de sal sódica de diclofenaco se muestra en la figura 1.

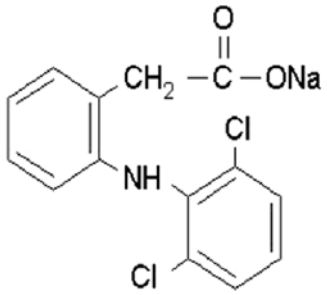


Figura 1. Estructura química de la molécula de sal sódica de diclofenaco.

La molécula de diclofenaco tiene una constante de acidez de 4.0 y un coeficiente de partición de 13.4. La molécula incluye un grupo fenilacético, una amina secundaria, un grupo fenilo con dos átomos de cloro en posición orto a la amina. La presencia de heteroátomos de N, O, Cl y Na causa una alta polaridad en la molécula, por lo tanto, es propicio a ser soluble en disolventes polares como el agua. Debido a la presencia del grupo NH que puede actuar ya sea como donador o aceptor de protones hacia los disolventes y a la presencia del grupo carboxílico, el fármaco posee un carácter ácido-base de acuerdo a la teoría de Lewis.

Hace dos décadas, el diclofenaco y otros fármacos antiinflamatorios como el ibuprofeno, el ácido acetilsalicílico y el ketoprofeno, fueron identificados por primera vez en aguas residuales y en ríos (Stumpf et al., 1996). En otro estudio, se encontraron niveles de diclofenaco, indometacina, ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno y fenazona en efluentes de aguas residuales que excedían el nivel del µg/L (Ternes et al., 1998). Todos estos compuestos también se encontraron en aguas superficiales en concentraciones más bajas.

En el medio ambiente, tanto en fase gas como en medio acuoso, la reacción con el radical hidroxilo es el proceso de degradación más importante para la mayoría de los compuestos orgánicos. En muchos casos, los intermediarios y/o los productos de degradación son más tóxicos que el contaminante original. Por esta razón, es importante conocer los mecanismos de degradación de los contaminantes, para poder evaluar mejor su impacto ambiental.

Los estudios teóricos pueden ayudar a comprender la compleja red de reacciones químicas que ocurren en la degradación de contaminantes en el medio ambiente, analizando los posibles caminos de reacción y los intermediarios generados, validando así los mecanismos propuestos en base a datos experimentales. En efecto, la química cuántica computacional permite determinar la estructura de moléculas y la de posibles intermediarios y estados de transición sin necesidad de sintetizarlos, así como entender los mecanismos de reacción.

En este trabajo, se investigó el primer paso en la degradación ambiental del diclofenaco por radicales hidroxilo, utilizando métodos de la química cuántica computacional. Se estudiaron todas las posibles trayectorias de reacción independientes, y se calcularon las energías relativas de reacción, con la finalidad de determinar cuál es la trayectoria de reacción que presenta la barrera de activación más baja en términos de la energía libre de Gibbs, y por lo tanto es más rápida. Asimismo, se calcularon los espectros UV-Vis teóricos del diclofenaco y los principales intermediarios.

Metodología

Los cálculos teóricos de estructura electrónica se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09 (Gaussian 09), utilizando el funcional M06-2X y el conjunto de bases 6-311++G(d,p). El funcional M06-2X ha sido calibrado con una extensa base de datos que incluye barreras y energías de reacción, y se ha demostrado que proporciona excelentes resultados para la cinética de reacciones, describe correctamente enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals, y además, reproduce muy bien la geometría de los puntos estacionarios para una gran variedad de sistemas químicos. Para incluir los efectos del solvente, se utilizó el modelo continuo SMD (Marenich et al., 2009), implementado en el programa Gaussian 09, con agua como disolvente. El efecto caja del solvente se incluyó de acuerdo con las correcciones propuestas por Okuno (Okuno, 1997) tomando en cuenta la teoría de volumen libre (Benson, 1982). En este trabajo, las correcciones a la energía libre de Gibbs de calcularon de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{sol}^{FV} \cong \Delta G_{sol}^{0} - RT\left\{ln\left[n10^{(2n-2)}\right]-(n-1)\right\}$$

donde n representa la molecularidad de la reacción. De acuerdo con la expresión anterior, el efecto caja disminuye el valor de ΔG por 2.54 kcal mol^{-1} para reacciones bimoleculares, a 298.15 K. Así, el efecto de "empaquetamiento" del disolvente reduce la pérdida de entropía asociada a reacciones con molecularidad igual o mayor que dos.

Las energías relativas se calcularon con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K. Así, $\Delta E = E_P - E_R$ es la energía electrónica de reacción, y $\Delta G = G_P - G_R$ es la energía libre de Gibbs de reacción. De la misma manera, $\Delta E^{\neq} = E_{TS} - E_R$ y $\Delta G^{\neq} = G_{TS} - G_R$, son las barreras de activación en términos de la energía electrónica y la energía libre de Gibbs. Las correcciones de energía de punto cero (ZPE) y las correcciones termodinámicas a 298.15 K se incluyeron en el cálculo de las energías relativas. El espectro UV-Vis de las estructuras previamente optimizadas se calculó mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) (Stratmann et al., 1998).

Resultados y discusión

a) Optimización geométrica y cálculo de frecuencias vibracionales

En reacciones con moléculas orgánicas el radical •OH se comporta como electrófilo, y por lo tanto, se adiciona fácilmente a enlaces insaturados. En la reacción del DCF con el radical •OH, este radical puede adherirse a cualquiera de los átomos de carbono de los anillos aromáticos, generando productos hidroxilados, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.

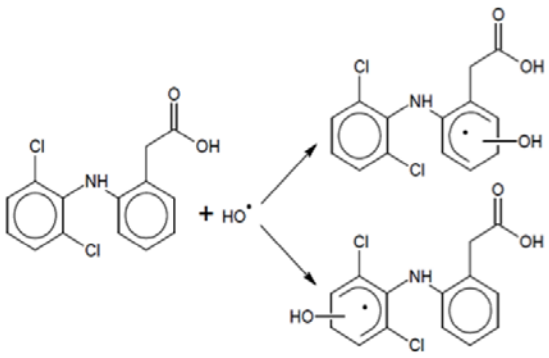
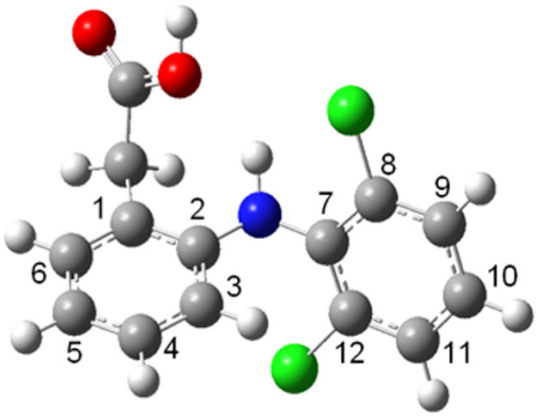


Figura 2. Representación esquemática de los posibles mecanismos de reacción en la reacción DCF + •OH.

En este trabajo, se estudiaron todas las posibles trayectorias de reacción independientes. Se identificaron las estructuras de equilibrio de los reactivos, estados de transición, y productos, para cada una de las trayectorias de reacción, en fase gas y en medio acuoso. Se llevaron a cabo cálculos de análisis vibracional para la caracterización de las estructuras como mínimos locales, con todas las frecuencias vibracionales positivas, o como puntos de ensilladura, con una única frecuencia imaginaria (negativa). La estructura molecular optimizada del DCF, en medio acuoso, se muestra en la figura 3, indicando los sitios reactivos.



Fgura 3. Estructura optimizada de la molécula de diclofenaco, a pH > 4.

En la figura 4, se muestran las estructuras optimizadas de los aductos hidroxilados formados en la reacción de DCF + •OH, en medio acuoso.

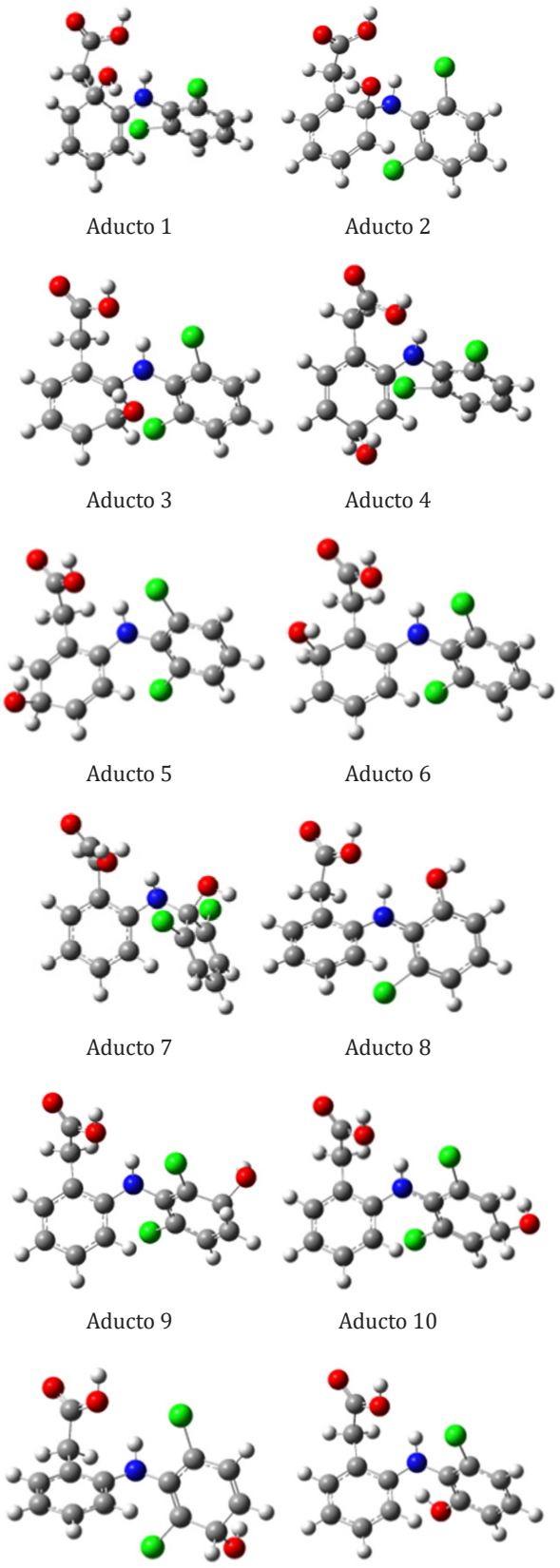


Figura 4. Estructuras optimizadas de los aductos hidroxilados formados en la reacción de DCF + •OH, en medio acuoso.

b) Cálculo de las energías relativas de reacción

Las energías relativas de reacción, calculadas con respecto a la suma de los reactivos separados a 0 K, se reportan en las tablas 2 y 3, para todas las posibles trayectorias de reacción, en fase gas y en solución acuosa, respectivamente. En estas tablas, $\Delta E^{\neq}$ y $\Delta G^{\neq}$ son las barreras de activación, en términos de la energía electrónica y energía libre de Gibbs. ΔE y ΔG son las energías de reacción, en términos de la energía electrónica y la energía libre de Gibbs, respectivamente.

Tabla 2. Energías relativas (en kcal mol^{-1}) en la reacción de diclofenaco con radicales •OH, calculadas a nivel M062X/6-311++G(d,p) en fase gas.

Trayectoria de reacción	$\Delta E^{\neq}$	ΔE	$\Delta G^{\neq}$	ΔG
C1	-1.57	-19.63	8.34	-10.27
C2	0.22	-17.66	9.89	-8.18
C3	-1.55	-19.96	7.81	-10.68
C4	2.51	-16.47	11.14	-7.49
C5	0.50	-18.43	9.00	-9.50
C6	0.31	-17.40	9.59	-8.37
C7	1.54	-19.75	10.07	-10.24
C8	1.80	-31.94	10.41	-22.82
C9	1.78	-18.39	10.53	-9.43
C10	1.33	-19.17	9.98	-10.30
C11	2.59	-17.39	11.50	-8.61
C12	3.28	-29.87	12.67	-21.37

Tabla 3. Energías relativas (en kcal mol^{-1}) en la reacción de diclofenaco con radicales •OH, calculadas a nivel M062X/6-311++G(d,p) en medio acuoso.

Trayectoria de reacción	$\Delta E^{\neq}$	ΔE	$\Delta G^{\neq}$	ΔG
C1	-2.15	-16.87	5.64	-9.87
C2	0.25	-14.75	8.21	-7.33
C3	-2.72	-18.02	4.71	-10.92
C4	1.54	-15.13	7.94	-8.76
C5	-1.93	-17.24	3.85	-10.56
C6	0.13	-16.30	6.91	-9.49
C7	0.39	-20.29	7.11	-12.35
C8	1.70	-41.25	8.29	-35.10
C9	1.41	-17.53	8.08	-11.17
C10	0.67	-17.46	6.72	-10.59
C11	1.94	-16.75	8.48	-10.76
C12	2.61	-38.51	9.38	-32.13

Se observa que todas las trayectorias de reacción son exotérmicas (ΔH < 0) y exergónicas (ΔG < 0), y por lo tanto son irreversibles, tanto en fase gas como en medio acuoso. En fase gas, las trayectorias de reacción correspondientes a la adición del radical •OH a los carbonos C8 y C12 presentan las energías de reacción más bajas, lo que significa que estas trayectorias son las más favorecidas del punto de vista termodinámico. Sin embargo, la trayectoria de reacción correspondiente a la adición del radical •OH al carbono C3 presenta la barrera de activación más baja en términos de la energía libre de Gibbs (7.81 kcal/mol), y por lo tanto esta es la trayectoria favorecida del punto de vista cinético. En solución acuosa, las trayectorias de reacción favorecidas del punto de vista termodinámico son las mismas que en fase gas (la adición del radical •OH a los carbonos C8 y C12). Sin embargo, en agua, la trayectoria de reacción favorecida del punto de vista cinético es la adición del radical OH al carbono C5, que presenta la barrera de activación más baja, en términos de la energía libre de Gibbs (3.85 kcal/mol).

Estos resultados demuestran que la degradación del DCF en fase gas y en medio acuoso por acción de radicales •OH sigue distintos mecanismos. Así, mientras en fase gas la adición del radical al carbono C3 conduce a la formación del intermediario hidroxilado más abundante, en medio acuoso, la adición del radical OH al carbono C5 es la reacción más rápida. Las trayectorias de reacción correspondientes a la adición del radical OH a los carbonos C8 y C12 con el subsecuente desplazamiento de átomos de cloro, son caminos de reacción con barreras relativamente altas, y se espera que no contribuyan significativamente en la formación de intermediarios.

c) Cálculo de las espectros UV-Vis teóricos

Los espectros UV-Vis teóricos para el diclofenaco sodico y los intermediarios más importantes (los productos hidroxilado P3 y P5), en solución acuosa, se muestran en la figura 5.

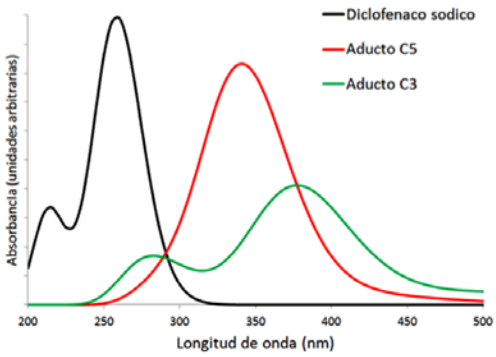


Figura 5. Espectro UV-Vis teórico del diclofenaco (DFC) y sus principales intermediarios hidroxilados en el primer paso de degradación, en agua.

Conclusiones

Los resultados teóricos demuestran que, en solución acuosa, la trayectoria de reacción correspondiente a la adición del radical •OH al átomo de carbono en posición *para* con respecto al grupo >NH (C5) es la reacción más rápida en la degradación del diclofenaco. La adición del radical •OH a los carbonos C8 y C12 con el subsecuente desplazamiento de átomos de cloro, son caminos de reacción con barreras relativamente altas, y se espera que no contribuyen significativamente en la formación de intermediarios.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto CB2011/169786, así como al Laboratorio de Supercómputo y Visualización en Paralelo de la UAM-Iztapalapa.

Referencias

Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. (2003) Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319.

Benson S. W. (1982). The Foundations of Chemical Kinetics, *Krieger*, FL.

(Gaussian 09). Frisch M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J. R.; Montgomery Jr J.A., Vreven T.; Kudin K.N.; Burant, J.C.; Millam J.M.; Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M, Li X., Knox J.E., Hratchian H. P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J, Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas, O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B,; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox S.D.J.; Keith, T.; Al-Laham M.A., Peng C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill P. M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C. and. Pople J. A. (2009) Gaussian 09, Revision D.01.

Hong-guang G., Nai-yun G., Lei L., Xuan-xiong J, Zhe C. (2011). Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors, J. Cent. South Univ. Technol. 18: 1068−1073.

Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdell C.S., Ternes T., Siegrist H. (2005) Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research,* 39, 3139.

Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. (2009). Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. J. *Phys. Chem*. B, 113: 6378.

Minghui W., Jing D., Junjie L., Ying L., Jinze L., Heng X. (2016). Simultaneous biological-photocatalytic treatment with strain CDS-8 and TiO2 for chlorothalonil removal from liquid and soil. J. *Hazard. Mat*. 320: 612–619

Okuno Y. (1997). Chem. Eur. J., 3: 210.

Pérez M., Navarro H. y Miranda E. (2013). Residuos de plaguicidas en hortalizas: problemática y riesgo en México. Rev. Int. Contam. Ambie. 29 (:45-64.

Quinn B., Gagné F., Blaise C. (2008). An investigation inito the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, Hydra attenuate. *Science of the Total Environment*, 389, 306.

Shane S. Que H., Hanaa Z. (2010). Permeation of chlorothalonil through nitrile gloves: Collection solvent effects in the closed-loop permeation method. J. *Hazard. Mat*. 179: 57–62

Stratmann R.E., Scuseria G.E., Frisch M.J. (1998). An efficient implementation of time-dependent density-functional theory for the calculation of excitation energies of large molecules. J. *Chem. Phys.* 109, 8218.

Stumpf M.; Ternes T.A.; Haberer K.; Seel P.; Baumann W. (1996). Determination of drugs in sewage treatment plants and river water. *Vom Wasser*, 86: 291-303

Ternes T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res,* 32(11): 3245-3260

Ternes T. A., Meisenheimer M., Mcdowell D., Sacher F., Brauch H-J., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei-Seibert N. (2002). Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 36, 3855.

Torres R. A., Abdelmalek F., Combet E. Petrier C, Pulgarin C.A. (2007). A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol. A degradation in deionised and natural waters. J. *Hazard. Mat.*146: 546–551.

Yongqiang T., Qinghua H., Taozhong S., Laijia J., Rimao H., Xiangwei W. (2014). Promoting Photosensitized Reductive Dechlorination of Chlorothalonil Using Epigallocatechin Gallate in Water. J. Agric. *Food Chem*. 62: 12090−12095.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Diseño de un sistema de captación y tratamiento de agua pluvial para su utilización en la etapa de cocción en la nixtamalización

González Castil Alejandra[1*], Vázquez Lozano Patricia[2], Contreras Contreras Ricardo[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura-Unidad Zacatenco. Av. Miguel Bernard s/n. Edificio de Posgrado e Investigación. Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Delegación, Gustavo A. Madero. Ciudad de México, C.P. 07738.
[2]Instituto Politécnico Nacional. UPIBI. Av. Acueducto de Guadalupe, s/n. Delegación, Gustavo A. Madero. Barrio, La Laguna. Ticoman. Ciudad de México. C.P. 07340.

*Autor para correspondencia: alexacastil@hotmail.com

Recibido:
27/mayo/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Nixtamalización, dureza, captación, agua pluvial

Keywords
Nixtamalization, hardness, uptake, rainwater

RESUMEN

La escasez de agua se presenta cuando la demanda excede al abastecimiento, influye el crecimiento de la población o aquellas prácticas que demandan cantidades excesivas de agua.

Diseñar un sistema de captación y tratamiento de agua pluvial para el proceso de cocción en la nixtamalización. La superficie del sistema de captación es 250.13 m2.

Los parámetros analizados; temperatura, pH, conductividad, solidos sedimentables, solidos disueltos totales, dureza, escherichia coli. Las etapas para el tratamiento del agua pluvial que será utilizada en el cocimiento del maíz. El estudio estadístico de los últimos 10 años de precipitación pluvial anual, se estima que con el sistema de captación se podrá abastecer al 78.6%. La baja dureza del agua nos evitara un desgaste mayor en la caldera. El uso de agua pluvial, nos permite no abatir el acuífero.

ABSTRACT

Water scarcity occurs when demand exceeds supply, it influences population growth or practices that demand excessive amounts of water. Design a system for collecting and treating rainwater for the cooking process in the nixtamalization. The surface of the catchment system is 250.13 m2. The analyzed parameters; Temperature, pH, conductivity, sedimented solids, total dissolved solids, hardness, escherichia coli. The stages for the treatment of rainwater that will be used in the cooking of maize. The statistical study of the last 10 years of annual rainfall, it is estimated that the catchment system can be supplied to 78.6%. The low hardness of the water will prevent us from further wear on the boiler. The use of rainwater, allows us not to lower the aquifer.

Introducción

Diseño de un sistema de captación y tratamiento de agua pluvial para el abastecimiento en la etapa de cocción de la nixtamalización.

La baja disponibilidad del agua nos hace reflexionar sobre su importancia y tomar acciones para cuidarla, considerando que debe existir un equilibrio entre lo social, económico y medio ambiente.

Teniendo en cuanta que en México uno de los principales alimentos es la tortilla, siendo el consumo diario de tortilla/persona en zonas rurales es 217.9 gramos (8 tortillas) y en zonas urbanas es 155.4 gramos (6 tortillas). El consumo de tortilla en el país en 2010 se calculó en 6.9 millones de toneladas (CONEVAL, 2012).

Para abastecer la demanda de tortillas se lleva a cabo el proceso tradicional de nixtamalización, este tiene un alto consumo de agua para la cocción y lavado del maíz, por lo cual es necesario considerar opciones alternativas para cubrir la demanda de agua.

Una alternativa es la captación de agua pluvial valioso recurso que se debe de aprovechar para este tipo de procesos, en el Estado de Hidalgo se tiene una precipitación anual de 759.3mm, entre los meses de mayo y octubre se tiene la mayor precipitación considerándose esta la temporada de lluvia.

Los Sistemas de Captación y Aprovechamiento del Agua pluvial representan una solución para abastecer en cantidad y calidad la carencia de este vital líquido

Objetivo, se propone un sistema: de captación, conducción, tratamiento y almacenamiento de agua pluvial para su uso en la cocción del nixtamal.

Metodología

Localización del sitio de estudio

El sitio de estudio, el molino de nombre “la Granja” se localiza en el municipio de Epazoyucan, en el estado de Hidalgo. Con una altitud de 2400 a 2800 metros sobre el nivel del mar. Colinda al Norte con Mineral del Monte y Omitlán de Juárez, al Sur con Zempoala; al Este con Singuilucan y al Oeste con Mineral de la Reforma (INEGI 2010). Epazoyucan es localizado en la parte central del Estado de Hidalgo a 21 kilómetros de distancia de la ciudad Pachuca.

Nixtamalización

El maíz es una planta gramínea, género que se caracteriza por producir un fruto cubierto, es de alta productividad, pertenece a la clase de las angiospermas; una semilla puede producir de 600 a 1000 granos, mientras que otros cereales como el trigo solo producen de 50 a 100 granos. El grano llamado botánicamente cariópside, es monocotiledóneo; y se subdivide en tres partes fundamentales: pericarpio, endospermo y germen (Serna y Saldivar, 1996).

La Nixtamalización produce cambios que mejoran la calidad nutricional del maíz. De acuerdo a la NOM-147-SSA1-1996, se denomina Maíz nixtamalizado o nixtamal, al maíz sano y limpio que ha sido sometido a cocción parcial con agua en presencia de hidróxido de calcio (cal).

En el proceso de nixtamalización (Figura 1), realizado tradicionalmente en México el maíz se hierve con agua en una proporción de 1:3 (peso/volumen) al cual se le añade 1% de cal, con lo que se alcanza un pH de 11 a 13, el tiempo de cocción, fluctúa entre 20 y 40 minutos. Después del periodo de ebullición, se corta el suministro de calor y se deja reposar de 10 a 14 horas, lapso en el cual se alcanza la temperatura ambiente. El agua de cocción llamada nejayote, se elimina y se procede posteriormente al lavado del nixtamal, eliminando el exceso de cal, posteriormente se muele en un molino de piedras, para elaborar la masa de la cual se hacen las tortillas (Trejo et al., 1982).

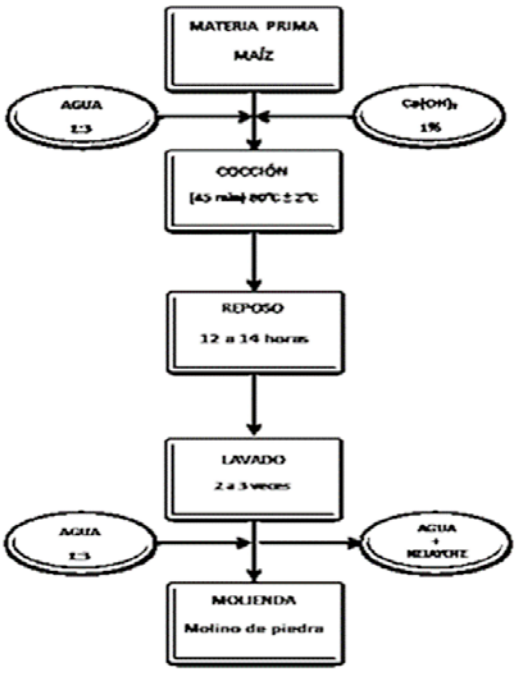


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de la nixtamalización.

La capacidad de la caldera es de 600 Litros de agua con los cuales se procesan 200kg de maíz diarios en la etapa de cocción a una temperatura de trabajo de 95 °C. Se tiene un consumo de agua de 172.8m^3/ año para esta etapa.

El tratamiento del agua de una caldera de agua caliente es fundamental para evitar problemas de corrosión e incrustaciones y así tener una larga vida útil libre de problemas operacionales, reparaciones de importancia y accidentes.

Precipitación pluvial

Las características de la precipitación son frecuencia, duración e intensidad. La frecuencia de las lluvias es la periodicidad media estadística en años en que pueden presentarse eventos de características similares en intensidad.

La duración y la intensidad son importantes porque la escorrentía ocurre sólo después de exceder un cierto límite: o la intensidad de un chubasco excede la tasa de infiltración, o la intensidad y la duración de un chubasco exceden la capacidad de almacenaje de agua del suelo. La intensidad de la lluvia se define como la relación entre la cantidad total de lluvia (lámina de agua) que cae durante un período dado y la duración del período, y se expresa en lámina de agua por unidad de tiempo, generalmente como mm por hora (mm/h) (FAO, 2000).

Precipitación es el agua que se cae en forma de lluvia, puede tomar los siguientes caminos:

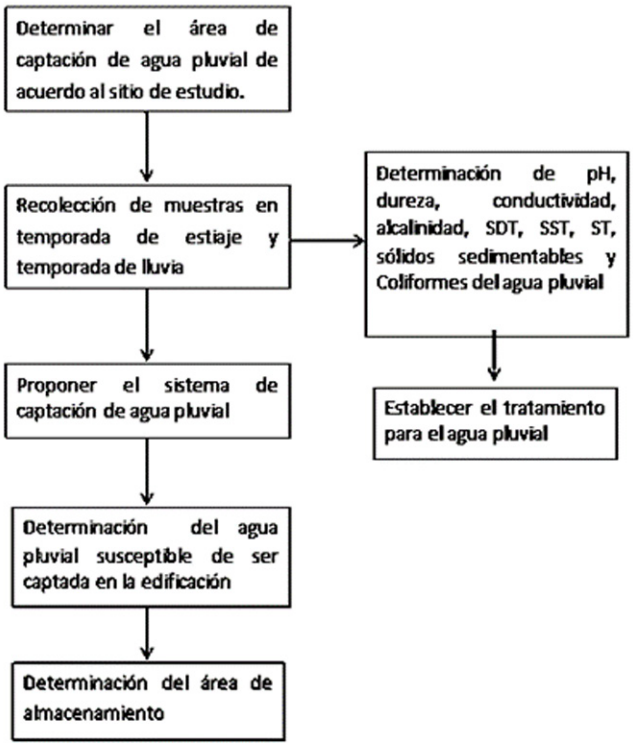
Quedar depositada en la superficie vegetal. Esto ocurre en caso de lluvias muy cortas y/o de bajo volumen de precipitación y en situaciones en que la vegetación es muy densa. El agua se evapora desde la superficie vegetal y retorna a la atmósfera, sin haber llegado al suelo.

Alcanzar la superficie del suelo e infiltrarse. El suelo es un medio poroso y, por lo tanto, permeable, que presenta diferentes velocidades de infiltración del agua en el perfil.

Alcanzar la superficie del suelo y escurrir. Cuando la intensidad de la precipitación supera la velocidad de infiltración del suelo se produce la escorrentía superficial. La escorrentía puede causar erosión y es negativa porque, además de representar un volumen de agua no aprovechado, causa daños en el área y aguas abajo (crecidas, sedimentación, contaminación) (FAO, 2013).

Metodología

En la figura 2 se presenta el procedimiento.



La figura 2. muestra la metodología general de trabajo.

Determinación del área de captación de agua pluvial de acuerdo al sitio de estudio.

El área de estudio está distribuida en 5 secciones (Tabla 1), teniéndose un área total de captación de 250.13 m^2.

Tabla 1. Secciones de estudio.

Sección	Dimensiones	Área
1	6.6 X 9.1 m	60.06 m^2
2	7.3 X 10.5 m	76.65 m^2
3	4.5 X 5.45 m	24.5 m^2
4	10.2 X 4.6 m	46.92 m^2
5	17.5 X 2.4 m	42.00 m^2

Recolección de muestras en inicio de temporada de estiaje y temporada de lluvia

Determinación de los siguientes parámetros para la calidad del agua de acuerdo a la normatividad vigente (Tabla 2).

Tabla 2. Parámetros y normatividad.

	NORMATIVIDAD
pH	NMX-AA-008-SCFI-2000
Conductividad	NMX-AA-093-SCFI-2000
Durezatota	NMX-AA-072-SCFI-2001
Sólidos suspendidos totales (SST)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos totales volátiles (SVT)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos totales(ST)	NMX-AA-034-SCFI-2001
Sólidos sedimentables	NMX-AA-004-SCFI-2013
Coliformes fecales	PROY-NMX-AA-042-SCFI-2005

Determinación del agua pluvial susceptible de ser captada en la edificación (NMX-AA-164-SCFI-2013).

Resultados y discusión

Temporada de inicio de lluvia

Muestra 1.- Tomada durante los primeros 15 minutos de lluvia Muestra 2.- Tomada a los 20 minutos de empezada la lluvia (Tabla 3).

Tabla 3. Sólidos sedimentables en agua de lluvia.

Muestra	SOLIDOS SEDIMENTABLES ml/L
1	8
2	2.8

Conductividad, pH, temperatura, Sólidos disueltos totales y dureza.

Muestra A.- Tomada en la sección 1, Muestra B.- Tomada en la sección 2 y Muestra C.- Tomada en la sección 4. Todas las muestras se tomaron a los 20 minutos de empezar a llover (Tablas 4 y 5).

Tabla 4. Parámetros de agua de lluvia.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (µS/cm)	SDT (mg/L)	Dureza (ppm de $CaCO_3$)
A	19	7.3	210	100	85.8
B	19	7.5	90	40	42.9
C	19	7.2	120	50	57.2
Promedio	19	7.3	140	63.3	61.9

Tabla 5. Concentración de Coliformes en agua de lluvia.

	No. De tubos con reacciones positivas			
Muestra	3 Tuubos con 10 ml	3 Tubos con 1ml	3 Tubos con 0.1ml	Índice del NMP por 100ml
A	3	3	3	>=2400
B	3	3	3	>=2400
C	3	3	3	>=2400

Se utilizó EC MUG Medium para la identificación selectiva de *Escherichia coli* en agua por fluorescencia.

Procedimiento

Incubar los tubos de ensayo durante 24-48 horas a 44 °C ±1 °C

Después de la incubación, examinar lo tubos de ensayo para ver crecimiento (turbiedad), producción de gas y fluorescencia utilizando una lámpara de luz ultravioleta de 366 nm de onda.

Tabla 6. Comportamiento de cepas.

Microorganismos	Resultado
Escherichia coli ATCC® 25922	Crecimiento turbio, formación de gas y fluorescencia
Bacillus subtilis ATCC® 6633	No crecimiento Fluorescencia negativa

Tabla 7. Positivos a *Escherichia coli* en agua de lluvia captada en tres superficies.

	No. De tubos con reacciones positivas			
Muestra	3 Tubos con 10ml	3 Tubos con 1ml	3 Tubos con 0.1ml	Positivos a
A	3	3	3	*Escherichia coli*
B	3	3	3	*Escherichia coli*
C	3	3	3	*Escherichia coli*

Temporada de lluvia

Muestra 1.- Tomada durante los primeros 15 minutos de lluvia Muestra 2.- Tomada a los 20 minutos de empezada la lluvia

Tabla 8. Sólidos sedimentables en agua pluvial en temporada de lluvia.

Muestra	SOLIDOS SEDIMENTABLES ml/L
1	7
2	2.1

Conductividad, pH, temperatura y dureza.

Muestra A.- Tomada en la sección 1, Muestra B.- Tomada en la sección 2 y Muestra C.- Tomada en la sección 4. Todas las muestras se tomaron a los 20 minutos de empezar a llover.

Tabla9. Parámetros de agua de lluvia captada en tres superficies.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad (µS/cm)	Dureza (ppm de $CaCO_3$)
A	20.5	7.2	190	79.2
B	20.5	7.1	80	37.8
C	20.5	7.3	110	55.2
Promedio	20.5	7.2	126.67	57.4

Tabla 10. Tipos de sólidos en agua de pluvial en temporada de lluvia.

Muestra	ST	SVT	SST	SST	SDT	SDT
A	0.0997	0.0153	0.0113	0.0067	0.0883	0.093
B	0.018	0.011	0.004	0.003	0.014	0.015
C	0.054	0.025	0.009	0.004	0.045	0.05
Promedio (g/L)	0.0572	0.0171	0.0081	0.0045	0.0491	0.0526
Promedio (mg/L)	57.22	17.11	8.11	4.56	49.11	52.67

Tabla 11. Concentración de coliformes en agua pluvial en temporada de lluvia.

	No. De tubos con reacciones positivas			
Muestra	3 tubos con 10 mL	3 tubos con 1 mL	3 tubos con 0.1 mL	Índice del NMP por 100 mL
A	3	3	3	>=2400
B	3	3	3	>=2400
C	3	3	3	>=2400

Tabla 12. Positivos a Escherichiacoli en agua pluvial en temporada de lluvia.

	No. De tubos con reacciones positivas			
Muestra	3 tubos con 10 mL	3 tubos con 1 mL	3 tubos con 0.1mL	Positivos a
A		3	3	*Escherichia coli*
B		3	3	*Escherichia coli*
C		3	3	*Escherichia coli*

Secuencia de operaciones para el tratamiento de agua pluvial **propuesta:**

- Sedimentador
- Filtración
- Desinfección
- Tratamiento térmico

La NORMA Oficial Mexicana NOM-187-SSA1/SCFI-2002, Productos y servicios. Masa, tortillas, tostadas y harinas preparadas para su elaboración y establecimientos donde se procesan. Especificaciones sanitarias. Información comercial. Métodos de prueba. Los productos objeto de esta Norma se clasifican en:

Masa
Tortillas o tortillas integrales
Tostadas o tostadas integrales
Harinas preparadas para elaborar masa, tortillas o tortillas integrales, tostadas o tostadas integrales

Establece que el agua utilizada para la elaboración de estos productos debe ser potable o cumplir según el caso, con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994.

Tabla 13. Precipitación histórica Primer semestre (2004 -2014). Fuente: CONAGUA.

Año	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun
2004	7.2	3.6	35	49.9	59.7	159.9
2005	15.6	14.5	11.3	9.3	44.4	58.4
2006	12.3	2.5	21.4	26.6	79	29.3
2007	9.4	48.8	20.1	33.5	44.8	94.1
2008	13.3	5.5	15.9	41.6	52.6	120.5
2009	21	19.7	8.6	5.3	74.6	79.7
2010	61.7	85.1	5.3	59	32.7	48.8
2011	13.5	4.5	6.4	36.6	11.1	245.7
2012	12.1	49.6	22.9	23.2	28.6	87.7
2013	7.7	8.5	8.7	9.8	53.2	100
2014	9.6	4.6	19.9	24	77.7	151
Promedio	16.67	22.45	15.95	28.98	50.76	106.83

Tabla 14. Precipitación histórica Segundo semestre (2004 -2014) y Promedio anual en mm Fuente: CONAGUA.

Año	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Anual
2004	78.3	96.6	55.1	72.5	8	3.7	629.4
2005	102.9	137.8	72.6	210	12.7	5.8	694.9
2006	80.6	137.8	169	79.6	37.6	19.4	695.1
2007	127.5	241.1	137.7	94.4	30.3	9.5	891.2
2008	168.4	112.7	169.2	88.8	11.9	3.1	803.5
2009	46.8	97.3	247.3	145	18.4	26.4	790.4
2010	337.9	100.9	174.2	20.4	9.2	3.5	938.7
2011	199.8	58.7	72.9	19.6	32.2	4.1	705.1
2012	116.3	195.4	74	12.8	26.1	3.7	652.4
2013	100.5	116.7	218.9	79.4	66.7	26.8	796.8
2014	85.2	70.9	164.9	108	19.6	19.5	754.8
promedio	131.29	124.17	141.44	84.57	24.79	11.41	759.30

Con la información analizada respecto a precipitación en el estado de Hidalgo durante los once años comprendidos entre 2004 y 2014 se obtienen los siguientes datos:

Precipitación anual promedio (2004-2014): 759.30 mm

Precipitación en temporada de lluvia considerando los meses de mayo a octubre (2004-2014): 639.06 mm.

Determinación del agua pluvial susceptible de ser captada en la edificación (NMX-AA-164-SCFI-2013)

$$V_A = \left(\frac{p \times A \times k_e}{1000} \right) \quad (1)$$

Donde: V_A = volumen promedio de captación anual;

p = precipitación promedio anual;

A=área de la proyección horizontal de las instalaciones de captación; y

k_e = coeficiente de escurrimiento de acuerdo al material de las instalación de captación.

Volumen promedio de ser captado al año es de 161.435m^3 y durante la temporada de lluvias es 135.871m^3.

El volumen captado en temporada de lluvia corresponde a 84.15% del que es susceptible en todo el año.

Para el almacenamiento se tiene una cisterna de 5.78m X 3.30m X 2.60m con un volumen de almacenamiento de 49.6m^3.

Resultados y Discusión

La escasez de agua se presenta cuando la demanda excede al abastecimiento, influye el crecimiento poblacional o aquellas prácticas que demandan cantidades excesivas de agua. Por lo tanto, se propone un sistema de captación y tratamiento de agua pluvial para su uso en la cocción de la nixtamalización. La caracterización del agua pluvial contiene solidos totales, solidos suspendidos, solidos sedimentables, solidos volátiles totales, dureza, coliformes, *Escherichia coli*. En relación a la NOM-SSA1-1994, los coliformes y *Escherichia coli*, el tiempo de residencia del agua en la caldera es de 5 minutos a una temperatura de 97°C, se asegura la inocuidad del agua.

Para la eliminación de los sólidos el sistema propuesto constará de tres sedimentadores para partículas discretas con una profundidad de 0.50 m y dos pantallas dispuestas cada 0.70 m con lo cual se tendrán tres secciones de sedimentación en cada uno de ellos, con este diseño se podrán sedimentar partículas con diámetros superiores a 0.0305 mm. El sistema de filtros estará dispuesto, uno previo al almacenamiento a la cisterna y serán filtros de arena sílica, la entrada de estos será una tubería de PVC de 2" de diámetro, teniendo una compactación de medio filtrante de 0.5 m de altura y un fondo falso de 0.2 m, a la salida del filtro constará con una tubería de 2" de diámetro, un codo de 90° y una

válvula de compuerta la cual conduce el agua hacia la cisterna para su almacenamiento. En la parte superior del filtro se tendrá una tubería de salida de PVC de 2" de diámetro y una válvula de compuerta la cual solo se abrirá cuando se realice el retrolavado del filtro, el cual se realiza en sentido ascendente para expandir el medio filtrante la cantidad de agua utilizada en esta etapa será de 1 a 6% del caudal filtrado (Arboleda, 2000). A la salida y antes de la entrada a la caldera se proponen 3 filtros comerciales, el primero será un cartucho para sedimentos de 1 micra lo cual proporciona el pulimiento del agua, el segundo un cartucho de carbón activado para la eliminación de color y sabor indeseados y por último se tendrá un suavizador para la retención de calcio y magnesio. Con la precipitación histórica del sitio, se estima que durante la temporada de lluvia se abastecerá el consumo total del agua utilizada en la etapa de cocción, y al ser el agua pluvial un agua blanda, aumentará la vida útil de la caldera.

Conclusiones

Se adaptó el área de captación de agua.

La calidad de agua pluvial es la esperada de acuerdo al sitio de estudio, es una granja de uso mixto.

La dureza es baja, se considera un agua suave que al ser utilizada en la caldera se puede reducir el desgaste del equipo minimizar la corrosión e incrustación debido a las sales alcalinas.

Se propone un tren de tratamiento del agua pluvial para utilizarse en la cocción de la nixtamalización.

Como resultado de los datos estadísticos se determina que con el área de captación del sistema se pueden captar 135.871 m^3/año en temporada de lluvia y así abastecer el 78.6% del volumen de agua necesario para llevar acabo el cocimiento del maíz.

Referencias

Arboleda V. J. (2000) Teoría y práctica de la purificación del agua. Mc Graw Hill, 3er edición. Santa fe de Bogotá, Colombia.

CONEVAL, (2012) Consejo Nacional de Evaluación de la Política de Desarrollo Social. Construcción de las Líneas de Bienestar. Documento metodológico.

FAO, (2000). (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). Manual de captación y aprovechamiento del agua de lluvia, experiencias en América Latina. En colaboración con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe Santiago, Chile.

FAO, (2013). (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). Captación y almacenamiento de agua de lluvia, opciones técnicas para la agricultura familiar en América Latina y el Caribe, Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe Santiago, Chile

INEGI, (2010) Marco Geoestadístico municipal version 5.0

NMX-AA-004-SCFI-2000 Análisis de agua - determinación de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-004-1977)

NMX-AA-034-SCFI-2001 Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a las NMX-AA-020-1980 Y NMX-AA-034-1981)

NMX-AA-072-SCFI-2001 Análisis de agua - Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba (CANCELA A LA NMX-AA-072-1981)

NMX-AA-164-SCFI-2013. Edificación sustentable - criterios y requerimientos ambientales mínimos.

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Limites Permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

NOM-187-SSA1/SCFI-2002, Productos y servicios. Masa, tortillas, tostadas y harinas preparadas para su elaboración y establecimientos donde se procesan. Especificaciones sanitarias. Información comercial. Métodos de prueba.

PROY-NMX-AA-042-SCFI-2005 Calidad del agua.- determinación del numero más probable (nmp) de coliformes totales, coliformes fecales (termotolerantes) y escherichia coli presuntiva (cancelará a la NMX-AA-042-1987)

Serna- Saldivar S.O. (1996) Cap.2 Morfología y estructura en Química, almacenamiento e industrialización de los cereales. AGT Editor S.A. México D.F.

Trejo G.A. Feria M.A and Altamirano, W.C: (1982). The role of lime in the alkaline treatment of corn for tortilla preparation. In modification of proteins: Foods, nutritional and pharmacological aspects. Feeney R.E.& Whitaker, J.R. (Eds). Adv. Chem. Ser. No.198 American Chemical Society, Washington D.C

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Remoción de As(III) mediante adsorción por hidrotalcita calcinada Mg/Al

Hernández Moreno Edgar Josafat, Ángeles Beltrán Deyanira[1]*, Contreras Larios José Luis[2], Flores Valverde Erasmo[1], Valladares Rodríguez María Rita[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, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Hidrotalcitas, arsénico, adsorción

Keywords
Hydrotalcites, arsenic, adsorption

RESUMEN

Se sintetizó un material tipo hidrotalcita Mg/Al, utilizando el método de coprecipitación, el material fue caracterizado en su forma calcinada de óxidos mixtos por difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS). Se obtuvieron materiales con estructura ordenada y típica de los materiales tipo hidrotalcita, cuya forma calcinada fue empleada en experimentos de remoción de As(III) de agua contaminada a nivel laboratorio con concentraciones de 500µg/l y 1000µg/l. Los resultados demostraron una remoción de hasta 97.4%, con una capacidad de adsorción de hasta 1.5 mg de arsénico por gramo de hidrotalcita, lo que permite considerar a estos materiales en procesos de tratamiento de agua rica en arsénico tanto de fuentes naturales como industriales.

ABSTRACT

An hydrotalcite type material Mg/Al was synthesized using the co-precipitation method, the hydrotalcite and its calcined form of mixed oxides were characterized by X-ray difraction, Fourier transform infrared and Scanning electron microscopy. Materials with ordered structure and typical of hydrotalcites were obtained and applied in its calcinated form in As(III) removal tests from in-laboratory contaminated water with level concentrations of 500µg/l and 1000µg/l. The results showed a removal capacity up to 97.4%, with an uptake capacity up to 1.5 milligrams of arsenic per gram of hydrotalcite, which allows to consider these materials in high levels of arsenic water treatments processes from both natural and industrial sources.

Introducción

El arsénico es un agente tóxico y cancerígeno que representa un problema ambiental a nivel mundial, se encuentra entre las diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública (Organización Mundial de la Salud, 2016). La principal fuente de arsénico en el agua potable son las rocas ricas en arsénico, a través de las cuales se filtra el agua hacia el subsuelo, es por ello que el agua proveniente de mantos acuíferos reporta las mayores concentraciones de arsénico.

Cerca de un tercio del arsénico en la atmósfera terrestre es de origen natural. La actividad volcánica es la fuente natural más importante. La siguiente fuente más importante son los vapores con alto contenido de arsénico que se genera de las formas sólidas o líquidas de sales de arsénico a bajas temperaturas (Ng et al., 2001).

El arsénico inorgánico de origen geológico se encuentra en el agua del subsuelo utilizada como agua potable en varias partes del mundo, como Bangladesh, China, Nepal, India, Taiwán, Argentina y México. Por ejemplo, en la zona geotérmica de Los Humeros, en Puebla, México, se encuentran manantiales con concentraciones de As de hasta 73.6 mg/L (Birkle et al., 2010).

Los efectos en la salud atribuidos a la contaminación por arsénico en el agua de consumo humano son muy diversos de acuerdo con el tiempo de exposición, el estado de oxidación del arsénico y la concentración que se observe. Se ha reportado incremento en el riesgo de contraer cáncer pulmonar y lesiones en la piel asociadas al arsénico en la ingestión de agua potable con concentraciones de 50 µg de arsénico/litro. Una larga exposición a altas concentraciones de arsénico en el agua de consumo puede causar adelgazamiento de la piel y manchas cutáneas, así como cáncer en la piel, pulmones, vejiga o riñones (Armienta y Rodríguez, 1993).

Cerca de 200 000 personas en la parte norcentral de México fueron expuestas a concentraciones de >50 µg/L (410 µg/L en al menos una población) (Ostrosky-Wegman et al., 1991)

Se han estudiado distintos métodos para la remoción de arsénico del agua, como precipitación, coagulación, adsorción, ultrafiltración, ósmosis inversa y separación por membrana (Qiu y Zheng, 2007), de los cuales, el método de adsorción ha demostrado ser uno de los más efectivos. En estudios previos se ha investigado la remoción de arsénico en agua mediante adsorción en hierro mineral (Zhang et al., 2004), moscovita y mica de biotita (Chakraborty et al., 2007), zeolita modificada con alúmina (Qiu y Zheng, 2007) óxido de hierro/carbón activado (Oliveira et al., 2002) y escorias de óxido de hierro cargadas (Oliveira etal., 2002). Diversos estudios han examinado también la adsorción en minerales de tipo hidrotalcita (Gillman, 2006; Goh et al., 2008; Paikaray et al., 2013; Sánchez-Cantú et al., 2016; Türk et al., 2009), (Türk et al., 2009) reporta la reducción de la concentración de arseniato en 97.2% de una concentración inicial de 300 µg/L en un periodo de contacto de 180 min, utilizando hidrotalcita basada en hierro. (Sánchez-Cantú et al., 2016) reporta una remoción de 96% de As (V) de una concentración inicial de 1000 µg/L después de 120 min de contacto con hidrotalcita basada en aluminio.

Se han implementado diversos métodos de síntesis de materiales de tipo hidrotalcita, como son, síntesis asistida por ultrasonido (Li et al., 2013), síntesis asistida por microondas (Ayala et al., 2011) y coprecipitación (Türk et al., 2009), variando los reactivos empleados como fuente de metales M^{2+} y M^{3+}, además de la temperatura, pH y tiempo de envejecimiento.

Es importante observar que, aunque los materiales preparados por distintos métodos exhiben características fisicoquímicas similares entre sí, es menester evaluarlos para asegurar que pueden ser utilizados en aplicaciones específicas como la adsorción.

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis por coprecipitación del material de tipo hidrotalcita Mg/Al (HT-Mg/Al) en proporción molar2/1, para probar su efectividad como adsorbentes de As(III) en solución acuosa, proporcionando una alternativa eficiente y económica al arrojar datos que sean útiles para la determinación de los parámetros de la ingeniería básica del proceso de descontaminación a gran escala del agua proveniente del subsuelo y efluentes industriales.

Metodología

Síntesis de hidrotalcita

En un matraz erlenmeyer de 250 mL, se preparó una solución (S1) con 0.1 moles (~25.54 g) de $Mg(NO_3)2•6H_2O$, 0.05 moles (~18.76 g) de $Al(NO_3)_3•9H_2O$ y 45 ml de agua destilada y desionizada. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 300 ml, provisto de tapa roscada del mismo material, se preparó una solución (S2) con 0.35 moles (~14 g) de NaOH y 0.09 moles (~9.54 g) de Na_2CO_3 en 70 mL de agua destilada y desionizada.

La solución S2 se colocó en agitación y a ésta se le agregó la solución S1, gota a gota y a temperatura

ambiente, al término de la adición, se continuó con la agitación durante tres horas más, con el recipiente tapado. Posteriormente, el recipiente se colocó en baño maría a 60 °C y con agitación vigorosa durante 24 horas para su envejecimiento.

Al término del envejecimiento se obtuvo un gel blanco espeso, con pH=14. Se realizaron lavados con agua destilada y desionizada hasta reducir el pH a 9, se filtró el producto con ayuda de una bomba de vacío y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 horas.

El producto sólido seco fue triturado en un mortero de ágata para obtener un polvo fino que se introdujo de nuevo en la estufa un día más para terminar su secado, obteniendo 11.35 g de HT-Mg/Al.

Para la calcinación del material, se colocaron 5 g de HT-Mg/Al en un tubo de cuarzo dentro de una la mufla tubular Thermolyne, con flujo de gas nitrógeno grado cromatográfico y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 540 °C, esta temperatura se mantuvo constante durante 6 horas, transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento, manteniendo el flujo de nitrógeno mientras la temperatura disminuyó hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto calcinado (HTC-Mg/Al) se recolectó en un vial tapado para ser almacenado en un desecador con sílica gel para mantenerlo seco.

Experimentos de adsorción de As(III)

En matraces erlenmeyer de 50 mL se colocaron soluciones de As(III) y cantidades de HTC-Mg/Al de la siguiente manera: Se prepararon soluciones de As(III) por dilución en serie a partir de una solución de 1000 mg/L de As(III), utilizando ($NaAsO_2$) como fuente de As(III), para obtener concentraciones finales de 500 y 1000 µg(As)/L. Se utilizaron cantidades de 0.02, 0.05 y 0.07 g de HTC-Mg/Al. El volumen de las soluciones se fijó en 0.05 L y la temperatura se estabilizó a 20 °C y el pH=7 se mantuvo fijo. Se mantuvo agitación vigorosa durante todo el experimento. El tiempo de contacto se fijó en 180 min. Al finalizar el tiempo de contacto se realizó un filtrado al vacío con doble capa de filtros whatman para separar el sólido de la solución. La concentración remanente de arsénico en solución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales de síntesis

Caracterización por DRX

El material obtenido se caracterizó inicialmente por DRX en polvo para determinar su estructura cristalina. En el difractograma del material HT-Mg/Al (Figura 1), se observan las reflexiones finas y simétricas en ángulos de difracción bajos y reflexiones asimétricas amplias en ángulos mayores, que concuerdan con los perfiles característicos de los materiales laminares tipo HT. Se identificaron los planos basales y se obtuvieron sus distancias interplanares, los parámetros obtenidos del difractograma se describen en la tabla 1. Los picos coinciden con los materiales tipo hidrotalcita descritos (código de referencia 00-014-0191 ICDD).

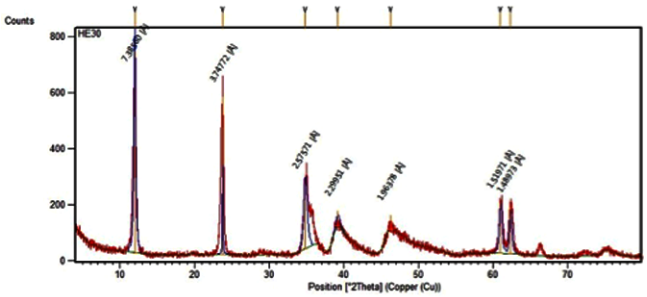


Figura 1. Difractograma del material HT-Mg/Al.

Tabla 1. Distancias interplanares del material HT-Mg/Al.

No	h	k	l	HT-Mg/Al	
				d [Å]	Pos [°2Th.]
1	0	0	3	7.39	11.98
2	0	0	6	3.75	23.74
3	0	0	9	2.56	34.83
4	0	1	5	2.30	39.18
5	0	1	8	1.96	46.23
9	1	1	0	1.52	60.97
10	1	1	3	1.49	62.33

El material HTC-Mg/Al, presenta un difractograma acorde con la literatura, pues corresponde a la estructura periclase del óxido de magnesio (00-045-0946 ICDD) con estructura cristalina cúbica (Figura 2).

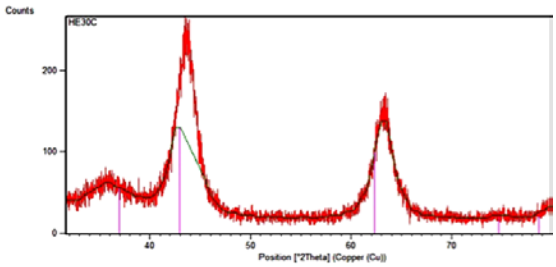


Figura 2. Difractograma del material HTC-Mg/Al empalmado con el patrón característico de la estructura 00-045-0946 ICDD.

Análisis por espectroscopía IR

En la figura 3 se presenta el espectro infrarrojo del material HT-Mg/Al. Las bandas principales en la hidrotalcita Mg/Al se observan alrededor de 3450 cm^{-1} representando el estiramiento de los grupos OH presentes en los hidróxidos doble laminares. Los aniones interlaminares CO_3^{-2} son reemplazados por aniones hidroxilo, observándose una banda cerca de 1370 cm^{-1}. Entre 800-400 cm^{-1} se observan vibraciones de estiramiento y flexión de red tipo Mg-O-Al, estas últimas son las únicas que exhibe la hidrotalcita calcinada pues carece de grupos hidroxilos y carbonatos después del proceso de calcinación (Hernández-Moreno et al., 2015) (Figura 4).

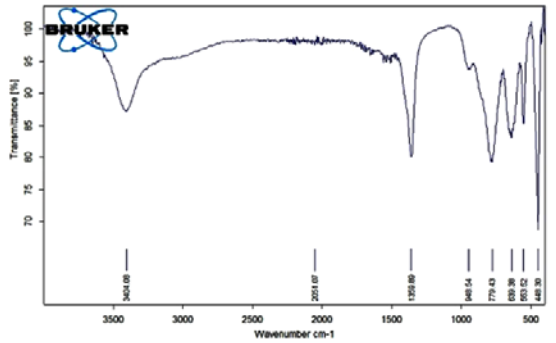


Figura 3. Espectro IR del material HT-Mg/Al.

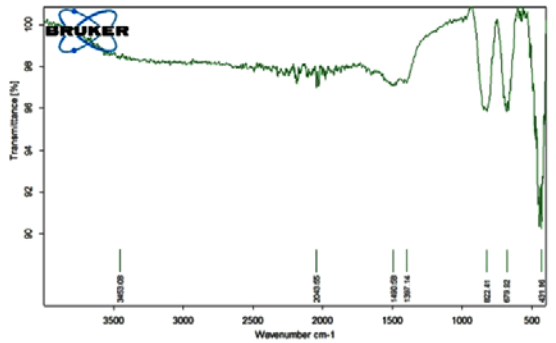


Figura 4. Espectro IR del material HTC-Mg/Al.

Análisis por SEM-EDS

Para conocer la morfología de los compuestos HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al, se observaron mediante MEB. Mediante el análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido, se realizó un análisis de la composición del material. Las figuras 5 y 6 corresponden a los espectros de emisión de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al respectivamente, donde se puede observar la presencia de los metales estructurales Al, Mg, además del carbono y el oxígeno presente en los carbonatos y moléculas de agua interlaminares. Se observa que después de la calcinación disminuye la cantidad de oxígeno perteneciente a las moléculas de agua removidas. La relación molar Mg/Al en la muestra de HT seca es de 2.24 y se conserva en la muestra calcinada, observándose una relación 2.23 (Tablas 2 y 3).

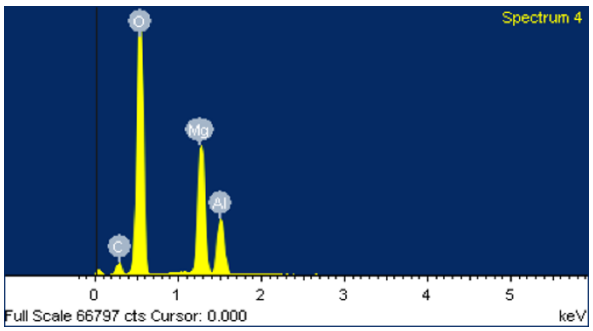


Figura 5. Espectro de emisión del material HT-Mg/Al.

Tabla 2. Porcentajes másicos y molares de los elementos presentes en el material HT-Mg/Al.

Elemento	%masa	%molar
C	6.58	9.66
O	61.91	68.24
Mg	21.07	15.28
Al	10.44	6.82
Totales	100.00	

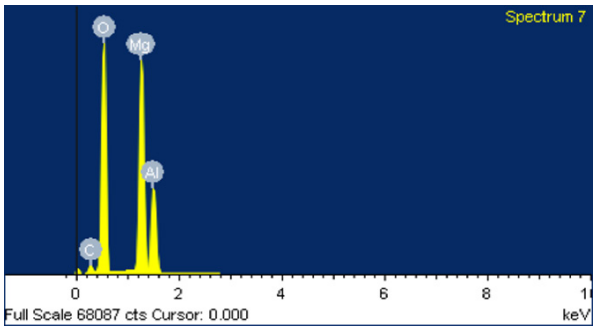


Figura 6. Espectro de emisión del material HTC-Mg/Al.

Tabla 3. Porcentajes másicos y molares de los elementos presentes en el material HTC-Mg/Al.

Elemento	%masa	%molar
C	5.05	7.86
O	50.45	59.01
Mg	29.69	22.86
Al	14.81	10.27
Totales	100.00	

Análisis por fisisorción de N_2

Se realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al, los resultados se muestran en la tabla 4. Se observa un aumento considerable de la superficie de la hidrotalcita calcinada, así como una notable disminución en el tamaño de los poros.

Tabla 4. Propiedades texturales de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

	Área BET [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]	Tamaño de poro [Å]
HT-Mg/Al	25.59	0.226	353.41
HTC-Mg/Al	211.09	0.862	163.43

En la figura 7 se puede observar que tanto la hidrotalcita seca como la calcinada, presentan isotermas del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ, con ciclos de histéresis tipo H2, asociados a condensación capilar producida en los mesoporos de materiales en forma de láminas o placas, en donde los poros se caracterizan por tener un poro grande, pero con una pequeña abertura. Cuando se calcinan, la forma de las isotermas se modifica ligeramente haciéndose un poco más alargadas, lo cual está asociado con la transformación estructural del material al ser calcinado. El lazo de histéresis de la hidrotalcita seca es más ancho debido a una distribución de tamaño de poros menos homogénea que los de la calcinada.

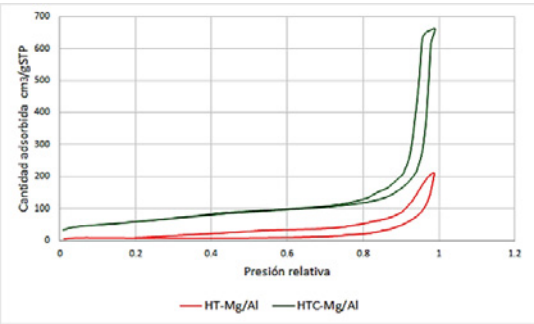


Figura 7. Comparación entre las isotermas de fisisorción de nitrógeno de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

Adsorción de As(III) por HTC-Mg/Al

En la tabla 5 se muestran los resultados de los experimentos llevados a cabo. Se puede observar que la cantidad de As removida incrementa con la cantidad de material aplicado a la solución. El porcentaje máximo de remoción se observa en el experimento realizado con 500 µg/l de As(III) y 0.07 g de HTC-Mg/Al con el 97.4% de adsorbato removido, lo cual supera incluso a los porcentajes reportados en la literatura citada.

Tabla 5. Resultados obtenidos de los experimentos de adsorción después de 180 min de contacto.

Adsorbente	Cantidad de adsorbente (g)	[As(III)] inicial (µg/l)	[As(III)] final (µg/l)	% de remoción
HTC-Mg/Al	0.02	500	373	25.40
	0.05	500	115	77.00
	0.07	500	13	97.40
	0.02	1000	403	59.70
	0.05	1000	263	73.70
	0.07	1000	70	93.00

En la tabla 6 se observa la cantidad efectiva de As(III) removida por el material de HTC-Mg/Al, dados los experimentos realizados con 50 ml de solución de As(III). Se puede apreciar que la capacidad de adsorción efectiva por el material es de hasta 1493 µg de As(III) por gramo de HTC-Mg/Al.

Tabla 6. Comparativo de las cantidades de As(III) adsorbidas en el material HTC-Mg/Al.

Cantidad de adsorbente (g)	As(III) inicial (µg As/50 ml)	As(III) final (µg As/50 ml)	As(III) removida (µg)	Cant. adsorbida (µg As/g HT)
0.02	25	18.65	6.35	318
0.05	25	5.75	19.25	385
0.07	25	0.65	24.35	348
0.02	50	20.15	29.85	1493
0.05	50	13.15	36.85	737
0.07	50	3.5	46.5	664

En los experimentos realizados con una concentración inicial de 500 µg/L se observa una capacidad de adsorción más o menos similar, oscilando entre los 318 y 385 µg/g, mientras que en los experimentos realizados con una concentración inicial de 1000 µg/L se aprecia que el material es capaz de remover una cantidad aún mayor de arsénico, llegando incluso a los 1493 µg/g.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos queda demostrado que el método de síntesis de hidrotalcitas empleado es bastante efectivo, al lograr obtener materiales con la estructura y composición específicas que se espera de este tipo de materiales, además de una superficie específica de dimensión aceptable para estos materiales, lo cual influye directamente en su potencial de aplicación como materiales adsorbentes. En el caso específico del arsénico, los resultados son muy alentadores al mostrar que estos materiales son excelentes candidatos para su aplicación a gran escala en la descontaminación de efluentes acuosos, tanto naturales como industriales, al ser materiales sencillos y económicos en su síntesis y que no generan residuos tóxicos. Es menester continuar con el estudio de estos materiales en sus distintas combinaciones de metales estructurales para lograr una solución real aplicable al desabasto de agua de calidad para la gran cantidad de comunidades alrededor del mundo que lo requieren.

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca de estudios de Maestría, al Laboratorio de Química de Materiales, al Laboratorio de Procesos Catalíticos y al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-Azcapotzalco

Referencias

Armienta M. A., Rodríguez C. R. (1993). Evaluación de la presencia de Arsénico en el valle de Zimapán Hidalgo. Ciudad de México.

Ayala A., Fetter G., Palomares E., Bosch P. (2011). CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation. *Materials Letters,* 65(11), 1663–1665. http://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.004

Birkle P., Bundschuh J., Sracek O. (2010). Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Research*, 44(19), 5605–5617. Obtenido de http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.046

Chakraborty S., Wolthers M., Chatterjee D., Charlet L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 392–401. Obtenido de http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.014

Gillman G. P. (2006). A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of The Total Environment* (Vol. 366).

Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42(6), 1343–1368. http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043.

Hernández-Moreno E. J., Ángeles-Beltrán D., Contreras-Larios J. L., Negrón-Silva G. E., González-Olvera R. (2015). Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química, 1,* 648–658. Recuperado_ http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista_tendencias_2015.pdf.

Li Y., Wang J., Li, Z., Liu Q., Liu J., Liu L., Yu J. (2013). Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption. *Chemical Engineering Journal,* 218: 295–302. http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051

Ng, J. (Jack), Gomez-Caminero, A., Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals., y International Program on Chemical Safety. (2001). Arsenic and arsenic compounds. World Health Organization.

Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., y Lago, R. M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon, 40(12), 2177–2183. http://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00076-3

Organización Mundial de la Salud. (2016). OMS | Diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública. Recuperado el 11 de julio de 2016, de_http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/es/

Ostrosky-Wegman, P., Gonsebatt, M. E., Montero, R., Vega, L., Barba, H., Espinosa, J., … Cebrián, M. (1991). Lymphocyte proliferation kinetics and genotoxic findings in a pilot study on individuals chronically exposed to arsenic in Mexico. Mutation Research/*Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 250(1), 477–482. http://doi.org/10.1016/0027-5107(91)90204-2

Paikaray, S., Hendry, M. J., y Essilfie-Dughan, J. (2013). Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemical Geology*, 345: 130–138. http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.015

Qiu, W., y Zheng, Y. (2007). Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 721–726. http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.038

Sánchez-Cantú M., Galicia-Aguilar J. A., Santamaría-Juárez D., Hernández-Moreno L. E. (2016). Evaluation of the mixed oxides produced from hydrotalcite-like compound's thermal treatment in arsenic uptake. *Applied Clay Science,* 121, 146–153. http://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.010

Türk T., Alp İ., Deveci H. (2009). Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT). Journal of Hazardous Materials, 171(1), 665–670. http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.052

Zhang W., Singh P., Paling E., Delides S. (2004). Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering*, 17(4), 517–524. http://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.020

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Determinación de las constantes cinéticas para la degradación de nitratos mediante un humedal sub-superficial de flujo horizontal con *P. australis* y *T. latifolia*

González González José Tenoch, Barceló Quintal Icela Dagmar*, Osornio Berthet Luis Jesús, Solis Correa Hugo Eduardo., García Martínez Magdalena, García Albortante Julisa

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
27/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/20|7

Palabras clave
Degradación de nitratos, cinéticas, humedal

Keywords
Nitrate degradation, kinetics, wetland.

RESUMEN

Se determinó la degradación de nitratos mediante un humedal sub-superficial de flujo horizontal con curvas peraltadas, con tres lechos porosos de tezontle, sembrado con *P. australis* y *T. latifolia*, localizado en la UAM-Azcapotzalco. Para obtener las constantes cinéticas se obtuvieron los tiempos de retención hidráulica y la concentración de nitratos en dos temporadas del año, estiaje y periodo posterior a lluvias. Se obtuvieron coeficientes de Manning y Darcy, porosidad aparente del sustrato, se modeló la velocidad de flujo; parámetros que se utilizaron para obtener los tiempos de retención hidráulicos por sitio. Se midieron: temperatura, pH, potencial redox, oxígeno disuelto. Se observaron tres regiones en el perfil de las curvas cinéticas: región uno con curvas convexas, no correspondientes a cinéticas típicas, la segunda líneas casi rectas, obteniéndose cinéticas de orden cero y en la tercera perfiles cóncavos típicos de cinéticas de orden uno. Se logró una buena capacidad de tratamiento.

ABSTRACT

Nitrate degradation was determined by a horizontal subsurface flow wetland with sloped curves and three porous beds of tezontle, planted with *P. australis* and *T. latifolia*, located at UAM-Azcapotzalco. To obtain the kinetic constants, the hydraulic retention times and the nitrate concentration were obtained in two seasons of the year, during the dry season and after the rainy season. Manning and Darcy coefficients were obtained, apparent porosity of the substrate, the flow rate was modeled; parameters that were used to obtain hydraulic retention times per site. They were measured: temperature, pH, redox potential, and dissolved oxygen. Three regions were observed in the profile of the kinetic curves: region one with convex curves, not corresponding to typical kinetics, in the second, almost straight lines were obtained and corresponding to zero order and the third was a concave profiles, typical kinetics of order one, a good treatment capacity was obtained.

Introducción

De acuerdo a las estadísticas de CONAGUA del 2015, en México solo existe el 50.2% de tratamiento para aguas residuales, la falta de mayor tratamiento es debido a presupuestos insuficientes, deficiencias de operación y mantenimiento en las plantas existentes, además la falta de personal capacitado. Tal es el caso particular de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR´s), que por falta de recursos económicos las vuelve operativamente ineficientes por el uso de energía eléctrica para su funcionamiento. El problema se duplica si se consideran los costos de tratamiento, estabilización y disposición de lodos, y los correspondientes al tratamiento avanzado para la remoción de nutrientes. Actualmente es ya bien conocido, que la contaminación es el principal agente promotor del desequilibrio ecológico y cabe mencionar que la calidad del agua es un factor determinante del bienestar humano, pues la insalubridad y la contaminación por fuentes naturales o antropogénicas, es causa de grandes problemas para su uso. Es urgente recurrir a tratamientos que permitan disminuir su contaminación y debido a los altos costos mediante las PTAR´s, es de gran importancia considerar nuevas tecnologías que permitan minimizar o eliminar los materiales contaminantes en los efluentes y que sean de bajo costo (Baena, 2005). Una alternativa son los humedales, que son medios con elevado grado de humedad y profusa vegetación, que les permite reunir ciertas características biológicas, físicas y químicas que les confieren un elevado potencial depurador. Este comportamiento interesó a los investigadores (Knight, 1990; Reed. 1993; Reed et. al., 1995; Cooper et. al., 1996; Kadlec y. Kadleck y Wallace, 2009); a diseñar humedales artificiales. Es importante definir el concepto de humedal, que, según el Convenio de Ramsar, (2007), son: "Extensiones de marismas, pantanos y turberas o superficies cubiertas de agua, sean éstas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda de seis metros". Según Lefeuvre et al., (2003) y García et. al., (2004a), los humedales son ecosistemas complejos que actúan como interfase entre los hábitats terrestres y los acuáticos. Estos sistemas no requieren de energía externa para funcionar, son estanques poco profundos, constituidos por canales o lagunas poco profundas de menos de un metro, plantados con vegetales de naturaleza hidrófita y en los cuales los procesos de descontaminación tienen lugar mediante las interacciones entre el agua, el sustrato sólido, los microorganismos, la vegetación y la fauna que pueda estar presente (Osornio-Berthet, et. al., 2016, Osornio-Berthet, et-al., 2015). En los humedales crecen vegetales y microorganismos adaptados a condiciones ambientales del medio; estos seres vivos, junto con los procesos físicos y químicos, son capaces de depurar el agua, eliminando grandes cantidades de materia orgánica (MO), sólidos, nitrógeno, fósforo, coliformes totales y, en algunos casos, productos químicos tóxicos (Paracuellos, 2003). A los humedales artificiales se le denominan también "construidos" y se clasifican en superficiales y sub-superficiales (Kadleck y Wallace, 2009; Kadlecy Knigth, 1995), donde estos últimos son el interés de este trabajo. Se construyen con una circulación del agua residual a tratar de forma subterránea a través de un medio granular (García et. al., 2003, García *et. al.,* 2004a) en contacto con las raíces y rizomas de las plantas. La profundidad de la lámina de agua normalmente es de 0.3 a 0.9 m. La biopelícula que crece adherida al medio granular, a las raíces y rizomas de las plantas juegan un papel fundamental en los procesos de descontaminación del agua. Un humedal artificial de flujo horizontal sub-superficial (SSFH), es un canal grande relleno con grava y arena donde se planta vegetación acuática. Al fluir horizontalmente las aguas residuales por el canal, el material filtra partículas y microorganismos y degrada la materia orgánica (MO), figura 1. El nivel de agua en un humedal artificial de flujo horizontal sub-superficial se mantiene entre 5 y 15 cm para asegurar el flujo superficial. El lecho debe ser ancho y poco profundo para que el flujo de agua sea maximizado. Se debe usar una ancha zona de entrada para distribuir uniformemente el flujo. Para evitar taponamientos y asegurar un tratamiento eficiente, es esencial un pretratamiento.

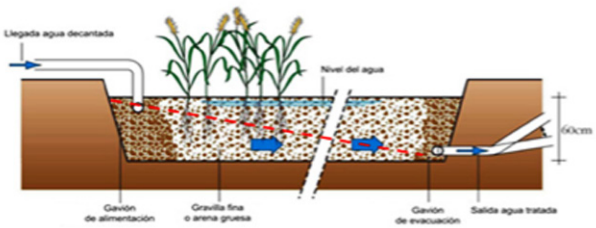


Figura 1. Esquema de un humedal artificial sub-superficial de flujo horizontal.

En la construcción de humedales artificiales es de vital importancia el uso de especies hidrófitas, plantas que regularmente habitan los cuerpos inundados y que tienen buenas respuestas al cambio de concentración de nutrientes, un bajo costo comercial y de mantenimiento. De estar disponibles las plantas locales y adaptadas a las condiciones del sitio, deben ser las preferidas (Lara, 1999). El mayor beneficio de éstas, es la transferencia de oxígeno a la zona de la raíz, su presencia física en el sistema permite el transporte del oxígeno de manera más profunda en el substrato, de lo que la difusión permitiría,

figura 2. También llegan a formar parte del substrato en forma de restos de vegetación que sirven como medio de sostén para la película microbiana fija que es la responsable de gran parte del tratamiento que ocurre.

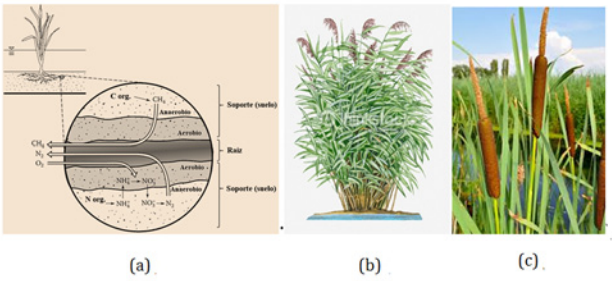


Figura 2. (a) Zona aerobia-anaerobia en el área radicular de una macrófita. (b) *Pragmites australis*. (c) *Typha latifolea.*

Las especies hidrófitas normalmente son buenas indicadoras de las condiciones del humedal, aunque no proporcionan datos instantáneos, si pueden dar información almacenada a lo largo del año, como: estrés hídrico, exceso de nutrientes y variaciones en la concentración de entrada de los nutrientes y contaminantes (Gottschall et. al., 2007). Las plantas que han dado un buen comportamiento para el tratamiento son: aneas (*Typha*), carrizos (*Phragmites*), juncos (*Juncus*), *Scirpus* y *Carex* (Paracuellos, 2003). Los diferentes substratos usados en los humedales artificiales incluyen: suelo, arena, grava, rocas porosas, y materiales orgánicos como la composta. La selección del material granular que tendrá la función de sustrato dentro de los humedales SSFH es crítica para el éxito del sistema, estos materiales porosos permiten la fijación de las películas bacterianas, ya que existen bacterias asociadas al sustrato, como el tezontle, y en mayor proporción a la rizósfera (Romero-Aguilar et. al., 2009). Algunas transformaciones microbianas son aeróbicas, es decir, requieren oxígeno libre, mientras otras son anaeróbicas, tienen lugar en ausencia de oxígeno libre. Muchas especies bacterianas son facultativas, es decir, son capaces de funcionar bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas en respuesta a los cambios en las condiciones medio ambientales. La piedra volcánica, como el tezontle (Osornio et. al., 2017) pueden ser usadas con buen éxito en la construcción de humedales SSFH. Sedimentos y restos de vegetación se acumulan en los humedales en funcionamiento, debido a la baja velocidad del agua y a la alta productividad típica de estos sistemas, que pasan a formar parte del substrato. La materia orgánica da lugar al intercambio de materia, y fijación de los microorganismos (bacterias, levaduras, hongos, y protozoarios). La biomasa microbiana consume gran parte del carbono orgánico y muchos nutrientes., y es una fuente de carbono y de energía para algunas de las más importantes reacciones biológicas en el humedal.

Este tipo de humedales se comportan como reactores y como sistemas casi anaerobios, con poco oxígeno, generando ambientes reductores y el poco oxigeno que les llega a través de las plantas es consumido por la MO y la reducción de los nitratos (NO_3^-). En resumen, el sustrato es el soporte para las plantas y un medio de fijación para los microorganismos en el sistema que funciona como conductor hidráulico (Faulkner y Richardson, 1989). Por su parte, los microorganismos son la parte fundamental del funcionamiento de los humedales, ya que de ellos depende la eficiencia en la remoción de los contaminantes, contribuyen a la degradación de la materia orgánica y a la transformación de compuestos nitrogenados y de fósforo contenidos en las aguas residuales, a compuestos más simples (Romero-Aguilar, et. al., 2009).

El objetivo de este trabajo consistió en la determinación de la cinética de degradación y la obtención de la constante (s) cinética (s) de nitratos de un humedal, construido y remodelado en la UAM-Azcapotzalco, donde este sistema funciona como un humedal sub-superficial de flujo horizontal, en el que se hace circular agua municipal para la degradación de nitratos y otros compuestos, en dicho humedal se realizaron medidas durante dos periodos, primavera (estiaje) y después de la época de lluvia (otoño) de 2016, considerando en los cálculos de las cinéticas los tiempos de retención hidráulicos.

Metodología

En la figura 3 se presenta el esquema de la metodología seguida en el presente trabajo.



Figura 3. Esquema de la metodología de trabajo.

El humedal artificial sub-superficial de flujo horizontal (SSFH) para el tratamiento de aguas residuales se encuentra ubicado en la UAM-Azcapotzalco y es alimentado por medio de bombeo con agua residual de una cisterna, que recibe las descargas provenientes de los baños del edificio de la biblioteca de la Universidad y de la planta de tratamiento de El Rosario del Municipio de Tlalnepantla, Estado de México cercana a la Universidad. , tiene 12.15m de largo y 8 m de ancho con tres canales, el sustrato consta de tres camas de diferente granulometría de piedra volcánica (tezontle) (5-10, 10-15 y 15-20 cm), sembrado con *Phragmites australis* (carrizo) y *Typha latifolia* (tule), figura 4a. Se -diseñó en el año 2009, donde se ensayó el tratamiento de agua residual

municipal, encontrándose errores de construcción (Galeana, 2010, López-Galván *et. al*, 2012), por lo que se rediseñó, corrigiendo errores hidráulicos en la entrada de cada canal, mediante formas curvas peraltadas con radios de 2.66 m, para evitar cortos circuitos y zonas muertas, considerando un peralte mínimo de 6%, con una pendiente de 1% (Osornio-Berthet, 2017, Osornio-Berthet *et. al*., 2017), ver las figuras 4b y 4c. La velocidad mínima del flujo es de 4.23 m/día, cuenta además con las conexiones hidráulicas necesarias, un sedimentador previo, un desarenador, con 12 vertederos triangulares para el influente y un gasto de diseño Q de 9.0 m^3/día.

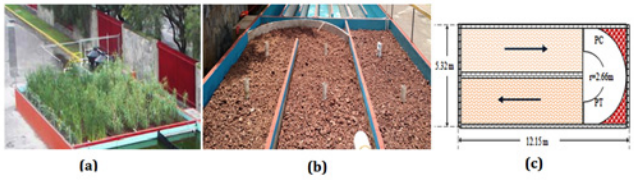
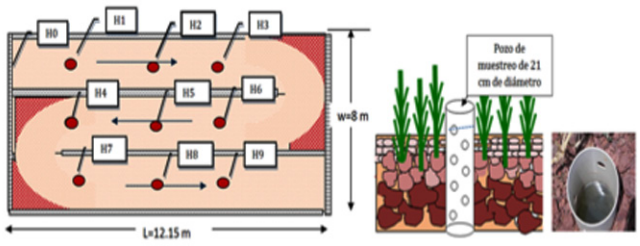


Figura 4., a) Humedal de Flujo sub-superficial b) Detalle de la curvatura en cambio de canal c) Vista real de la curva (Osornio-Berthet, 2017 y Osornio-Berthet *et. al*., 2017).

Los resultados que se presentan en este trabajo corresponden al año 2016, aunque se realizaron dos muestreos por mes, se seleccionaron un promedio de los mejores resultados de los muestreos (uno en febrero, dos en marzo y uno en primavera) que correspondieron al estiaje, y el correspondiente al periodo posterior a la lluvia (dos en octubre, uno en noviembre y uno en diciembre), reduciendo los resultados a un promedio de dos por temporada. Algunas medidas de campo y los muestreos se realizaron a través de pozos. En la **figura 5a** se presentan los sitios de muestreo (pozos de muestreo).



(a) (b)

Figura 5. (a). Sitios de muestreos (pozos) (b).Pozo de muestreo.

En la figura 5b se muestra un esquema de cada pozo, que consta de un tubo de material PVC de 21 cm de diámetro con orificios de 4cm que evitan que el sustrato (tezontle) entre, pero permiten el flujo de agua a través del tubo, de donde se puede obtener una muestra a cualquier profundidad del humedal.

Parámetros *in situ*

La temperatura y el oxígeno disuelto (OD) se monitorearon simultáneamente con un equipo (YSI 55 Dissolved Oxygen), mediante una sonda acoplada al equipo, la cual se introdujo directamente dentro de cada pozo de muestreo, a una profundidad aproximada de 25 cm, para llegar a las raíces de las plantas, correspondiente al segundo sustrato de tezontle. Se consideraron para el análisis de estos parámetros las normas NMX-AA-007-SCFI-2013 y NMX-AA-012-SCFI-2001 respectivamente. El pH fue medido con un equipo Orion Star A325, se procedió según la norma NMX-AA-008-SCFI-2011. Para el caso de las determinaciones del potencial de redox (ORP) se utilizó un equipo LabQuest-Vernier y su respectivo electrodo.

Parámetros *ex situ*

La recolección de muestras de agua en el humedal se realizó con un muestreador tipo Bailer. El análisis de nitratos se efectuó con un equipo Complete Water Quality Laboratory DREL/2400 de Hach, utilizando un reactivo NitraVer 5; para las lecturas se utilizó el programa 355 Nitrate, HR. Las muestras se obtuvieron en cada muestreo por triplicado y las lecturas en el equipo también fueron por triplicado. Todo el material utilizado fue estrictamente lavado y los equipos calibrados.

Metodología para la obtención de los parámetros de cálculo

Para el cálculo de la velocidad en el humedal SSFH de la UAM-A, se consideraron diversos principios hidráulicos: ecuaciones de Darcy, número de Manning y principio de continuidad. Mediante las ecuaciones de Darcy, se realizó el diseño del sistema, considerando el régimen de flujo en el medio poroso y usando como sustrato tezontle de las tres granulometrías indicadas (Osornio-Berthet *et. al*., 2017). Para el cálculo del número de Manning se consideró, la profundidad del agua, la pendiente de la superficie del agua, el gradiente hidráulico, el material del sustrato, así como la densidad de la vegetación (*Phragmites australis* y *Typha latifolia*). Finalmente mediante el principio de continuidad, se relacionaron ambos parámetros, incluyendo el caudal de operación que para este caso fue de 0.1 L/s. El siguiente paso consistió en realizar la modelación a través del Software IBER, el cual es un modelo bidimensional aplicable para lechos porosos poco profundos, esto con el objetivo de conocer la velocidad real en el sistema (Osornio-Berthet *et. al*. 2016). En la **figura 6** se indica el orden en el que se distribuyeron los lechos de sustrato de las diferentes granulometrías (tezontle).

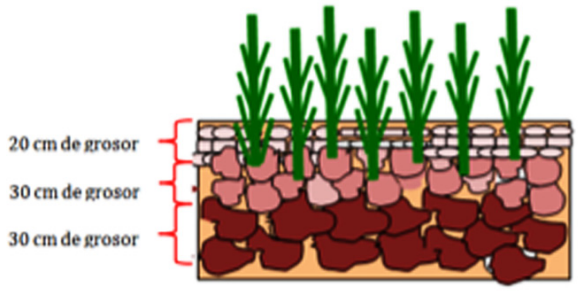


Figura 6. Vista en lateral de los lechos de tezontle.
Fuente:(Osornio-Berthet et. al, 2017)

Asimismo, a pesar que en el humedal SSFH se implementaron curvas peraltadas, con la finalidad de homogeneizar el flujo en la transición de canal a canal; existen diversos fenómenos aún presentes que afectan la velocidad del flujo. Por eso, fue necesario calcular la porosidad y la influencia que tienen las raíces de las especies hidrófitas para poder determinar la saturación del lecho.

Determinación de la porosidad

La porosidad de cada uno de los lechos del tezontle del humedal SSFH es un factor fundamental para la clasificación del flujo y de la velocidad. Para conocer el valor de la Porosidad aparente (Pa) o fracción de huecos, ecuación 1, fue necesario considerar: tamaño de partícula efectiva (5-10, 10-15 y 15-20 cm), peso seco de la muestra (W), peso húmedo de la muestra (S) y peso de la muestra sumergida en agua (i). Parámetros que fueron ensayados en un recipiente de vidrio de 6mm de grosor con un volumen de 4800 cm^3, en el cual se ensayaron los 3 diferentes tamaño de granos. Con la fórmula de la Pa, se obtuvo la porosidad en cada lecho (Osornio-Berthet, et. al., 2015).

$$Pa = \frac{s-w}{s-i} = 100$$ Ecuación 1

Donde:

Pa= Porosidad aparente en %
S= Peso del sustrato húmedo
W= Peso del sustrato seco
i=Pesos del sustrato sumergido en agua

Tasa de crecimiento para especies hidrófitas

Paralelamente, se estudió el crecimiento de las raíces de *P. australis* y *T. latifolia* con la finalidad de conocer las dimensiones de las raíces en el año 2016. Se reprodujeron las condiciones ambientales, y la disposición de los lechos, para observar el crecimiento de las especies, midiendo mes a mes y relacionando el tamaño de las plantas sembrada en columnas de acrílico con el promedio de las especies que se encuentran en el humedal SSFH. Con los resultados se elaboró una gráfica, para observar el crecimiento y compararlo con la altura total del lecho del humedal SSFH, la cual fue de 0.8 m. En la figura 7 se muestra la disposición de las especies hidrófitas en el humedal.

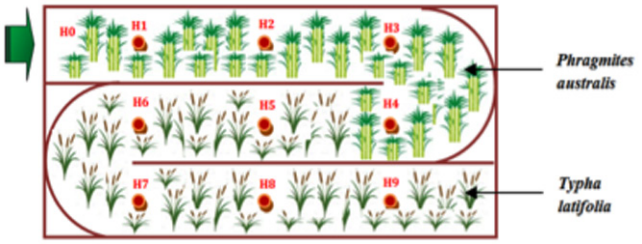


Figura 7. Distribución del *P. australis* y de la T. *latifolia* en el humedal

Determinación del factor de resistencia a y el coeficiente de Manning

Con la información de la porosidad de cada lecho y la densidad de la vegetación, puede obtenerse el factor de resistencia adimensional α, que implícitamente considera la obstrucción que tendrá el flujo y por lo tanto afecta la velocidad. En la tabla 1 se observa que para lechos relativamente pequeños, de 0.3m (columna central), se considera la densidad de la vegetación y se asigna un coeficiente α. El tirante total del humedal SSFH, se dividió en 3 lechos analizados aisladamente, donde el lecho superior y el de la parte media corresponden a la región radicular de las plantas (moderadamente densa), con una altura de lecho o profundidad (y) de 0.2 y 0.3 m respectivamente. El lecho inferior con altura de 0.3 m es considerado como un área de soporte, por lo cual la zona radicular en este espacio es mínima.

Tabla 1. Obtención del factor de resistencia a en función de la densidad de vegetación.

α	y	vegetación
0.4	<0.4	Escasa
1.6	0.3	Moderadamente densa
6.4	≤0.3	Muy densa y con capa de residuos

De esta forma se obtuvieron 3 factores de resistencia, correspondientes a los 3 lechos del humedal SSFH, con los que se calculó el coeficiente de Manning mediante la ecuación 2.

$$n = \frac{a}{y^{1/2}}$$ Ecuación 2

Donde:

n: coeficiente de Manning
α: factor de resistencia, (s·m1/6), donde **s** es el gradiente hidráulico y
y: profundidad del agua en el humedal

Modelación de la hidrodinámica

Se utilizó el software IBER para la hidrodinámica del humedal con el objeto de conocer la velocidad en el humedal SSFH, se realizó una modelación matemática del flujo del agua, que consistió en predecir los valores que toman las variables hidráulicas a partir de la resolución mediante métodos numéricos para el estudio de velocidad y comportamiento hidrodinámico. Partiendo de los datos obtenidos, se consideró una pendiente de 1%, caudal de 0.1 L/s, para 3 corridas, variando los valores en función del número de Manning, con la geometría correspondiente que tienen las curvas peraltadas, con la rugosidad del firme y los muros de block poroso ligero.

Cálculo de los tiempos de retención hidráulicos (TRH)

Se determinó el comportamiento de la velocidad promedio, considerando el tamaño de grano del lecho medio, por sus características dada la influencia de las raíces. En función de la velocidad promedio obtenida se calculó el TRH por cada sitio (pozo), tomando en cuenta la distancia entre cada sitio de muestreo para relacionar los TRH con la concentración de nitratos a una misma temperatura. Se muestra un diagrama con las longitudes de pozo a pozo en el humedal SSHF (Figura 8), que se utilizaron para calcular el tiempo de retención.

Con la ecuación 3 se determinó el tiempo del recorrido del flujo acuático de pozo a pozo y a su vez el tiempo total de retención hidráulico del todo el humedal.

$$t = \frac{d}{v}$$ Ecuación 3

Donde:

t= Tiempo en que el flujo transita de un pozo a otro
d= distancia entre pozos
v= Velocidad del flujo

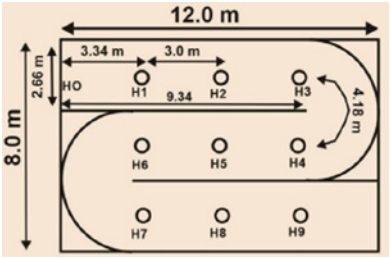


Figura 8. Longitud de pozo a pozo en el humedal SSFH.

Cálculos cinéticos

Para los estudios cinéticos se utilizaron principalmente las ecuaciones de orden cero y orden 1, ver ecuaciones 4 y 5, (Barceló y Solís, 2015, Laider, 1979), que se indican a continuación, con el fin de obtener la constante cinética de la reacción de degradación de los nitratos. Se utilizó para los cálculos el tiempo de retención hidráulico (TRH).

Orden cero

$$Co - Ci = -kt$$ Ecuación 4

Donde:

Co= concentración inicial
Ci= Concentración en el tiempo t
k= constante cinética
t= tiempo de reacción

Orden uno

$$\frac{Ci}{Co} = e^{-kt}$$ Ecuación 5

Que al linealizar, se obtiene:

$$Ln\left(\frac{Co}{Ci}\right) = -kt$$

Resultados y discusión

En la tabla 2 se muestran los resultados de la aplicación de la fórmula de la Porosidad aparente (Pa) para los diferentes estratos. Una vez que se obtiene la porosidad en los 3 lechos, es posible aproximar la saturación de las capas, con la influencia de las especies hidrófitas, para ello se evaluó el crecimiento del *P. australis* y la *T.*

latifolia. Se llevó a cabo el seguimiento de los promedios de la tasa de crecimiento, representándose mediante una gráfica de crecimiento, figura 9. Se observa que *P. australis* alcanzó una profundidad en el lecho de 54cm, mismos que contemplan los 2 primeros lechos (superior y medio) y está invadiendo 4 cm del lecho inferior, es importante monitorear el crecimiento de la raíz de esta planta, debido a que es invasiva y pudiera generar colmatación en el transcurso de unos años. En cuanto a la *T. latifolia,* se conoce su capacidad para llevar oxígeno al sustrato, generando un comportamiento facultativo al sistema y no del todo anaerobio.

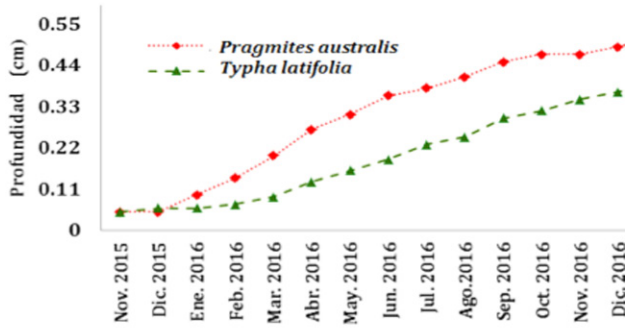


Figura 9. Tasa de crecimiento de las plantas hidrófitas.

Se presentan en la tabla 2 los resultados de los factores de resistencia α y de los coeficientes de Manning en las tres sustratos de humedal SSFH.

Tabla 2: Factores de resistencia α y coeficientes de Manning.

Estrato	Tamaño de grano	Altura de Estrato	Factor de resistencia a	Coeficiente Manning
Superior	5-10 cm	0.2m	1.6	3.58
Medio	10-15 cm	0.3m	1.6	2.92
Inferior	15-20 cm	0.3m	0.4	0.73

Considerando, una pendiente del 1%, un caudal de 0.1 L/s, la geometría que se mencionó anteriormente, incluyendo las curvas y los cambios de pendiente, en función del coeficiente de Manning obtenido se realizaron corridas con el software IBER, que arrojaron los valores de la velocidad en las direcciones en "x" del humedal SSFH. Obteniendo los resultados que se muestran en la figura 10, donde se tiene la variación de la velocidad en el sistema y en las diferentes secciones, lo cual es ilustrado por un mapa de colores, ver figura 10, donde se observa en general una velocidad muy baja en todas las secciones.

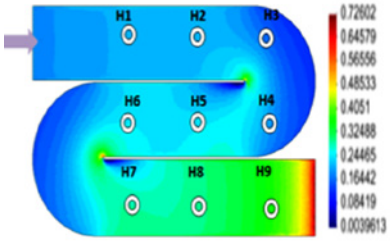
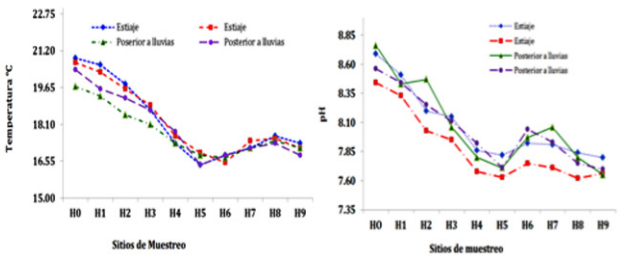


Figura 10. Modelación del flujo del agua residual en el humedal SSFH, obtenido con el sofware IBER.

A continuación, se muestran los resultados del periodo en 2016 de los parámetros fisicoquímicos. En la figura 11a se muestra la variación de la temperatura y del pH figura 11b en los dos periodos de muestreo. Respecto a la temperatura, de los puntos H0 a H5, el perfil es semejante en los periodos, en el estiaje fue ligeramente mayor que en el periodo posterior a las lluvias, oscilando de 20 °C a 16.55 °C, con una ligera elevación nuevamente entre los sitios H6 a H8 y una ligera disminución en H9. El pH, en ambos casos con algunas oscilaciones fue descendiendo de 8.7 a 7.4 con un aumento a partir el sitio H5.



(a) (b)

Figura 11. (a). Variación de la temperatura. (b). Variación del pH, en las dos temporadas de muestreo.

En la figura 12a se representa la variación de ORP en el estiaje y posterior a lluvias y en la figura 12b el OD. Todos los sitios presentaron valores negativos del ORP, lo que indica que el OD es escaso y existe un ambiente reductor en el humedal. Se obtuvieron los valores del OD y de la concentración en mg/L de los nitratos en los 10 sitios de muestreo, en la figura 13 se indica la variación de estas concentraciones en los periodos de muestreo.

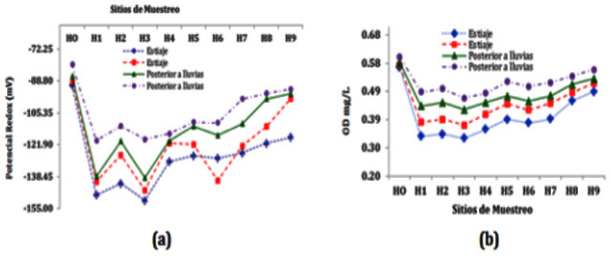


Figura 12. (a). Variación del ORP. (b). Variación del OD, en las dos temporadas de muestreo.

Para analizar el tratamiento a lo largo del humedal, respecto a los nitratos se pueden comparar las medidas del OD, figura 12b con las concentraciones de los nitratos, figura 13**,** en los 10 sitios de muestreo, considerando los dos periodos de muestreo.

En los sitios H3 y H6 se observan ligeras caídas en los niveles de OD en todos los muestreos. Estos sitios están situados cada uno en el inicio de los retornos del diseño del humedal, según se indicó en la metodología. Esto se debe a que en las curvas cambia la velocidad de flujo y crea una acumulación de MO y, por lo tanto, un incremento en la actividad biológica y su correspondiente aumento en el consumo de oxígeno, lo que es concordante con los valores de ORP, **figura 12a**.

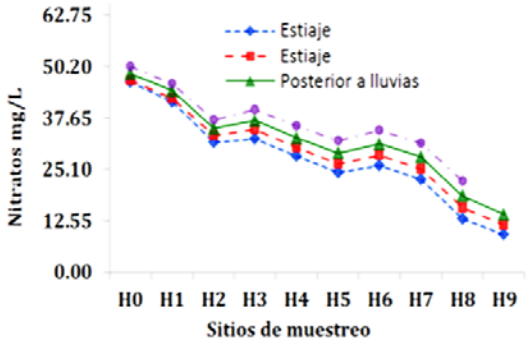


Figura 13. Variación de los nitratos en las dos temporadas de muestreo.

Posiblemente se presenten dos mecanismos: el primero es el consumo debido a los procesos de oxidación biológica por los microorganismos en la parte radicular de las plantas y las películas bacterianas en el tezontle (material poroso) y en las paredes del humedal que están hechas de block poroso. En los primeros sitios el consumo debe ser el mecanismo dominante por la gran cantidad de carga orgánica entrante y hacia el final del humedal se observa una leve ganancia de oxígeno por el enriquecimiento del medio en microorganismos y la disminución de la materia orgánica.

El humedal como reactor biológico no trabaja en régimen estacionario, es imposible controlar las variables de operación debido a que funciona en la intemperie, con los consecuentes cambios de temperatura, iluminación, que afecta el ciclo de generación de O_2/CO_2 de las plantas, como las precipitaciones pluviales, el estiaje y la descomposición, por ejemplo, de hojas, flores y frutos y otros que participan de la MO.

Se observa que en el sitio H0 se tienen los valores más altos de nitratos antes de la entrada al humedal y van descendiendo hasta el sitio H2. Es importante tener en cuenta que el sitio H0 es un agua previamente tratada en los tanques sépticos y al salir de estos para entrar al humedal se airea, luego dentro del humedal el proceso se torna facultativo. El agua entra con un flujo de 9 m^3/día, volumen muy pequeño respecto al volumen del humedal, la baja velocidad del flujo asume condiciones de flujo laminar; el diseño que se considera por la ley de Darcy asume que el flujo en el sistema es constante y uniforme, en la realidad puede variar debido a factores como: precipitación, evaporación y filtración. El agua en el humedal se encuentra continuamente en un proceso de oxidación microbiológica de la materia orgánica, por lo que va consumiendo el OD, creando un ambiente reductor para los nitratos, que se ve reflejado en el descenso del mismo, aunque en los puntos H3 y H6 correspondientes a las curvas se presentó un ligero aumento. A continuación, en la tabla 3 se presentan los resultados de la obtención de los tiempos de retención hidráulico (TRH) en cada distancia de HO respecto a cada sitio, asimismo la distancia acumulada, que servirá para la obtención de las cinéticas de degradación de los nitratos.

Tabla 3. Resultados de la obtención del TRH respecto a las distintas distancias.

Sitio	Distancia pozo a pozo (m)	Distancia acumulada (m)	TRH (d)
H0	0.00	0.00	0.00
H1	3.34	3.34	0.79
H2	3.00	6.34	1.50
H3	3.00	9.34	2.21
H4	4.18	13.52	3.19
H5	3.00	16.52	3.90
H6	3.00	19.52	4.61
H7	4.18	23.70	5.60
H8	3.00	26.70	6.31
H9	3.00	29.70	7.01

En la figura 14 se presenta el perfil de las curvas de degradación de los nitratos a lo largo del humedal en función del TRH. Asimismo, las medidas en H3 y H6 son singulares en el sentido de que son mayores de lo esperado, debido a las curvas peraltadas.

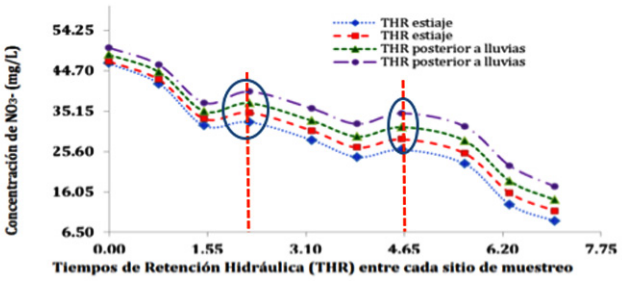


Figura 14. Perfil del comportamiento de la concentración del nitrato vs THR a lo largo del humedal.

Se observan tres comportamientos que corresponden a los sitios H0-H2, H3-H5 y H7-H9, sin considerar H6. Los sitios H3 y H6 son los inicios de las curvas en los cambios de canal (encerrados en círculos). En la gráfica de la figura 15a, se consideró la concentración del nitrato de los sitios H0, H1 y H2 con sus respectivos TRH's.

De la misma forma se tiene en las figuras 15b y 15c, los sitios H3, H4 y H5 y H7, H8 y H9 respectivamente vs TRH. En las figuras 15a, 15b y 15c, se presenta cada comportamiento de la concentración de nitrato vs el TRH.

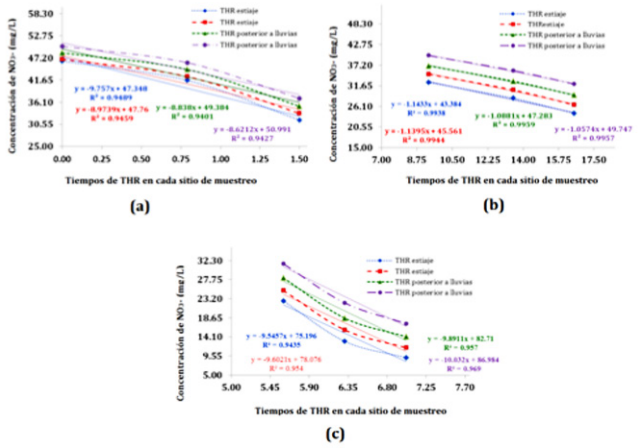


Figura 15. Perfil de los tres comportamientos del nitrato en el humedal. (a) De H0-H2. (b). De H3-H5. (c). de H7-H9.

Resultados del estudio cinético

En la figura 16 se presentan las cinéticas de los tres comportamientos de los diferentes sitios del humedal. En la figura 16a el perfil presentó una forma con tendencia convexa

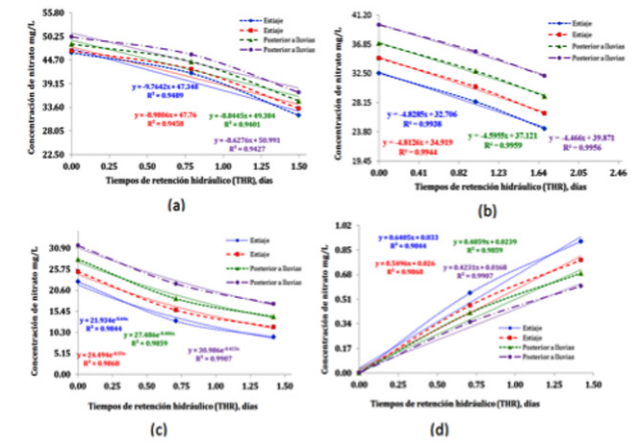


Figura 16. (a). Cinética de H0-H2. (b). Cinética de H3-H5. (c). Cinética de H7-H9 (Forma exponencial). (c). Cinética de H7-H9 (Forma linealizada).

Se observa en la figura 16a, que el comportamiento de H0-H2 origina una curva con tendencia convexa, lo que cinéticamente no es significativo, esto se podría deber a un "período de inducción" que frecuentemente aparece en las gráficas de extinción de nutrientes en procesos microbiológicos (Barceló y Solís, 2015). La siguiente región formada por los sitios H3-H5, figura 16b, tienden a una línea recta, lo que significa a una cinética de orden cero, donde la concentración es directamente proporcional al TRH. Esto se puede atribuir a una etapa de transición, ya que la actividad de los organismos depende de la cantidad de oxígeno disuelto y de la población bacteriana que se encuentran en las raíces del *P. australis* y *T. latifolia* (Es necesario indicar que, en esta sección, la población vegetal cambió de *P. australis* a *T. latifolia*) y en el material poroso (sustrato de tezontle y paredes de block del humedal).

En la figura 16c, se muestra la cinética de la región H7-H9, en forma exponencial y en la figura 16d se presenta la cinética en forma linealizada, lo que demuestra una actividad muy importante en la degradación de los nitratos que se ajustan bien una cinética de orden uno, esto se le puede atribuir a dos procesos: a la absorción de nitratos por las plantas y a la reducción a nitritos e incluso a NH_4^+, debido al ambiente reductor en el humedal SSFH.

Finalmente, en la tabla 4 se concentran los resultados de cada conjunto de constantes cinéticas obtenidas en las dos temporadas de muestreo, así como la constante promedio por región considerando todas las temporadas.

Tabla 4. Constantes cinéticas de las tres regiones en las dos temporadas de muestreo.

Región	Parámetro	Estiaje	Estiaje	Posterior a lluvias	Posterior a lluvias	k promedio	Desviación estándar
H3-H5	k	4.83	4.81	4.60	4.47	4.68	0.1756
	R^2	0.9938	0.9944	0.9959	0.9956	0.99	
H7-H9 (Forma exponencial)	k	0.64	0.55	0.49	0.42	0.52	0.0927
	R^2	0.9844	0.9868	0.9859	0.9907	0.99	
H7-H9 (Forma linealizada)	k	0.64	0.55	0.49	0.42	0.52	0.0928
	R^2	0.9844	0.9868	0.9859	0.9907	0.99	

Conclusiones

Se observó un comportamiento peculiar en el humedal SSFH, pues presentó tres regiones con distinto comportamiento en la degradación de los nitratos: uno al inicio, que corresponde al conjunto de sitios H0-H1-H2, otro intermedio con los sitios H3-H4-H5 y un tercero al final con los sitios H7-H8-H9. En el estudio de los resultados de concentración vs tiempo, la primera región originó el perfil de una curva convexa que no corresponde

a una cinética típica, la segunda presentó en las cuatro campañas de muestreo líneas casi rectas, lo que sugiere la existencia de una etapa de transición con cinéticas de orden cero y en la tercera región los perfiles de las curvas son claramente cóncavas en los cuatro periodos de estudio, típicas de cinéticas de orden uno. En la primera región, como se indicó en la interpretación de resultados, puede ser el periodo de inducción microbiológico, además que el carrizo aprovecha la presencia de nitrato como nutriente. La tendencia lineal de la segunda región, es interesante, ya que marca una etapa de transición que puede estar asociada al cambio de la población vegetal, ya que en esta región concluye la siembra del carrizo e inicia la del tule. Fue importante considerar para el cálculo de los diferentes tiempos de retención hidráulico (TRH), los que a su vez se utilizaron para la obtención de los valores cinéticos de este humedal SSFH: la influencia, por un lado de las biopelículas microbianas en el material poroso y en las raíces de las plantas y, por otro, el efecto de la hidráulica e hidrodinámica del humedal influenciada por las curvas de diseño que evitan la presencia de cortos circuitos, homogeneizando la velocidad del flujo del agua residual. También cabe indicar la importancia de la influencia de la temperatura, que en promedio fue de 20°C, del pH que se mantuvo en un intervalo de 8.7 y 7.4, y del ORP con valores negativos durante las dos temporadas de muestreo. Todos estos resultados permitieron la comprensión de los bajos valores del OD obtenidos, que indican una tendencia de comportamiento en el humedal más facultativo que anaerobio. Todos los factores ya enunciados justifican la disminución en la concentración de los nitratos y la capacidad de tratamiento de este humedal.

Referencias

Baena L., N. M. (2005). Extracción de fenol mediante aireación y foto-fenton: estudio de las variables de operación a nivel planta piloto [Tesis de Maestría]. Instituto Politécnico Nacional; México.

Barceló-Quintal I., Solís-Correa H. (2010). Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea. 1ª Reimpresión Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México p. 89-99.

Bladé E., Cea L., Corestein G., Escolano E., Puertas J., Vázquez-Cendón M.E., Dolz J., Coll A. (2014). IBER: herramienta de simulación numérica del flujo en ríos. *Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería* 30 (1):.1-10.

Comisión Nacional del Agua, CONAGUA (2015). Estadísticas del Agua en México, Edición 2015. *CONAGUA*, México.

Cooper, P. F., Job, G. D., Green, M. B. & Shutes, R. B. E. (1996). Reed Beds & Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. WRc publications. *Medmenham, Marlow*, p. 184.

Cooper, C. M., and S. Testa III (1997). A constructed bulrush wetland for treatment of cattle waste in Constructed wetlands for animal waste treatment: A manual on performance, design and operation with case histories, edited by V. Payne. Special Publication of the U.S. EPA Gulf of Mexico Program. Payne Engineering and CH2M Hill. *Stennis Space Center, Miss*. p. 14–24.

Fulkner S., Richardson C (1989) Physical and chemical characteristics of freshwater wetlands soils. *Lewis Publishers, Tennessee,* p. 805.

Galeana G. J. C. (2010). Evaluación de la eficiencia de un sistema humedal–laguna de maduración–humedal de pulimento. Proyecto terminal en Ingeniería Ambiental. División de CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

García J., Vivar J., Aromir M., Mujeriego R. (2003). Role of hydraulic retention time and granular medium in microbial removal in tertiary treatment reed beds. *WaterResearch*, 3: 2645-2653.

García J., Chiva J., Aguirre P., Álvarez E., Pau S. J., Mujeriego R. (2004a). Hydraulic behaviour of horizontal subsurface flow constructed wetlands with different aspect ratio and granular medium size. *Ecological Engineering*, 23:177-187.

Gottschall N., Boutin C., Crolla A., Kinsley C., Champagne (2007). The role of plants in the removal of nutrients at a constructed wetland treating agricultural (dairy) wastewater, Ontario, Canada. *Ecol. Eng*. 29, 154-163.

Kadlec R. H., Knight R. (1995). Treatment Wetlands. Lewis Publishers, New York. Chapter 11:315-340.

Kadlec R. H., Wallace S. (2009). Treatment wetlands.2nd Edition.*CRC Press*; E.U.A.

Knight R. L. (1990). Wetland systems in Natural systems for wastewater treatment, Manual of Practice FD-16 Water Pollution Control Federation, Alexandria p. 211–260

Lara B., J. A. (1999). Depuración de Aguas Residuales Municipales con Humedales Artificiales [Tesis de Maestría]. Universidad Politécnica de Cataluña; España.

Laidler K.J. (1979). Cinética de reacciones. Ed. Alhambra, Mexicana S.A. p.1-20.

Lefeuvre J. C. (2003). Biodiversity in salt marshes: from patrimonial value to ecosystem functioning. The case study of the Mont-Saint-Michel bay. C. R. Biol. 326(Suppl 1): S125–S131.

López G., E., Barceló Q., I.D., Solís C. H. E., Pérez Z. P. E., García A. J. (2012). Tratamiento de aguas residuales contaminadas con cobre en un humedal construido. Memorias del XXXIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). Salvador Bahia. p.1-9

NMX-AA-007-SCFI-2013 Análisis de agua–Medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba (cancela la NMX-AA-007-SCFI-2000)

NMX-AA-008-SCFI-2011 Análisis de agua-Determinación del pH-Método de Prueba-(cancela a la NMX-AA-008-SCFI-2000).

NMX-AA-012-SCFI-2001. Análisis del agua-Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas – Método de Prueba (cancela a la NMX-AA-030-19871).

Osornio-Berthet, L., Barceló-Quintal, I, Rivas-Hernández, A. García-Martínez, M., García-Albortante, J. Hernández-Moreno, A., y Solís-Correa, H. (2015). Obtención de parámetros hidrodinámicos, fisicoquímicos y químicos para la operación eficiente del tratamiento de aguas residuales municipales en el humedal de la UAM-Azcapotzalco. Memorias del 2º Congreso de la Asociación Mexicana de Ingeniería y Ciencias Ambientales (AMICA), Puebla, Puebla, México

Osornio-Berthet, L., Barceló-Quintal, I., López-Chuken, U., Rivas-Hernández, A., García-Martínez, M. (2016). Obtaining hydrodynamic, physicochemical and chemical parameters for the efficient operation of municipal wastewater treatment in the wetland system in UAM-Azcapotzalco. Proceeding, Poland IWA Specialist Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control.ECS, Gdańsk, Poland

Osornio-Berthet L. J.; Barceló-Quintal I.D., García-Martínez. M., Solís-Correa H. E., González-González J. T. (2017). Treatment of Municipal Wastewater by Subsurface Flow Wetlands Modified to Rural Communities in Mexico. In *British Journal of Applied Science & Technology* 19 (2): 1-13 ISSN: 2231-0843.

Osornio-Berthet L. J. (2017). Obtención de parámetros hidrodinámicos, fisicoquímicos y químicos para la operación eficiente del tratamiento de aguas residuales municipales en el sistema humedal de la UAM-Azcapotzalco, Tesis doctoral en proceso. División de CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Paracuellos R. M. (2003). Ecología, manejo y conservación de los humedales. Instituto de Estudios Almerienses; España.

Reed S. (1993). Subsurface flow constructed wetlands for wastewater treatment. EPA, 832-R-93-008

Reed S. C., Crites R.W., Middlebrooks E.J. (1995) Natural Systems for Waste Management and Treatment–Second

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Eficiencia de la adsorción en columnas empacadas con cáscara de huevo y carbón activado de un lixiviado previamente tratado por Fenton

Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, Zamora Villafranco Erika[1], Solís Correa Hugo Eduardo[1], García Albortante Julisa[1], Vega Paz Araceli[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Desarrollo de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Dirección Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152. San Bartolo Atepehuacan. Gustavo A. Madero C.P. 07730.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Cáscara de huevo, carbón activado, adsorción lixiviados

Keywords
Egg shell, activated carbon, leachate adsorption

RESUMEN

Se presenta un estudio sobre el aprovechamiento del desecho cáscara de huevo como adsorbente de un lixiviado previamente oxidado mediante oxidación avanzada Fenton/H_2O_2. Con este bioadsorbente se empacaron columnas utilizadas como adsorbentes, donde la DQO fue el parámetro de seguimiento del comportamiento fisicoquímico y químico de cada una. Se utilizó además una columna empacada con carbón activado lignítico como pulimento, se demostró que al utilizar la cáscara de huevo hay un ahorro en cuanto al carbón activado. Se alcanzó un rendimiento final del 98.56%, considerando al lixiviado crudo hasta el final del tratamiento a pesar del pequeño valor del área superficial de la cáscara de huevo. Se logró alcanzar un valor menor de 320 mg/L que es el permitido por la Ley Federal de Derechos y Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales de la Comisión Nacional del Agua en México.

ABSTRACT

A study on the use of eggshell, which is a waste, as an adsorbent of a previously oxidized leachate with advanced oxidation Fenton/H_2O_2 reagents is presented. With this bioadsorbent, two columns were packed, which were used as adsorbents, where COD was the parameter used to follow the physicochemical and chemical behavior of each column. A column packed with lignite activated carbon as polish was also used, it was shown that when using the eggshell there is a saving in terms of activated carbon. A final yield of 98.56% was reached, considering crude leachate until the end of treatment despite small value of surface area of eggshell. A value of less than 320 mg/L was achieved, which is permitted by the Federal Law on National Water Commission National Water Rights and Provisions in Mexico.

Introducción

El lixiviado de un relleno sanitario, ubicado en el Municipio de Tlalnepantla, Estado de México, México fue tratado por oxidación avanzada Fenton (PAO's), (Ramírez-Sosa et al.,.2013), seguido por dos procesos de adsorción primero con cáscara de huevo (CH) que, siendo un residuo, se aprovechó como bioadsorbente como primera etapa de adsorción, esto es importante pues contribuye a minimizar un problema ambiental (Zamora-Villafranco *et al* 2016; Zamora Villafranco *et. al.*, 2014; Barceló *et. al.*, 2013a; Barceló, *et. al.*; 2013b), este bioadsorbente debido a sus características estructurales, se compone por $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaPO_4$ y de proteínas que participan de manera importante en el proceso de adsorción (Kalyani *et. al.*; 2009, Arami *et. al.*, 2006a). Posteriormente como etapa final se utilizó carbón activado lignítico (CAL) como pulimento, al utilizar la CH antes de carbón activado minimizó el costo de éste, ambos adsorbentes se estudiaron en columna empacadas en cada caso. La CH actúa como un adsorbente relativamente bueno a pesar de tener una estructura poco porosa, además presenta grandes ventajas al ser un agente neutralizante. En la reacción de Fenton se aprovecha la energía catalítica fuerte que poseen algunos metales que al ser combinados con H_2O_2, originan radicales oxhidrilos (OH·) altamente oxidantes. Así el Fe^{2+} al reaccionar con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) genera el siguiente conjunto de reacciones que producen los radicales necesarios:

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + HO^-$ reacción (1)
$OH\cdot + H_2O_2 \rightarrow HOO\cdot. + H_2O$ reacción (2)
$Fe^{3+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ reacción (3)

Estas reacciones producen compuestos altamente oxidantes, capaces de tratar una gran variedad de sustancias no biodegradables o recalcitrantes (Perkowski et. al., 2006). El proceso de Fenton ha demostrado su eficiencia en el tratamiento de líquidos que contienen desechos peligrosos, como los lixiviados (Bódalo et. al., 2007). En el proceso es importante cuidar la velocidad de generación de radicales, que está determinada por la reacción de Fe (II) con el H_2O_2, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación (Perkowski et. al., 2006). Al optimizar la relación Fe^{2+}/H_2O_2, así como la del pH, la reacción de Fenton ha mostrado grandes ventajas en el tratamiento de lixiviados (Zamora-Villafranco *et. al*., 2016; Zamora-Villafranco *et. al*. 2014; Barceló et. al., 2013a; Barceló et. al., 2013b).

Así, el objetivo principal de este trabajo fue el estudiar el uso de la CH como bioadsorbente en columna, para un lixiviado previamente tratado mediante una oxidación avanzada Fenton; utilizando en una etapa final CAL como pulimento del proceso, con el fin de economizar el uso de éste y lograr la calidad según la Ley Federal de Derecho y Disposiciones, Aplicable en Materia de Aguas Nacionales de la Comisión Nacional del Agua y las normas mexicanas: NOM-083-ECOL-1996 y NOM-CCA-032-ECOL-1993. Se utilizó para la interpretación del comportamiento de la adsorción el modelo de Thomas.

Metodología

Por medio de la norma NOM-AA-003-1980, para muestreo de aguas residuales y lixiviados, se realizó el muestreo en la laguna de lixiviados del relleno sanitario ubicado en el municipio de Tlalnepantla, Estado de México, México, que recibe más de 900 T/d. La concentración promedio del lixiviado crudo fue de DQO de 8210 ± 175 mg/L. Se caracterizó el lixiviado crudo por espectroscopia de infrarrojo en un equipo Thermo Fisher Scientific, NICOLETE iS10. El pH (NOM-AA-008-SCFI-2011, 2011) y la temperatura (NOM-AA-007-SCFI-2000, 2000) se midieron in situ con un equipo de campo HANNA HI 98160. La DQO se determinó con un reactor marca HANNA Instruments HI839800 (Standard Method 5520 C, 1997) y las lecturas con un equipo HACH DR/2400 (Standard Method 5520 D, 1997). Para la oxidación por medio de la reacción de Fenton, se ajustó el pH a 3, utilizando H_2SO_4 concentrado J.T. Baker. Se determinó la relación óptima entre $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, variando las cantidades de $FeSO_4 \bullet 7H_2O$ grado reactivo, J.T. Baker y H_2O_2 al 30% de concentración, J.T. Baker; adicionados a 15 mL de lixiviado (Barceló *et. al*., 2013a). El parámetro de seguimiento fue el carbono orgánico total (COT), en un equipo Analytik Jena Multi NC300, estos datos se efectuaron en estudios previos para oxidación de este lixiviado (Barceló et. al, 2013a; Barceló, 2013b), se realizaron análisis por y espectroscopía de masas IR (Zamora-Villafranco et. al., 2016) donde se identificaron algunos componentes del lixiviado, en estudios de adsorción por lotes se obtuvieron en las isotermas de Lagmuir (Zamora-Villafranco et al., 2014) de Freundlich (Barceló, et. al., 2013b), isotermas de Temkin (Zamora-Villafranco et al., 2016). Se han realizado estudios de Espectroscopia de Rayos X (DXR) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para la morfología de la CH (Zamora-Villafranco et. al., 2016). Se determinó el área superficial por medio de la ecuación de BET, en un equipo modelo ASAP 2020, marca Micromeritics.

Para la primera columna de adsorción con CH, se utilizó una columna de vidrio 27 cm de alto y 1.6 cm de diámetro empacada con 40 g de CH de tamaño de partícula de 494

> 589 µm. Se introdujo lixiviado tratado por Fenton (LF-CH) a un flujo optimizado de lecho fijo. Se tomaron 2 mL de muestra a diferentes tiempos de contacto (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 y 20 min). Se determinaron la DQO y el pH a cada una de las muestras. Por otro lado se obtuvo también el potencial redox tanto del influente como al efluente de la columna; con los valores de DQO obtenidos a diferentes tiempos, construyendo la primera curva de ruptura. Una vez obtenido el eluído de la primera columna (LF-CH1), se pasó a una segunda columna con las mismas dimensiones de la primera, también con 40 g de CH y tamaño de partícula de 494 > 589 µm. Se introdujo LF-CH1 a un flujo de tipo descendente y a 2 mL/min, al eluido de la segunda columna se le denominará LF-CH2. Se tomaron 2 mL de muestra a los mismos tiempos de contacto de la primera columna y se construyó su curva de ruptura, finalmente el eluido (LF-CH2) se pasó a una tercera columna de carbón activado lignítico (CAL)como pulimento, a este eluido final se le denominó LFCH-CAL. Con los resultados obtenidos para cada columna, se aplicó el modelo de Thomas para observar el comportamiento adsortivo en las diferentes secciones de las columnas. Para evaluar el rendimiento de las columnas de adsorción en lecho fijo se obtuvo una curva de ruptura, que se construyó mediante la ecuación 1, se construyó una gráfica considerando la relación de la concentración final (efluente), entre la inicial (influente), en función del tiempo o el volumen del efluente. Una vez construida la curva de ruptura se calculó el volumen del efluente, a partir de la ecuación 2 (Uddin et al., 2009). La masa en el equilibrio o la máxima capacidad de la columna, se calculó por la ecuación 3 (Karimi et al., 2012). El valor de la masa total adsorbida, se calculó con la ecuación 4 (Han et al., 2009; Karimi et al., 2012). Posteriormente se calculó la masa total del adsorbente en la columna con la ecuación 5, (Oguz y Ersoy, 2010; Karimi et al., 2012). Finalmente el porcentaje de remoción de DQO se calculó con la ecuación 6, (Karimi et al., 2012):

$$\mathbf{Hmtz} = \mathbf{Z}\left[\frac{\mathbf{Ve-Vb}}{Ve^{-0.5}(Ve-Vb).}\right] \qquad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

Hmtz= Longitud de la zona de transferencia de masa (m)
Z= Altura de la columna de adsorción
Ve= Volumen de agotamiento de la columna (m3)
Vb= Volumen volumen de rompimiento de la columna (m3)

$$\mathbf{Veff= Q*t_{total}} \qquad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:
Veff= Volumen del efluente
Q= caudal (mL/min)
$\mathbf{t_{total}}$= tiempo total de flujo (min)

$$\mathbf{q_{total}}= \frac{Q}{1000}\int_{t=0}^{t=total} \mathbf{Cad}\, dt \qquad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:
qtotal= Capacidad de adsorción total
Cad= Es el valor de la DQO removida (mg/L)

$$\mathbf{q_{eq}=q_{total}/m} \qquad \text{Ecuación (4)}$$

Donde:
q_{eq}= masa en el equilibrio o la máxima capacidad de la columna
m= peso seco del adsorbente en la columna (g)

$$\mathbf{m_{total}= C_0 qt_{tota} l} \qquad \text{Ecuación (5)}$$

Donde:
$\mathbf{m_{total}}$= masa total de l a c

$$\mathbf{\%Y= \frac{qtotal}{mtotal}*100} \qquad \text{Ecuación (6)}$$

Donde:
%Y= porcentaje de remoción de la DQO

Debido a que el diseño de un proceso de adsorción en columna requiere una buena predicción de la curva de ruptura para el efluente, se utilizó el modelo de Thomas, que asume un comportamiento de flujo pistón en el lecho del soporte. Este modelo es ampliamente utilizado para describir la teoría de rendimiento del proceso de adsorción en una columna de lecho fijo (Chen et al., 2012). Es uno de los modelos más generales que es usado para interpretar los datos de la columna; este modelo supone que el proceso de adsorción sigue una isoterma de Langmuir para el equilibrio y además obedece una cinética de reacción reversible de segundo orden (Karimi *et. al.*, 2012). Se utilizó en los cálculos la ecuación en forma linealizada descrita por la ecuación 7, (Chen *et al.*, 2012; Karimi *et al.*, 2012):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)= \frac{K_{Th}\, q_0\, m}{Q} - K_{Th} C_0 t \qquad \text{Ecuación (7)}$$

Donde:
KTh= es la constante del modelo de Thomas (mL/min mg)
qo = es la capacidad de adsorción (mg/g),
t= Representa el tiempo total de flujo (min).
Los valores de **kTh** y **qo** se obtuvieron al graficar **ln vs tiempo** (t).

Resultados y discusión

El resultado de la difracción de rayos X de polvos, indicó que la cáscara de huevo contiene el 94% de $CaCO_3$ y pequeñas cantidades de $MgCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$ y materia orgánica incluyendo proteínas, como el ácido mucopolisacárido, figura 1. El área de adsorción de la CH resultó con un valor de 3.00 m^2/g, lo cual es un área pequeña comparada con el carbón activado lignítico (CAL) que fue de 618.19 m^2/g.

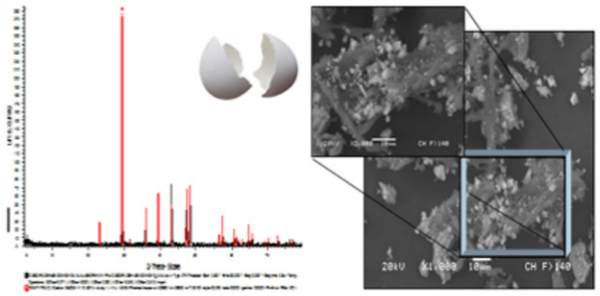
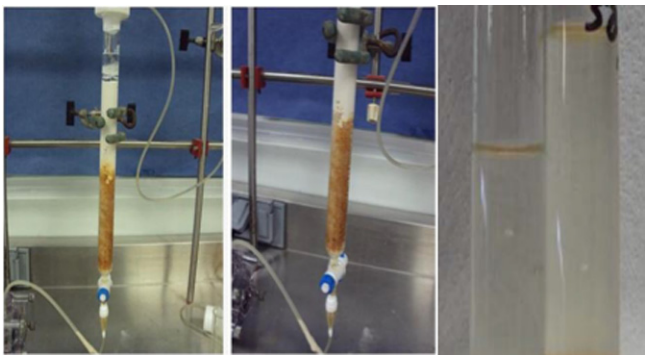


Figura 1. a). Espectro de rayos X de la CH. b). Microscopia de barrido (MEB) de la cáscara de huevo (Zamora-Villafranco, et al, 2016).

En la figura 2, se muestra las primeras columnas empacadas con cáscara de huevo con un tamaño de partícula de 537.28 µm. En la figura 2a se observa el color que deja en la superficie del sopórte el Fe (III) del hierro del proceso Fenton. En la figura 2b el eluido todavía salió turbio.



(a) (b)

Figura 2. (a). Columnas empacadas con CH, cuando se pasó lixiviado previamente tratado mediante el proceso Fenton/ H_2O_2. (b). Eluido turbio con algo del Fe (III).

Las características de la columna usada para el primer proceso de adsorción con CH como soporte, se muestra en la tabla 1. Se utilizó un flujo descendente. En la figura 3.

Tabla 1. Característica de la columna de CH, para la primera adsorción.

Datos	Unidades	Valor
Volumen total de columna	mL	31.00
Altura total de la columna	cm	27.00
Diámetro	cm	1.60
Q (carga)	mL/min	2.00
Altura del soporte de la CH	cm	13.67
pH del lixiviado	-	2.13
Tiempo máximo de prueba	min	20.00
Cantidad de LF (lixiviado tratado por Fenton)	mL	40.00

Las curvas de ruptura muestran el desempeño de las columnas, el tiempo necesario para la aparición del parámetro en estudio, así como su comportamiento con respecto al tiempo. Los resultados de la concentración de la DQO y su remoción, se muestran en la tabla 2. La concentración de la DQO en el LF-C fue de 805 mg/L.

Tabla 2. Concentración de DQO para el eluído de la primera columna de adsorción.

Volumen (mL)	DQO (mg/L)	Eliminación %
0	805 ± 49	N/A
4	784 ± 36	2.61
8	763 ± 29	5.22
12	703 ± 21	12.67
16	662 ± 25	17.76
20	648 ± 22	19.50
24	631 ± 20	21.61
28	622 ± 26	22.73
32	614 ± 24	23.73
36	584 ± 19	27.45
40	542 ± 23	32.67

Con estos valores se construyó la curva de ruptura, figura 3a.

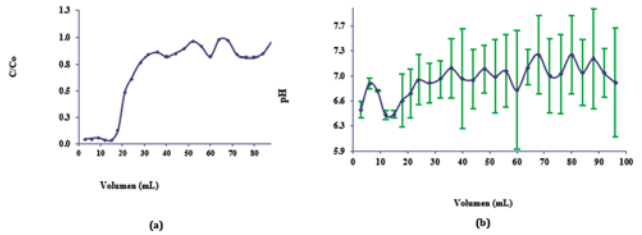


Figura 3. a) Curva de ruptura para la adsorción de DQO contenido en el LF-C, sobre la primera columna empacada con CH, b) Variación de pH en la primera columna de adsorción.

Cuando la concentración del efluente de la columna llegó a alrededor de 0.1% de la concentración influente se obtuvo el punto de ruptura (Kundu et. al., 2004), el cual fue alcanzado a los 18 mL, a un tiempo de 9 min y el valor de DQO obtenida fue de 99 mg/L.

El punto donde la concentración del efluente alcanzó el 95% se le denomina punto de agotamiento de la columna, el cual se logró a los 52 mL, en un tiempo de 26 min. Después del punto de agotamiento, el cambio en la concentración de la DQO tendió a ser constante y las ligeras variaciones se pudieron deber a la formación del CO_2, donde el lixiviado previamente tratado por Fenton/ H_2O_2 (LFC) atacó ligeramente la superficie de la CH del empaque, lo que se puede observar en los valores del pH mostrados en figura 3b.

Para el estudio del comportamiento cinético del proceso en columna, se utilizó el modelo de Thomas; en la tabla 4, se indican los porcentajes de eliminación de la materia oxidable medida como DQO que fue del 32.67 % a los 40 min. El valor de la DQO, donde al eluido de esta columna se le denominó LFCH-C1. El valor del pH en el LFCH-C1 fue de 7.04 ± 0.13 a los 40 min. Con respecto a la segunda columna empacada con la cáscara de huevo (CH), se tiene que, dado que el eluído de la primera columna de adsorción fue turbio, se propuso pasarlo por una segunda para mejorar las características del eluído. El color del efluente de la segunda columna fue de color ligeramente amarillo y turbia. La concentración inicial del eluído proveniente de la primera columna fue de 542 mg/L, se utilizó el mismo tamaño de partícula del CH de la primera columna, para esta segunda columna. Con estos valores se construyó su curva de ruptura, figura 4a, donde el tiempo de ruptura fue 3 mL a los 1.5 minutos y el volumen de agotamiento fue de 12 mL a los 6 minutos, el volumen tratado fue de 12 mL del lixiviado LPCH-C1 proveniente de la primera columna.

Tabla 4: Parámetros calculados mediante el modelo de Thomas para la primera columna de adsorción.

Ecuación Y = -0.2683x + 3.5999	
0.7794	**R^2 (de la ecuación)**
13.42	min
0.763	mg/mL
0.352	mL/min mg
2.00	mL/min
40.06	g
0.51	mg/g

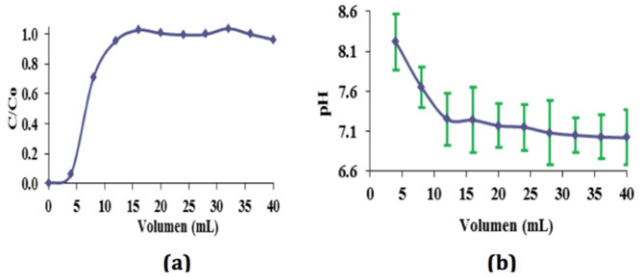


Figura 4. a) Curva de ruptura para la segunda columna de CH, b) Valores de pH.

Después del punto de agotamiento, el cambio en la concentaración de la DQO tuvo una tendencia constante. Esta columna no presentó fracturas, por no existir formación de CO_2, observese en la figura 3b a diferencia de la figura 2b de la primera columna. Sin embargo existió disminución del pH; los valores altos de pH se pudieron deber a un arrastre de partículas pequeñas de $CaCO_3$ al inicio del tratamiento, ya que después de un tiempo el valor de pH permaneció prácticamente constante, figura 4b. Cuando la concentración del efluente de esta columna llegó alrededor del 0.1% de la concentración influente, fue el punto de ruptura (Kundu et al., 2004), el cual se alcanzó a los 18 mL en un tiempo de 9 min, el valor de la DQO alcanzada fue de 357 mg/L; que fue el punto donde la concentración del efluente alcanzó el 95% (punto de agotamiento de la columna) que se logró a los 52 mL en un tiempo de 26 min. Con respecto a la columna de carbón activado lignítico (CAL), es importante mencionar que uno de los objetivos de esta investigación es ahorrarlo por sus costos y solo se utilizó como proceso de pulimento, el eluido final se le denominó LFCH-CAL. La curva de ruptura se muestra en la figura 5a.

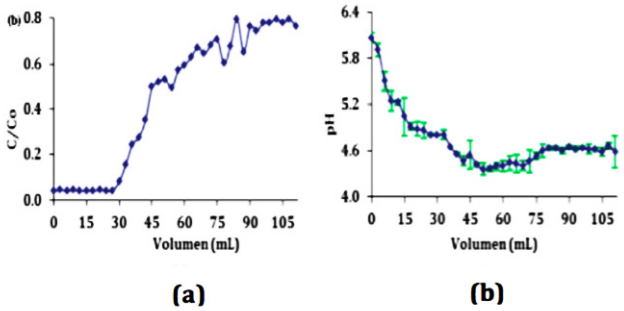


Figura 5. a) Curva de ruptura para la adsorción del LF-C en una columna empacada con CAL, b) Variación de pH en la adsorción del LF-C en una columna empacada con CAL.

Se pueden observar en la figura 5b los valores de pH obtenidos, donde estos se encuentran en la región ácida, con lo que se muestra otra ventaja al emplear CH, la cual logró *in situ* neutralizar el pH. El punto de ruptura de esta columna se alcanzó a los 30 mL en un tiempo de 15 min. El valor de la DQO alcanzada fue de 62 mg/L y el punto de agotamiento de la columna fue logrado a los 84 mL en un tiempo de 42 min; este comportamiento se puede atribuir en primer lugar al área superficial de cada adsorbente, donde en el caso del CAL el área superficial es muy grande, además de tener más poros (mesoporos y macroporos) que el CH. La tabla 5 muestra diversos parámetros que fueron calculados a partir de la curva de ruptura

Tabla 5. Parámetros de adsorción de LF-C sobre CAL.

Parámetro	Valor	Unidades
Veff	84.00	mL
q total	49.296	mg
q eq	3.282	mg/g
m total	64.05	g
Y	76.96	%

Considerando los valores de la tabla 5., en este caso se trataron 3.282 mg DQO/g de soporte en comparación con la CH que se pudieron tratar 0.9083 mg DQO/g, en ambos casos fue la concentración máxima adsorbida. Lo anterior indica que para tratar por ejemplo los 3.282 mg de DQO sería necesario utilizar 3.613 g de CH, lo que representa un ahorro de 1g de CAL y con la ventaja que con la CH se ajusta *in situ* el pH.

Finalmente considerando todo lo anterior, se resume que la DQO de entrada en el lixiviado crudo fue en promedio de 8210 ± 175 mg/L, después del proceso de oxidación Fenton se redujo a 805 ± 36 mg/L, con esta concentración se inició la adsorción en la primera columna empacada con CH, reduciéndose a 542 ± 23 mg/L, con la segunda se redujo a 357 ± 19 mg/L y finalmente con el CAL se llegó a una concentración final de 118 ± 4.6 mg/L. Tomando en cuenta todo el proceso desde la oxidación Fenton, con las dos adsorciones de CH y la del CAL se obtuvo una remoción del 98.56%, cumpliéndose con un valor menor a lo especificado por la Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales del 2009 con respecto a la descarga de agua en ríos, aguas costeras y suelo, la cual estipula un valor máximo permitido de descarga de DQO de 320 mg/L para cuerpos receptores tipo A correspondiente a a ríos, aguas costera y suelos (Comisión Nacional del Agua, 2009).

Conclusiones

La materia orgánica medida como DQO disminuyó en cada una de las etapas del tratamiento; el proceso de oxidación fue la etapa en que se logró la mayor eliminación. En la etapa de adsorción sobre CH, si bien no se logró alcanzar lo especificado por la Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales, se evitó el uso desde el inicio de la adsorción con CAL, por los altos costos que implica su uso, se aprovechó la CH, que además es un desecho, utilizando el CAL solo como pulimento y en un solo paso, que además, de esta manera se podría re-utilizar para el mismo caso. Además de esta manera se logró alcanzar un valor menor a lo especificado por la Ley Federal de Derechos y Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales (Comisión Nacional del Agua, 2009), con respecto a la descarga de agua en ríos, aguas costeras y suelo, la cual estipula un valor máximo permitido de 320 mg/L, como se ha indicado. Lo cual sugiere que el agua al final del tratamiento puede ser empleada como fuente **de reuso** para uso público urbano o en riego agrícola, además en caso de descarga, no afecta la protección a la vida acuática (agua dulce, incluye humedales), protección a la vida acuática en aguas costeras y estuarios, siempre y cuando se tenga una certeza de que se degraden los compuestos orgánicos potencialmente tóxicos. El tratamiento completo logró una remoción del 98.56%. Al final del tratamiento el valor de pH cumplió con la Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales. Se realizaron otros estudios como nitrógeno total, algunos metales pesados, fósforo y la identificación de algunos compuestos recalcitrantes, que más bien fueron estudiados en el proceso Batch (Zamora-Villafranco *et. al.* 2016). El objetivo de este trabajo fue

el demostrar el reuso de la CH, que siendo un desecho, puede aprovecharse como adsorbente en columna.

Referencias

Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M. (2006a). Investigation on the adsorption capability of egg shell membrane towards textile dyes. *Chemosphere,* 65: 1999–2008.

Barceló *I.* (2013a). tratamiento del lixiviado de un relleno sanitario por oxidación avanzada.

Barceló Quintal.I.D. Zamora Villafranco E., García Albortante J. (2013b). Libro Científico Vol 1. Avances de las Mujeres en las Ciencias, las Humanidades y todas las disciplinas, ISBN 978607280066-3 Editado por Universidad Autónoma Metropolitana. Pp 110-118.

Barceló I. (2013b). Barceló Quintal I. D. Zamora Villafranco E., Uso del residuo de la cáscara de huevo para adsorber lixiviados previamente tratados por un proceso de oxidación avanzada. Memorias del 5 Congreso de Residuos Sólidos (DIRSA), Lima. Perú, mayo 22-24. Pp 1-9.

Bódalo A., Hidalgo A. M., Gómez M., Murcia M. D., Marín, V. (2007). Tecnologías de tratamiento de lixiviados de vertedero (I). INGENIERÍA QUÍMICA, 451, 142-149.

Chen S., Yue Q., Gao B., Li Q., Xu X., Fu K. (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. Bioresource Technology, 113, 114–120.

Comisión Nacional del Agua. (2009). Ley Federal de Derechos. Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. Pp. 81 y 82. Editado por Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat). ISBN 978-968-(pendiente)

Han R. P., Zou L. N., Zhao X., Xu Y. F., Xu F., Li Y. L., Wang, Y. (2009). Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column. *Chem. Eng. J.*, 149: 123-131.

Kalyani G., Babu G., Vijaya B., Prasanna Y. (2009). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto Gallus domesticus shell powder. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4 (1): 39-49.

Karimi M., Shojaei A., Nematollahzadeh A., Abdekhodaie M.J. (2012). Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica–polyacrylamide microspheres composite. *Chemical Engineering Journal*, 210: 280-288.

Kundu, S., Kavalakatt, S.S., Pal, A., Ghosh, S.K., Mandal, M., Pal, T. (2004). Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: *batch adsorption and column study. Water Res.*, 38: 3780–3790.

Diario Oficial de la Federación. NOM-AA-008-SCFI-2011

Diario Oficial de la Federación. NOM-AA-003-1980.

Diario Oficial de la Federación. NOX-AA-007-SCFI-2000.

Oguz E., Ersoy M. (2010). Removal of Cu2+ from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling. *Chemical Engineering Journal*. 164: 56-62.

Perkowski J., Jóźwiak W., Kos L., Stajszczyk P. (2006). Application of Fenton's Reagent in Detergent Separation in Highly Concentrated Water Solutions. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 14 (5), 114-119.

Ramírez-Sosa D., Castillo-Borges E., Méndez-Novelo R., Sauri-Riancho M., Barceló-Quintal M., Marrufo-Gómez J. (2013). Determination of organic compounds in landfill leachates treated by Fenton–Adsorption. *Waste Management*, 33 (2), 390-396.

Standard Methods. (1997). Standard Methods 5520 C, *American Public Health Association, Washington,* USA.

Standard Methods. (1997). Standard Methods 5520 D, *Public Health Association*, Washington, USA.

Uddin M. T., Rukanuzzaman M., Khan M. M. R., Islam, M.A. (2009). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (Artocarpus heteropyllus) leaf powder: a fixed-bed column study. J. Environ. Manage. 90: 3443-3450.

Zamora-Villafranco., Barceló-Quintal I.D., Gómez-Salazar S., Barceló-Quintal M., Solís-Correa H., Soriano-Rodríguez M.J. (2014). Adsorption Kinetics of matter contained in a leachate using eggshell and activated carbón. Journal Environmental Protection. 5: 608-619. Obtenido de http://www.redalyc.org/pdf/339/33909608.pdf

Zamora-Villafranco., Barceló-Quintal I. D., Vega-Paz A., Solís-Correa H.E., Méndez-Novelo R.I, Giacomán-Vallejos G. (2016). Leachate Treatment by Fenton Oxidation and Adsorption on Eggshell and Activated Carbon. *British Journal of Applied Science & Technology*, 17(2): 1-18.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Remoción de arsénico (V) por adsorción en carbón activado de cáscara de coco

Acevedo Afanador Laura María[1], Valladares Rodríguez María Rita[2], Ramirez Cortina Clementina Rita[3], Flores Valverde Erasmo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Programa de posgrado ciencias e ingeniería ambientales, Departamento de Ciencias Básicas Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de química. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de CBI, Departamento de Energía. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, México D. F. CP 02200., México.

*Autor para correspondencia: acevedo5@hotmail.com

Recibido:
29/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Adsorción
Arsénico
Carbón activado

Keywords
Arsenic
Adsorption
activated carbón

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la eliminación de arsénico (V) con el proceso de adsorción. Se utilizó carbón activado granular (CAG) de cáscara de coco ya que el As (V) presenta mayor afinidad con este material adsorbente. Teniendo como objetivo evaluar la capacidad de remoción de arsénico mediante el proceso de adsorción en carbón activado, así como definir parámetros de pH, tiempos de contacto y concentraciones de arsénico para los cuales el proceso presenta su mayor eficiencia. Las eficiencias del proceso se reportaron con valores de pH 5 y a concentraciones iniciales de As (V) 500 ppb con un tiempo de contacto de 240 min, todas las pruebas realizadas presentaron porcentajes de remoción de arsénico superiores a 90%, con concentraciones de equilibrio de 20 ppb en promedio al final del proceso.

ABSTRACT

In this work, the removal of arsenic (V) was studied with the adsorption process. Granular activated carbón of coconut (GCA) since As (V) presents greater affinity with this adsorbent material. It's objective is to evaluate the ability of arsenic removal, by the acttivated carbón adsorption process, as well as to define parameters, contact times and concentrations of arsenic for wich the process has the highest efficiency. The process efficiencies were reported with values of pH 5 and initial concentrations of 500 ppb of As (V), with a contact time of 240min, all test performed had arsenic removal percentages above 90% with equilibrium concentrations of 20 ppb on average at the end of the process.

Introducción

El agua constituye un fluido vital para la humanidad y por lo tanto es primordial conservarla y mantenerla libre de contaminación y evitar la contaminación antropogénica, sin embargo, por trabajos de extracción de recursos naturales y otras actividades propiciadas por el desarrollo de las economías regionales genera focos de contaminación y se puede establecer la presencia de varios elementos y compuestos inorgánicos potencialmente nocivos como es el caso del arsénico.

Algunas actividades humanas incrementan potencialmente la concentración de arsénico en el agua (Wang & Mulligan, 2006). La minería es la industria que más contribuye a la liberación de arsénico los procesos involucrados en la actividad minera pueden incrementar la velocidad de liberación de arsénico a partir de sulfuros y minerales debido a la exposición a fenómenos de meteorización durante las tareas de excavación; asimismo, puede ser arrastrado de algunos yacimientos de metales por acción de cianuros o del drenaje ácido de roca. Otra fuente de arsénico está relacionada con la liberación natural a partir de materiales geológicos y se ha convertido en una amenaza para las fuentes de agua potable (Smedly, 2009).

El arsénico representa una amenaza importante para la salud pública cuando se encuentra en aguas subterráneas contaminadas. El arsénico inorgánico está naturalmente presente en altos niveles en las aguas subterráneas de diversos países, entre ellos la Argentina, Bangladesh, Chile, China, la India, México y los Estados Unidos de América (Smedley and Kinniburgh, 2002). En México, algunos acuíferos se encuentran contaminados con arsénico, excediendo el máximo nivel permisible (25 µg/L). Algunos de estos se encuentran en Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, San Luis Potosí y Zacatecas (CAN, 1999; Del Razo et al., 1990; Camacho et al., 2011; Armienta y Segovia, 2008). Las principales fuentes de exposición son: el agua destinada a consumo humano, los cultivos regados con agua contaminada y los alimentos preparados con agua contaminada. La exposición prolongada al arsénico inorgánico, principalmente a través del consumo de agua contaminada o comida preparada con ésta y cultivos alimentarios regados con agua rica en arsénico puede causar intoxicación crónica. Los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel.

Además de cáncer de piel, la exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón como lo expresa el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) que ha clasificado al arsénico y sus compuestos como cancerígenos para los seres humanos (OMS, 2012).

El arsénico es un oxi-anión inorgánico químicamente similar al nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto que es considerado algunas veces como un metal pesado, aunque estrictamente es un metaloide. En el ambiente, el arsénico se encuentra en múltiples estados de oxidación (-3, 0, +3, y +5). En aguas naturales se encuentra principalmente como arsénico trivalente oxianiónico ó arsenita y arsénico pentavalente o arsenato (Langsch et al, 2012).

Metodología

Para la parte experimental, se consideraron dos etapas, las cuales están asociadas a la búsqueda de las mejores condiciones de las variables fisicoquímicas para el proceso de adsorción.

En la primera etapa se seleccionó la clase de carbón más adecuado, con unas características apropiadas para la adsorción de arsénico. Con base en la disponibilidad de carbones comerciales se caracterizaron dos muestras de carbón y se sometieron a pruebas preliminares de adsorción de arsénico en el estado de oxidación de interés, As (V). La selección se realizó en base a la mayor adsorción observada. Se realizó la caracterización del carbón mediante las pruebas de humedad, densidad, pH, cenizas, índice de yodo, tamaño de poro y área superficial.

La segunda etapa consistió en realizar pruebas para determinar las condiciones de óptimas de pH, tiempo de contacto, y concentración de arsénico, así mismo se hicieron las isotermas de adsorción. Se hicieron pruebas confirmativas mediante las técnicas de IR (Espectroscopia infrarojo), Raman y SEM (espectroscopia de barrido de alta definición).

Resultados y discusión

Selección del carbón

Se evaluaron dos muestras de carbón activado granulado, proporcionadas por la empresa CLARIMEX, el primero de ellos es carbón de madera de Tipo VG 6X20; el segundo es de cáscara de coco de Tipo CG 1000 12X40. Las muestras de carbón se sometieron a calentamiento en un horno, a 140 °C, con el objetivo de eliminar la humedad. Se probaron diferentes dosificaciones de carbón en base seca (1, 3, 6, 9 g) a cada uno de ellos se le agregó un volumen de 60 ml de una solución de As de 500 ppb, se agitaron por 1 hora a 150 rpm y se filtraron por gravedad con papel filtro whatman número 2. De estas soluciones se tomaron alícuotas para ser analizadas por absorción atómica con generación de hidruros, en el espectrofotómetro GBC 932AA y así cuantificar el

arsénico adsorbido, la curva de calibración presentó un coeficiente de correlación lineal de 0.992.

En la figura 1, se presentan los resultados de adsorción de las dos clases de carbón para arsénico pentavalente.

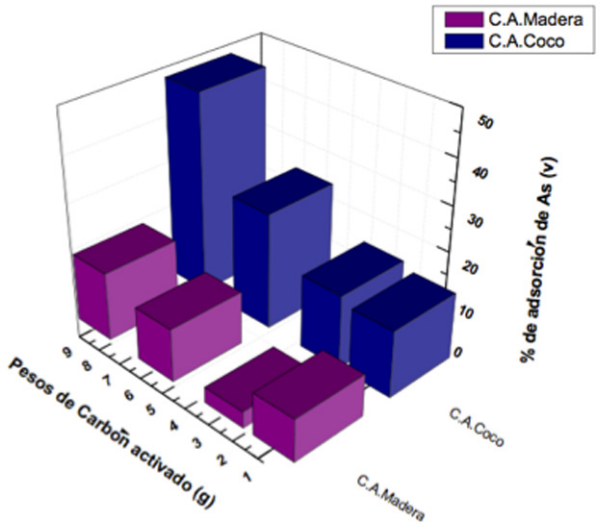


Figura 1. Porcentajes de adsorción de As (V) en carbón de cáscara de coco y madera.

En esta prueba se pudo observar que el carbón de cáscara de coco (B) tiene una adsorción de arsénico (V) del 45.2% para 9 g y el de madera (A) un 15.2% para 9 g, como se presenta en la gráfica 2. Este comportamiento puede deberse al tipo de activación, ya que durante este proceso se forman diferentes grupos funcionales. El carbón de madera está activado de forma química, con ácido fosfórico y el de cáscara de coco de forma física o térmica, está ultima forma de activación elimina los productos volátiles y los alquitranes, aumentando el volumen de poro y área específica, mejorando sus propiedades adsorbentes. (Donaciano et al, 2007).

La resistencia a la abrasión es otra propiedad que presenta el carbón (B) y el carbón (A), la cual se refiere a la resistencia que tiene un material para mantener su forma original cuando éste es frotado contra otro objeto. El carbón (B) tienen un porcentaje de resistencia de abrasión entre 90 - 99, mientras que (A) tiene de 30-50, (Christian, 2009). El porcentaje de (B) es benéfico, ya que no se presentaría desgaste del carbón al someterlo a agitación y se podría realizar una desorción para la recuperación y el reúso del mismo en el proceso de depuración de aguas con arsénico.

Debido a los resultados obtenidos, se seleccionó el carbón de cáscara de coco Tipo CG 1000 12X40, para continuar las pruebas de adsorción de este proyecto, ya que presenta las mejores características de adsorción, y se pueden emplear en la remoción de arsénico en agua, que es uno de los objetivos de la presente investigación.

Determinación de isotermas de adsorción con nitrógeno y distribución de tamaño de poro (BET)

En la figura 2 se pueden ver las isotermas de adsorción de nitrógeno, para las muestras de carbón de cáscara de coco y de madera. Donde para el carbón de madera la isoterma se encuentra en la clasificación 4 de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), que corresponde a materiales mesoporosos con ciclo de histéresis, con tamaño de poro bien definido, su distribución de poro está alrededor de 2.3 nm, con un área de 1163m2/g. El carbón de cáscara de coco tiene una representación gráfica de una isoterma tipo I o de Langmuir, característica de materiales microporos a presiones relativamente bajas asimismo presenta una parte mesoporosa a presiones más altas como lo muestra el gráfico 2, con una distribución de poro alrededor de 1.4 nm, y un área de 1275 m2/g.

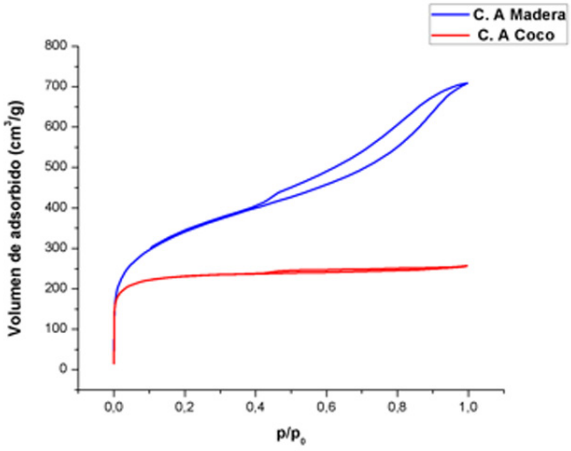


Figura 2. Isotermas de adsorción y Fisisorción de Nitrógeno para el carbón de coco y de madera.

Caracterización del carbón

Una vez seleccionado el carbón de cáscara de coco tipo CG 1000 12X40 se procedió a realizar las pruebas de caracterización como contenido de humedad, densidad aparente, determinación de pH y determinación del índice de yodo, las cuales se compararon con las especificaciones del fabricante.

Tabla 1. Características del carbón de cáscara de coco, proveedor(A), experimentales (B).

CARACTERÍSTICAS	CAG DE COCO (A)	CAG DE COCO (B)
pH Alcalino	08-oct	10.04
Densidad aparente g/cc	0.5	0.43
Humedad	5	6.28
Malla	12X40	12x40
Índice de yodo mg I_2/g	1000	898

Pruebas de adsorción de arsénico (V)

Efecto del pH

Se realizaron pruebas a diferentes pH, 5, 7 y 9; con diferentes pesos de carbón 3, 6 y 9 g, a una concentración de 500 ppb, se agitaron por 4 horas, Se realizó un lavado del carbón de cáscara de coco (CG) con una solución de ácido clorhídrico al 0.5M, con el fin de reducir el porcentaje de iones metálico aumentar el área superficial y mejorar la adsorción de arsénico.

El pH es unos de los factores que influyen en el método, ya que este parámetro afecta la distribución de As (V) en agua, las principales formas de As (V) son $(H_2AsO_4)^-$ y $(HAsO_4)^{2-}$ a valores de pH (2.24 a 6.76) y (6.76 a 11.60) respetivamente, (Chuang et al., 2005; Minovic et al., 2015).

En la figura 3 se observa que los porcentajes de adsorción después del lavado se incrementaron para los diferentes valores de pH, haciéndose notable que a pH ácido se obtienen los mejores resultados de adsorción de As (V), con un porcentaje de adsorción del 89% con 9 g de adsorbente, lo que indica que la especie de As (V) $(H2AsO4)^-$ es más susceptible de presentar adsorción en C.A, (Chuang et al., 2005).

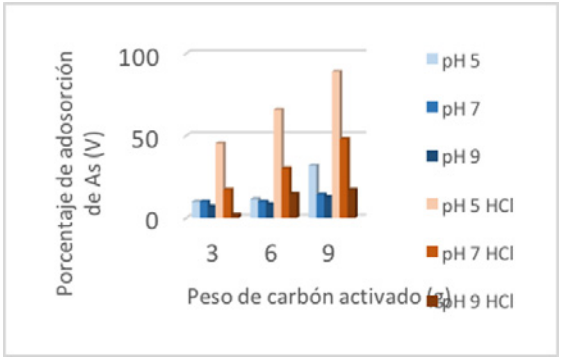


Figura 3. Porcentajes de adsorción de As (V) a diferente pH y peso, antes y después del lavado.

Con esta prueba también se observó que para los diferentes pesos de C.A de 3, 6 y 9 gramos, las diferencias de porcentajes de adsorción no son muy notables, ya que entre 3 y 9 gramos se duplica el porcentaje de adsorción, sin embargo es importante señalar que para lograr esta adsorción, ha sido necesario triplicar el peso de carbón empleado, lo que representaría más desechos y una mayor inversión económica, por este motivo se decidió emplear 3 gramos de C.A, para las pruebas de adsorción siguientes.

Efecto del Tiempo de contacto

El tiempo de contacto es un factor importante en el proceso de adsorción, para evaluar esta condición se realizaron soluciones de 500 ppb de As (V), a pH 5 y con 3 gramos de carbón activado, se tomaron muestras cada 30 min, las cuales se filtraron y se cuantificaron para determinar el porcentaje de adsorción del material.

Los resultados se presentan en la figura 4 en la cual se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto hay un aumento en el porcentaje de adsorción, se puede ver que con un tiempo de contacto final de 240 min y 3 g de carbón, se logró un 90 % de remoción de As (V) (Ayanda, O, 2017).

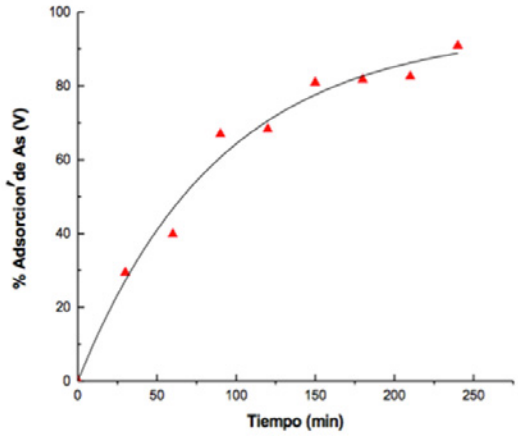


Figura 4. Porcentaje de adsorción de As (V) en carbón de coco respecto al tiempo.

Para determinar La cinética del proceso de adsorción y el tiempo de equilibrio, se probó el modelo de seudo-primer orden, en la figura 5 se observan los datos experimentales los cuales fueron calculados con la ecuación 1.

$$\log(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1\left(\frac{t}{2.303}\right) \quad (1)$$

Donde, q_e, q_t representan las cantidades de arsénico adsorbido en equilibrio y en el tiempo (mg/g), constante de velocidad de adsorción (min^{-1}).

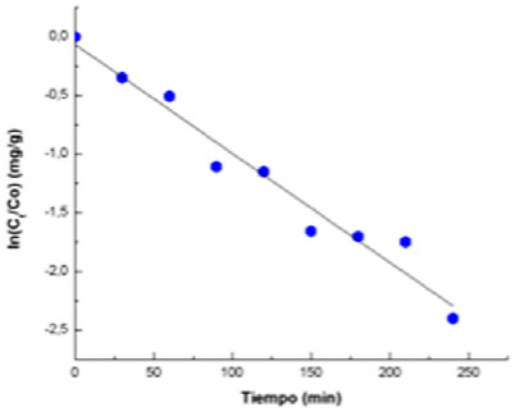


Figura 5. Cinética de la reacción.

Este modelo es lineal, con un coeficiente de correlación lineal de 0.9621 y una constante de velocidad de adsorción K de 0.0093 s^{-1}, esto indica que la adsorción de As (V) sobre carbón activado sigue la cinética de seudo-primer orden (Negrea et al., 2010; Chuang et al., 2005; Olushola et al., 2017). Inicialmente la velocidad de remoción es mayor lo cual puede deberse a una mayor cantidad de sitios vacíos para la adsorción en el adsorbente (Mandal et al., 2013). Con estas pruebas se puede definir que el proceso de adsorción depende del tiempo de contacto. Basándonos en los resultados se determinó que 240 min es el tiempo de equilibrio efectivo para la adsorción de As (V) en carbón activado o de cascara de coco.

Isotermas de adsorción

Para determinar las isotermas de adsorción, se realizó un tren de pruebas, donde se usaron diferentes concentraciones de As (V) 200 – 1500 ppb) y un peso constante de carbón de 3 gramos, se manejó un rango de pH de 4-5 y un tiempo de contacto de 4 horas, además de una agitación a 150 rpm. Con los datos obtenidos se realizaron las isotermas de Langmiur y de Freundlich, para de este modo determinar el tipo de adsorción que está asociado al carbón (CG) seleccionado para este proyecto.

Isoterma de Langmuir

$$\frac{X}{M} = \frac{K_L b * Ce}{1 + K_L Ce} \qquad (2)$$

Linealizada

$$\frac{1}{X/_M} = \frac{1}{K_L \mathrm{b}} * \frac{1}{Ce} + \frac{1}{\mathrm{b}} \qquad (3)$$

Donde, X es la cantidad de contaminante que adsorbe (Co-Ce) (mg), M cantidad de carbón CAG (g), b contante de capacidad de adsorción (mg/g), K_L constante de energía de adsorción (L/mg), Ce concentración de equilibrio (mg/L).

Isoterma de Freundlich

$$\frac{X}{M} = K_F Ce^{1/n} \qquad (4)$$

Linealizada

$$\log\left(\frac{X}{M}\right) = \log K_F + \frac{1}{n} logCe \qquad (5)$$

Donde, X es la cantidad de contaminante que adsorbe (Co-Ce) (mg), M cantidad de carbón CAG (g), b contante de capacidad de adsorción (mg/g), K_L constante de energía de adsorción (L/mg), Ce concentración de equilibrio (mg/L).

Las isotermas de Langmuir y Freundlich son dos funciones comunes para la descripción de la adsorción, las figuras 6 y 7 muestran el comportamiento de cada una, para concentraciones de As (V) en un intervalo de 200 a 1000 ppb.

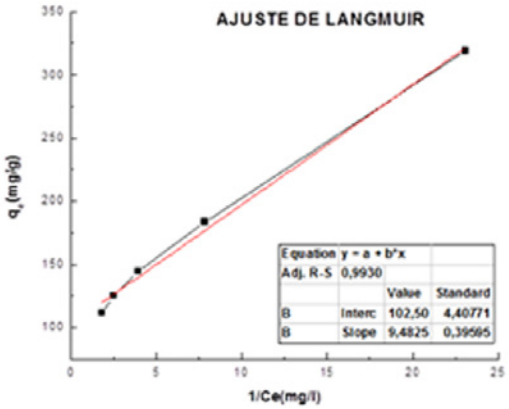


Figura 6. Ajuste de la isoterma de Langmuir.

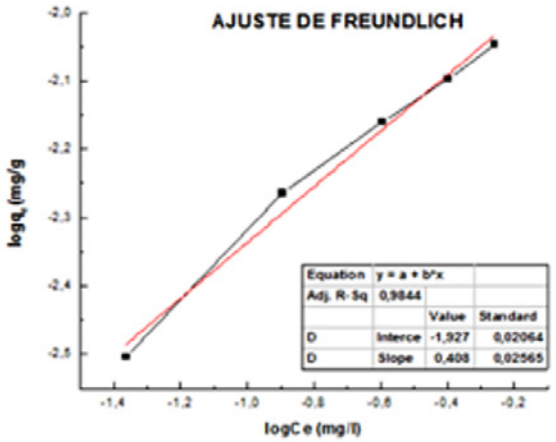


Figura 7. Ajuste de la isoterma de Freundlich.

En la gráfica 6 se observa que para el modelo isotérmico de Langmuir el coeficiente de correlación lineal (R^2) es de 0.9930, para Freundlich, es 0.9844 grafica 7, por lo que se puede determinar que la forma de la isoterma que más se ajusta es el modelo de Langmuir de carácter microporoso y con superficie homogénea, tipo I según la IUPAC. Si comparamos los coeficientes de correlación lineal de los dos modelos, se puede ver que los dos se ajustan al fenómeno de adsorción del material, lo que indica que tiene parte microporosa y mesoporosa, esto se confirmó con los resultados de los análisis de las isotermas de BET, descritos anteriormente. (García A. et al, 2007).

Se determinó el factor de separación para definir si la adsorción es favorable para el tipo de carbón usado.

Factor de separación

$$R_L = \frac{1}{1+K_L * C_o} \qquad (6)$$

Donde, R_L es el Factor de separación, Co la concentración inicial del adsorbato (mg/L) y K_L la constante isotérmica de Langmuir (L/mg).

En la tabla 2 se pueden observar los parámetros calculados con las ecuaciones 3 y 4, correspondientes a las isotermas, con las que se pudieron determinar los valores de las constantes de Langmuir la cual representa el llenado en monocapa de As (V) sobre la superficie del carbón. El llenado en monocapa de Langmuir se define por la capacidad de adsorción (q_o) con valor de 9.75 µg/g para adsorción de As (V), a concentración inicial de 500 ppb y con una energía de unión del sistema y un grado de afinidad (b) de 10.81 (L/mg) , con el valor obtenido de la constante de Langmuir y con la ecuación 6, se determinaron los parámetros de equilibrio adimensional del factor de separación (R_L) usado para conocer la medida de la capacidad adsorbente y predecir las características esenciales de la isoterma de Langmuir, donde si R_L>1 es desfavorable la adsorción, si R_L=1 es lineal, si 0>R_L<1 es favorable y R_L=0 es irreversible (Negrea et al, 2010 y Van et al, 2014). Los valores de las constantes de equilibrio R_L obtenidos corresponden a 0.16. Como se puede apreciar, el coeficiente se encuentra en el rango de 0<R_L<1, con lo que se confirma que es favorable la adsorción de arsénico (V) a temperatura ambiente en carbón activado de cáscara de coco.

Tabla 2. Parámetros de las ecuaciones isotérmicas de adsorción.

	Concentraciones 200 – 1000 (ppb)
Langmuir	b = 9.75x10^{-3} (mg/g)
	K_L=10.81 (L/mg)
	R_L= 0.16
Freundlich	1/n = 0.408
	K_F=0.012

Pruebas confirmativas de adsorción de Arsénico (V)

Análisis de espectroscopia Raman.

Se realizó un análisis de espectroscopia Raman para confirmar la presencia de As (V) en las muestras de carbón obtenidas después del proceso de adsorción. Se realizaron pruebas a concentraciones de 100 ppm de As (V), con las cuales se presenta una señal de intensidad media como se observa en la figura 8.

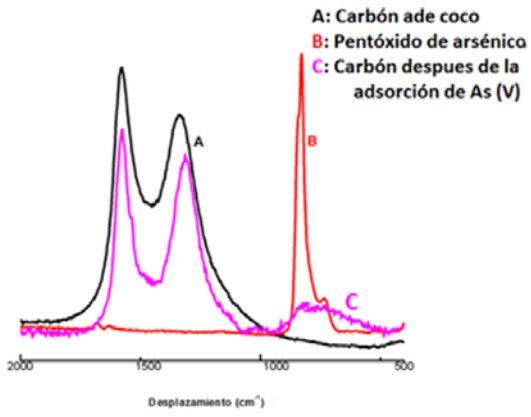


Figura 8. Espectros Raman (A) Carbón de coco, (B) pentóxido de arsénico, (C) Carbón de coco después de la adsorción de arsénico (V) a 100 ppm.

En la gráfica 8 (A) se observa el espectro Raman de la muestra de Carbón activado tomado en el equipo Renishaw In Via , en el intervalo de 1000-1600 cm^{-1} se aprecia la huella digital del carbón activado, en la mayoría de carbonos se presenta dos bandas principales denominadas banda G (1575 cm^{-1}) y banda D (1355 cm^{-1}), en la gráfica 8 (B) de 300-800 cm^{-1} está la señal característica del óxido de arsénico (V), y finalmente en la gráfica 8 (C) se presenta la adsorción de arsénico (V) en carbón activado, se muestra una señal en el intervalo de 500-1000 cm^{-1} la cual corresponde al óxido de arsénico, con lo que se comprueba que se llevó a cabo la adsorción.

Análisis de espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los espectros de Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), (Figura 9) se realizaron para hacer la caracterización de los grupos funcionales del carbono de cáscara de coco, ya que la capacidad de adsorción del carbón depende en parte de la reactividad química de estos grupos en la superficie, por lo que la presencia de diversos grupos contribuyen a la adsorción de diferentes contaminantes del agua (Joshi y Pokharel, 2013).

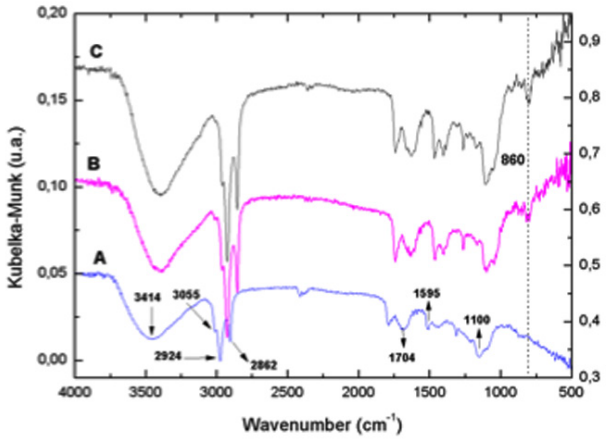


Figura 9. Espectros FTIR (A) carbón de coco, (B y C) carbón con arsénico (V).

El espectro de carbón de coco se muestra en la gráfica 12(A), presenta un pico correspondiente a 3414 cm^{-1} que muestra las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H, enlace de hidrógeno intermolecular de compuestos poliméricos como alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos; que indican la presencia de grupos hidroxilo libres en la superficie de carbono o puede ser agua que se absorbió en el carbón, se observan dos principales bandas las cuales pueden indicar las frecuencias de estiramiento de los grupos C=C aromáticos y C-H aromáticos dando lugar a picos en 2924, 2862 cm^{-1}, el pico de baja intensidad de 3055 cm^{-1} se atribuye al modo de estiramiento C-H indicando la presencia de grupos alquilo, CH, CH2 y CH3 (Joshi, S; Pokharel, 2013; Rampe, M.J.,et al 2011). Del mismo modo, en 1704 cm-1 el pico corresponde a carbonilo C=O vibración de estiramiento en aldehídos, ésteres, cetonas y grupos carboxilo. Un pico de baja señal de 1595 cm^{-1} es de vibraciones de estiramiento C = C en el anillo aromático generalmente encontrado en el material carbonoso (Joshi, S; Pokharel, 2013). En 1100 cm^{-1} se muestra un pico con intensidad media que caracteriza la vibración de estiramiento C-C que se encuentra en la estructura del negro de carbono (Rampe et al., 2011).

Los espectros B y C de la gráfica 12, muestran un desplazamiento de las bandas, esto se puede atribuir a la eliminación de cationes presentes en la superficie debido al lavado que se realizó con una solución de ácido clorhídrico, en estas dos gráficas también se observa una banda alrededor de 860 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica de (As-O), en la muestra de carbón no se registra está banda, lo que indica que fue efectivo el proceso de adsorción de arsénico (V) en agua.

Microscopia Electrónica De Barrido De Alta Resolución (SEM)

La muestra de carbón de coco fue analizada con la técnica de microscopia electrónica de barrido, se tomaron imágenes a diferentes aumentos, la figura 10 fue tomada a 500X donde se aprecia su estructura porosa, y se observa que la morfología superficial de la muestra es compacta, fibrosa y porosa (Hernández, 2011).

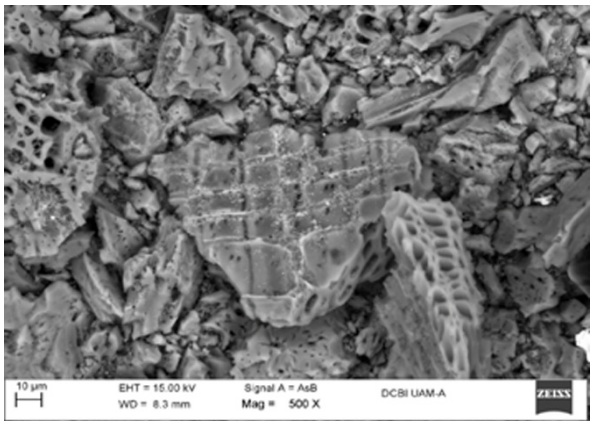


Figura 10. Imagen por medio de Microscopia Electrónica de Barrido del carbón activado de cáscara de coco a 500 X.

En diferentes puntos de la muestra se realizó un análisis elemental, en el cual se aprecian los diferentes elementos que componen el material del carbón de coco.

En el análisis elemental se halló que la muestra está constituida por carbón, oxígeno y cloro. En la figura 11 se observan las señales de estos elementos, con una señal de baja intensidad que corresponde al arsénico (V), lo que confirma que el material adsorbe este contaminante del agua, en la tabla 3 se muestran los porcentajes en peso de los elementos.

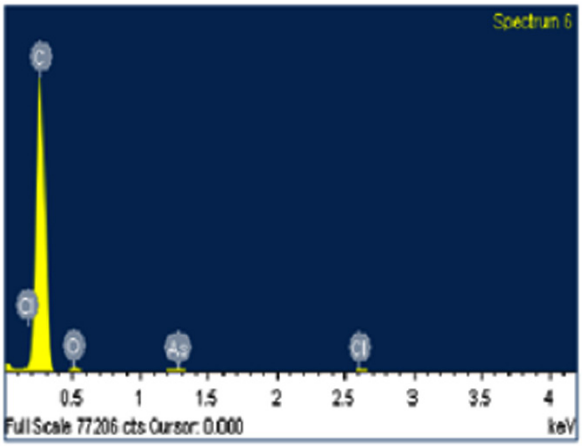


Figura 11. Espectro atómico después de la adsorción de As (V).

Tabla 3. Análisis elemental del carbón.

Elemento	% Peso	% atómico
C	94.04	95.75
O	5.30	4.05
Cl	0.51	0.18
As	0.14	0.02

Conclusiones

Los resultados de las pruebas realizadas muestran que el carbón de cáscara de coco presentó mayor eficiencia para la adsorción de arsénico (V) con respecto al carbón de madera. Esto se debe a sus características adsorbentes como son tamaño de poro, área superficial y grupos funcionales superficiales, el valor de pH de la solución es una variable significativa para la adsorción de As (V), reflejándose en los porcentajes de eficiencia, obteniéndose rendimientos de más del 90% a pH 5.

Otra variable importante del proceso de adsorción, es el tiempo de contacto de la solución con el carbón, el cual siguió una cinética de seudo-primer orden con un coeficiente de correlación de 0.9621 y una contante de velocidad de 0.0093 min^{-1}, presentando la mayor eficiencia de adsorción a 240 minutos para un peso de 3 gramos de carbón, el estudio de las isotermas de adsorción de As (V), reportó un modelo de isoterma de tipo I o de Langmuir, con un llenado de monocapa de As (V) sobre la superficie del carbón, con una capacidad de adsorción de 9.75 µg As/g de carbón para una concentración de 500 ppb, el factor de separación de 0.16 se encuentra dentro del intervalo de $0>R_L<1$ lo que indica que la adsorción es favorable para As (V) en carbón activado.

Referencias

Armienta M. A., Segovia N., (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. Environ. *Geochem. Health* 30: 345-353.

Ayanda O., Malomo D., Sodeinde K., Oyedele O., Nimat O., (2017). Isothermo, kinetics, and thermodynamics of arsenic (III) adsorption onto activated carbon, *Journal of Environment & Biotechnology,* 6 (1): 179-185.

Camacho L., Gutiérrez M., Alarcón-Herrera M.T., Villalba M.L., Deng, S., (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. C*hemosphere* 83: 211-225.

Chuang C., Fan M., Xu M., Brown R., Sung S., Saha B., Huang C., (2005). Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls*, Chemosphere,* 61: 478-483.

Del Razo L. M., Arellano M. A., Cebrián M. E., (1990). The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environ. Pollut*. 64: 143-153.

Donaciano L., Gonzales A., Gordon M., Martín N., (2007). Obtención de carbon activado a partir de la cascara de coco, ContactoS, 64: 39-48.

Joshi S., Pokharel B. (2013). Preparation and characterization of activated carbon from lapsi (choerospondias axillaris) seed Stone by chemical activation witn potassium hydroxide*. Journal of the Institute of Engineering*, 9: 79-88.

Langsch J., Costa M., Moore L., Morais P., Bellezza A., Falcão S. (2012). New Technology for Arsenic Removal from Mining Effluents. *Journal of materials research and technology,* 1(3): 178-181.

Mandal S., Kumar M., Kishore R., (2013). Adsorption studies of arsenic (III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), *Water Resources and Industry,* 4: 51-67.

Minovic T. Z, Golicovski J. J, Stoiljkovic M. M, Jokin B .M, Zivkovic L. S., Matovic B. Z B. (2015). B.M Surface characterization of mesoporous carbon cryogel and its application in arsenic (III) adsorption from aqueous solutions: *Microporous and Mesoporous Materials* 201: 271–276.

Negrea A., Ciopec M., Lupa L., Muntean C., Laxau R., (2010). Kinetic and thermodynamic aspects of arsenic (III) adsorption onto iron oxide obtained from iron oxalate, *Water Pollution* X. 135: 117-128.

Olushola A., Dosu M., Kehinde S., Oyebamiji O., Omowumi, A., (2017). Isotherm, kinetics, and thermodynamics of arsenic(III) adsorption onto activated carbon, *Journal of Environment y Biotechnology Research,* 6:179-185.

Organización mundial de la salud (2012). Nota descriptiva N°372.

Rampe J., Setiaji B., Trisunaryanti W, (2011). Fabrication and characterization of carbon composite from coconut shell carbon. Indo*. J. Chem*, 11: 124-130.

Smedley P. L., Kinniburgh D. G., (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. Appl*. Geochem*. 17: 517-568.

Smedly P. (2009). Sources and distribution of arsenic in groundwater and aquifers. En A. AURELI (presidencia]), International Groundwater Resources Assessment Centre. Arsenic in Groundwater: A World Problem. Seminario realizado en Utrecht, Holanda.

Vinh V., Zafar M., Behera S., (2015). Arsenic (III) removal from aqueous solution by raw and zincloaded pine cone biochar: equilibrium, Kinetics, and thermodynamics studies*. Environ. Sci. Technol*. 12: 1283–1294.

Wang S., Mulligan C., (2006). Occurrence of Arsenic Contamination in Canada: Sources, Behavior and Distribution. Science of the Total Environment, 366 (2–3): p. 701-721

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Eliminación de dureza del agua por medio de aireación. Caso de estudio

Romo Toledano Jesús Humberto[1*], Chilpa Navarrete Arturo[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Academia de Ingeniería Ambiental, Unidad profesional Adolfo López Mateos S/N Edificio Z-6 2º Piso, México D.F., 07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Academia de Ingeniería Ambiental, Unidad profesional Adolfo López Mateos S/N Edificio Z-6 2º Piso, México D.F., 07738, México.

*Autor para correspondencia: jromo@ipn.mx

Recibido:
15/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Eliminación de dureza, aireación, óxidos de calcio.

Keywords
Elimination of hardness, aeration, calcium oxide.

RESUMEN

La trascendencia de la calidad del agua ha tenido un lento desarrollo. Hasta finales del siglo XIX no se reconoció el agua como origen de numerosas enfermedades infecciosas. Hoy en día, la importancia tanto de la cantidad como de la calidad del agua está fuera de toda duda. El proceso de nanoaireación que originalmente estaba diseñado a la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, resulto ser una alternativa para la precipitación de sales de calcio (eliminación de dureza) del agua tratada, ya que requiere de 10 min de tiempo de residencia dentro del aireador, viéndose reflejado no solo en el ahorro del tiempo, energía, reactivos y resinas de intercambio iónico. Como lo muestran los resultados, la determinación de la dureza en el agua de los pozos profundos (entrada al sistema de aireación) registró un valor máximo de 180.5 mg/L y un mínimo de 143 mg/L. La dureza a la salida del aireador fue de 75 mg/L, obteniéndose una eficiencia de remoción de la dureza del 35.5 al 41.55%.

ABSTRACT

The importance of water quality has been slow to develop. Until the late nineteenth century the water was not recognized as the origin of many infectious diseases. Today, the importance of both quantity and water quality is beyond doubt. The nanoair conditioning process that was originally designed for the elimination of volatile organic compounds, turned out to be an alternative for the precipitation of calcium salts (elimination of hardness) of the treated water, since it requires 10 min of residence time inside the aerator, being reflected not only in the saving of time, energy, reactive and ion exchange resins. As the results show, the determination of the hardness in the water of the deep wells (entrance to the aeration system) was registered a maximum value of 180.5 mg/L and a minimum of 143 mg/L. The hardness at the exit of the aerator was 75 mg/L, obtaining an efficiency of removal of the hardness from 35.5 to 41.55%.

Introducción

El agua es uno de los recursos naturales esenciales para la vida del hombre, y junto con el aire, la tierra y la energía solar constituye los cuatro recursos primordiales en que se apoya el desarrollo vital de una población.

La trascendencia de la calidad del agua ha tenido un lento desarrollo. Hasta finales del siglo XIX no se reconoció el agua como origen de numerosas enfermedades infecciosas. Hoy en día, la importancia tanto de la cantidad como de la calidad del agua está fuera de toda duda.

El agua es el líquido más abundante y la sustancia más común de la tierra. Cubre el 72% de la superficie terrestre. Se encuentra en la naturaleza en estado líquido, sólido (hielo y nieve) y gaseoso (vapor de agua) en la atmosfera. Es esencial para la vida; entre un 65 y 70% en masa del cuerpo humano es agua.

El agua se encuentra en la naturaleza con diversas formas y características y cada una de ellas tiene su función dentro del gran ecosistema del planeta Tierra. La que nos interesa, principalmente, para los usos humanos, es en forma líquida y la conocida como agua dulce, en la cual existe una gama de componentes en disolución en pequeña proporción, que la hace más o menos apta para los distintos usos, para lo cual se han desarrollado una serie de normas que definen la calidad y tratan de regularla, desde el agua para el consumo directo o agua potable, hasta el agua para usos industriales. Esta agua dulce es solo una pequeña parte del conjunto de agua que existe en la tierra y, a su vez, de ella solo es aprovechable otra pequeña parte.

Dureza del agua

El termino dureza del agua se refiere a la cantidad de sales de calcio y magnesio disueltas en el agua. Estos minerales tienen su origen en las formaciones rocosas calcáreas, y pueden ser encontrados, en mayor o menor grado, en la mayoría de las aguas naturales. A veces se da como límite para denominar a un agua como dura una dureza superior a 120 $mgCaCO_3/L$.

Aguas naturales

Un 97% de la gran cantidad de agua que se encuentra en la superficie Terrestre está formando los océanos. El 2.1% se encuentra en forma de capas de hielo y glaciares y el resto, el 0.7%, lo forman ríos, lagos y aguas subterráneas. El agua está sometida a un continuo proceso de redistribución. Se evapora de los lagos y ríos, incorporándose a la atmosfera, y luego retorna en forma de lluvia y nieve, que se desplaza por la superficie y se filtra a través de los suelos hasta que, finalmente, vuelve a los mares. En el curso de este ciclo se disuelve muchas de las sustancias de la corteza terrestre que, eventualmente se acumulan en los océanos.

Dureza del agua

El agua adquiere la dureza cuando pasa a través de las formaciones geológicas que contienen los elementos minerales que la producen y por su poder solvente los disuelve e incorpora. El agua adquiere el poder solvente, debido a las condiciones acidas que se desarrollan a su paso por la capa de suelo, donde la acción de las bacterias genera CO_2, el cual existe en equilibrio con el ácido carbónico. En estas condiciones de pH bajo, el agua ataca las rocas, particularmente a la calcita ($CaCO_3$), entrando los compuestos en solución.

El carbonato cálcico ($CaCO_3$) es el carbonato más importante, que se presenta en la naturaleza como caliza, mármol y, en estado puro, como calcita. El $CaCO_3$ se produce como precipitado difícilmente soluble al pasar CO2 a través de una disolución de hidróxido cálcico, así como durante el fraguado del mortero de cal, que es una mezcla de arena, cal apagada [$Ca(OH)_2$] y agua:

$$Ca^2 + 2OH + CO_2 \rightarrow CaCO_3\,(\text{Precipitado}) + H_2O$$

Otros minerales importantes del tipo de los carbonatos son la dolomita $(Ca,Mg)CO_3$, en el que la mitad de los iones han sido sustituido por iones y además el carbonato de zinc, el carbonato de manganeso y el carbonato de hierro. Los últimos constituyen minerales valiosos.

La calcita es un mineral que puede cristalizar en varias formas dando lugar a cristales generalmente blancos o incoloros, pero que a veces están tenidas de otras coloraciones. Su nombre viene del latín Calx, que significa cal viva. Es el mineral más estable que existe de carbonato de calcio, frente a los otros dos polimorfos con la misma fórmula química, aunque distinta estructura cristalina: el aragonito y la vaterita, más inestables y solubles.

El agua que contenga CO_2 al tomar contacto con las formaciones de calcita, se transformará paulatinamente en hidrogeno carbonato, con lo que se disolverá:

$$CaCO_3 + H_2O_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

El proceso real es:

$$CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2HCO_3$$

El $CaCO_3$ se disuelve tanto más, cuanto mayor sea la cantidad de CO_2 que contiene el agua.

De esta forma se produce la "dureza debida a los carbonatos" de las aguas naturales, es decir, debida a su contenido en iones HCO_3 Las aguas subterráneas y que discurren por campos con formaciones de calcita son particularmente duras. Por el contrario, el agua de los grandes lagos suele ser relativamente blanda, puesto que las algas y las plantas superiores durante los procesos de asimilación (verano) substraen CO_2 a los iones HCO_3 y con ello se puede producir la precipitación del carbonato cálcico (por inversión de la reacción anterior).

Dureza Temporal

La dureza que se debe a los bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio se denomina dureza temporal y puede eliminarse por ebullición, que al mismo tiempo esteriliza el agua.

Otra forma de explicarlo, cuando la dureza es numéricamente mayor que la suma de las alcalinidades de carbonatos y bicarbonatos, la cantidad de dureza que es su equivalente a esta suma se le llama dureza carbonatada, también llamada temporal, ya que, al elevarse la temperatura del agua hasta el punto de ebullición, el calcio y el magnesio se precipitan en forma de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio respectivamente.

La dureza temporal también puede ser eliminada por la adición del hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$).

$$CaCO_{3(S)} + H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)} \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)}$$

El carbonato de calcio es menos soluble en agua caliente que en agua fría, así que al hervir (que contribuye a la formación de carbonato) se precipitara el bicarbonato de calcio fuera de la solución, dejando el agua menos dura.

Los carbonatos pueden precipitar cuando la concentración de ácido carbónico disminuye, con lo que la dureza temporal disminuye, y si el ácido carbónico aumenta puede aumentar la solubilidad de fuentes de carbonatos, como piedras calizas, con lo que la dureza temporal aumenta. Todo esto está en relación con el pH de equilibrio de la calcita y con la alcalinidad de los carbonatos. Este proceso de disolución y precipitación es el que provoca las formaciones de estalagmitas y estalactitas.

Dureza permanente

La dureza residual se conoce como dureza no carbónica o permanente. La dureza permanente no puede ser eliminada al hervir el agua, es usualmente causada por la presencia del sulfato de calcio y magnesio y/o cloruros en el agua, que son más solubles mientras sube la temperatura hasta cierto valor, luego la solubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Puede ser eliminada utilizando el método SODA (sulfato de sodio).

Otra explicación es que la cantidad de dureza en exceso de la carbonatada se le llama dureza de no carbonatos y se distingue como permanente, es decir, no puede eliminarse por agitación térmica, sino que son necesarios procesos químicos para eliminarla del agua.

Las aguas que poseen esta dureza pueden ablandarse añadiendo carbonato de sodio y cal, o filtrándolas a través de zeolitas naturales o artificiales que absorben los iones metálicos que producen la dureza, y liberan iones sodio en el agua. Los detergentes contienen ciertos agentes separadores que inactivan las sustancias causantes de la dureza del agua.

El hierro, que produce un sabor desagradable en el agua potable, puede extraerse por medio de la aireación y sedimentación, o pasando el agua a través de filtros de zeolita. También se puede estabilizar el hierro añadiendo ciertas sales, como los polifosfatos.

Grados de la dureza del agua

El grado de dureza es una medida de la concentración total, en peso, del contenido de iones Ca^2+ y Mg^2+, expresada como equivalente de carbonato de calcio y usualmente medida en partes por millón o miligramos por litro. El siguiente ejemplo ilustra como la dureza expresada como equivalente de carbonato de calcio es calculada para un agua que contiene 285 ppm de Ca y 131 ppm de Mg.

Existen grados de dureza del agua americanos, franceses, alemanes e ingleses que a continuación se mencionan con sus equivalencias en mg $CaCO_3$/L de agua.

- Grado americano (a°): Equivale a 17,2 mg $CaCO_3$/L de agua.
- Grado francés (°f): Equivale a 10 mg $CaCO_3$/L de agua.
- Grado alemán (Deutsche Harte, °dH): Equivale a 17,9 mg $CaCO_3$/L de agua.
- Grado inglés (°e) o grado Clark: Equivale a 14,3 mg $CaCO_3$/L de agua.

Clasificación de la dureza del agua

La clasificación de la dureza del agua según los diferentes grados hidrotimétricos y su equivalencia en mg $CaCO_3$/L de agua: Grado americano (a°), Grado francés (°f), Grado alemán (Deutsche Harte, °dH) y Grado inglés (°e) o grado Clark; es la siguiente:

Tabla 1. Tipos de agua.

Tipos de agua	a°	°f	ºdH	ºe
Agua blanda	≤ 17	≤1.7	≤0.95	≤1.19
Agua levemente dura	≤ 60	≤6.0	≤3.33	≤4.20
Agua moderadamente dura	≤120	≤12.0	≤6.70	≤8.39
Agua dura	≤180	≤18.0	≤10.05	≤12.59
Agua muy dura	>180	>18.0	>10.05	>12.59

En muchos países se clasifica la dureza del agua mg/L CaCO3 según los siguientes valores:

Tabla 2. Tipos de agua.

Dureza (mg/L $CaCO_3$)	Tipos de agua
0-75	Agua Blanda
75-150	Agua Semi Dura
150-300	Agua Dura
Más de 300	Agua muy Dura

Aireación

La finalidad de la aireación es remover el exceso de gases disueltos en el agua y las sustancias volátiles (dióxido de carbono en altas concentraciones, hidrógeno sulfurado, sustancias aromáticas y cloro), así como incorporar oxígeno al agua para oxidar los compuestos ferrosos y manganosos e incrementar el oxígeno y nitrógeno disueltos. Además, con esta aireación poder precipitar la dureza del agua, en la práctica, se encuentran una gran variedad de unidades de aireación

Aireadores por gravedad:

- Tipo escalera;
- Tipo cascadas múltiples;
- Tipo bandejas con orificios;

Aireadores de boquilla;
Aireadores de aire comprimido;
Aireadores por aspersión.
Sistema de aireación convencional

La facilidad o dificultad con que un gas es absorbido por el agua depende de algunos factores como la solubilidad del gas en agua. Existen una gran variedad de gases que pueden ser absorbidos por el agua, como por ejemplo el amoniaco que es más soluble en el agua que el oxígeno y el dióxido de carbono.

Existen varias teorías que han sido estudiadas para explicar el mecanismo de transferencia de gases en el agua y que han sido ampliamente utilizadas

En general, se explica el mecanismo por el cual sucede la transferencia de un gas en el agua y algunos factores que influyen en este proceso, principalmente con el oxígeno y el dióxido de carbono, debido a la importancia que estos gases tienen en la calidad del agua.

Aireación y transferencia de gases

La aireación y la transferencia de gases sirven para varios propósitos en los procesos de purificación de agua y tratamiento de aguas residuales. Los principales parámetros involucrados en este proceso son, la solubilidad de los gases y su difusión.

En estos procesos, cuando una cantidad constante de líquido se pone en contacto con un gas o una mezcla gaseosa bajo condiciones de presión y temperatura constantes; sucederá que algunas moléculas gaseosas se transferirán de la fase gaseosa hacia la líquida; conforme más gas se transfiera al líquido cruzando la interfase gas-líquido con una rapidez proporcional a su concentración en el líquido. Mientras más gas se transfiere, se alcanzará un punto en el cual el gas regresará a la fase gaseosa; esto sucederá a una rapidez equivalente a la rapidez con que el gas entró al líquido. Además, la concentración en cada fase alcanza un valor uniforme. Es decir, se ha alcanzado (desarrollado) un equilibrio dinámico y mientras las moléculas de gas pasan de una fase a otra, la transferencia neta vale cero. En este instante, la concentración en cada fase permanece constante. Si se adiciona más gas al sistema, se establecerá uno o varios equilibrios nuevos, con concentraciones mayores en cada fase.

Si se agrega más gas al sistema, se puede llegar a establecer la relación de concentraciones al equilibrio en cada fase. Así, se define la fracción molar en equilibrio para el gas (ya) y para el líquido (xa) respectivamente. (Figura 1). Estas fracciones se pueden representar mediante una curva de equilibrio:

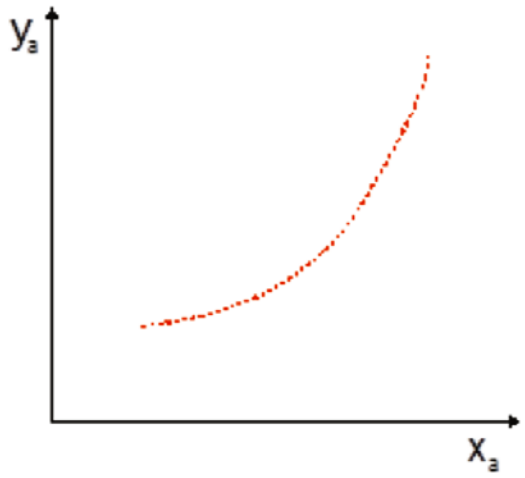


Figura 1. Curva de Equilibrio concentración de gas ene líquido.

Esta curva de equilibrio solamente depende de la temperatura y presión del sistema, no así de la cantidad de líquido o gas en él. Es importante resaltar que las concentraciones al equilibrio en cada fase no son iguales; sin embargo, el potencial químico si lo es, por lo que, en realidad, este potencial es el responsable de que el transporte entre ambas fases cese.

Para estimar la curva de equilibrio, se puede partir de la ley de Raoult, la cual establece que el equilibrio entre un gas ideal y una fase líquida se representa por:

$$y_a P = x_a P_a$$

Donde Pa es la presión de vapor del componente a puro a la temperatura de equilibrio y P es la presión de equilibrio. Si el líquido no se comporta idealmente, entonces, la ley de Raoult se modifica:

$$y_a P = x_a \gamma_a P_a$$

Donde ga es el coeficiente de actividad del componente a en solución. Por otro lado, para soluciones diluidas, se tiene la ley de Henry:

$$p_a = y_a P_a = H x_a$$

Donde pa es la presión parcial de a en equilibrio y H es la constante de la ley de Henry. En el caso de la distribución de soluto entre dos líquidos inmiscibles, se tiene una relación análoga a la ley de Henry:

$$c_{a,l1} = k c_{a,l2}$$

Donde k es el coeficiente de distribución, $ca,_{l1}$ y $ca,_{l2}$ representan la concentración de la especie a en el líquido 1 y 2 respectivamente.

Independientemente del sistema bajo estudio, la distribución de componentes entre dos fases satisfacen los siguientes principios:

1. Bajo condiciones de estado constantes (presión y temperatura), la regla de las fases de Gibbs establece una serie de relaciones de equilibrio que a su vez se pueden representar mediante curvas de equilibrio-distribución.

2. Cuando un sistema está en equilibrio, el transporte de masa entre fases vale cero.

3. Si un sistema está fuera del equilibrio, existirá difusión entre las fases presentes, provocando que la composición del sistema se desplace hacia el equilibrio. Si al sistema se le da el tiempo suficiente, este alcanzará la condición de equilibrio.

La transferencia de masa es la migración de un componente en una mezcla, pudiendo ser tanto en la misma fase como desde una fase a otra debido al desplazamiento del estado del equilibrio.

Existen diferentes maneras de cuantificar el transporte de masa a través de interfases entre especies, las cuales son: la teoría de la película, la teoría de la penetración y teoría de creación de nuevas superficies. La teoría de la película únicamente toma en cuenta la diferencia de concentración entre el gas inyectado y el líquido, la teoría de la penetración y renovación son similares, toman en cuenta la diferencia de concentraciones, sin embargo, estas teorías dependen de la velocidad del fluido y el tiempo de residencia respectivamente.

La teoría de la película indica que existe una capa estacionaria de fluido inmediatamente adyacente a la interfase que contiene toda la resistencia a la transferencia de masa. El transporte que se lleva a cabo en la interfase puede ser calculado al evaluar el transporte molecular a través de una película sin agitación adyacente a la interfase del espesor de la capa límite.

Esta teoría indica que el coeficiente de transferencia de masa k, es proporcional al coeficiente de difusión D e independiente de la velocidad del fluido u.

Metodología

Desarrollo experimental de disminución de la dureza

En la ciudad de Querétaro, dentro de una terminal de almacenamiento de combustibles, se desarrolló la experimentación que a continuación se describe. El agua procedente de pozos de extracción se trata para eliminar los compuestos orgánicos volátiles presentes en el agua extraída mediante la tecnología de nanoaireación. Al eliminar los compuestos volátiles en el sistema de aireación, y debido a la concentración tan alta de dureza presente en el agua de pozo profundo, el sistema de aireación precipita la dureza de sales de calcio lo que ocasiona una incrustación severa en la tubería de conducción de agua.

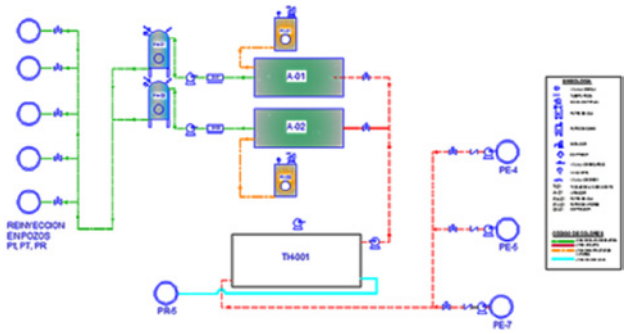


Figura 2. Sistema de tratamiento.

Equipo de aireación

Para llevar a cabo este tratamiento se eligió implementar una tecnología de innovación denominada RCTS-30 HS de la compañía IonicWater Technologies, previamente utilizada para el lavado de jales de minerales.

La premisa de servicio fue que el tambor del cual está constituido el equipo, podría ser utilizado como medio de aireación que podría ofrecer las siguientes ventajas:

- Menor consumo de energía eléctrica (<1000 watts).
- Mayor suministro de oxígeno (3 Kg por HP por hora)
- Flexibilidad operativa
- Mayor absorción de oxígeno por tamaño de partícula disponible
- Eliminación de tanques de reacción, compresores, difusores y agitadores usados en sistemas tradicionales.

En la figura siguiente, se observa que el aireador cuenta con dos tambores rotatorios, cada uno con una longitud de 2.43 m. Cada tambor tiene 16,380 perforaciones de 1.6 cm de diámetro. El área total es de 65.19 m^2 y tiene una capacidad de tratamiento 20 *lps*. En total se emplearon cuatro equipos, para establecer cuatro circuitos de tratamiento de aguas contaminadas.

El sistema de aireación tiene el objetivo de realizar el mismo desprendimiento de los compuestos volátiles presentes en el agua a tratar, tal como se hiciera en laboratorio.



Figura 3. Incrustación en tubería de acero galvanizado de 2".



Figura 4. Incrustación en tubería de PVC de 2".

Este sistema introduce oxígeno al agua durante la rotación de los tambores, llevando a cabo una reacción de oxidación y ayudando a romper los enlaces de hidrocarburos, así como separar los compuestos volátiles, que se dirigen a un adsorbedor de gases.



Figura 5. Aireador vista frontal.



Figura 6. Aireador vista lateral.

En las siguientes tablas se presentan los resultados de la determinación de dureza realizada a corriente de alimentación de agua al sistema de aireación (directamente del pozo) y a la corriente de salida del mismo.

De esta manera se observó que existe una disminución considerable de la dureza total presente en el agua extraída de los pozos.

La experimentación se realizó durante el periodo comprendido entre el 05 de marzo al 18 de junio de 2015, a un total de 74 muestras tanto de entrada como de salida.

Adicionalmente, se muestran otros parámetros determinados a las mismas muestras como son: Temperatura, Oxígeno Disuelto, Potencial de Hidrógeno, Conductividad, Demanda Química de Oxígeno, Alcalinidad Total y Óxido de Silicio.

Tabla 3. Muestreo 05 de marzo de 2015.

MUESTRA 05 de Marzo de 2015	EP	SA (1)
T(°C)	24.6	24.3
O.D.(mg/L)	3.11	7.19
pH	7.84	8.62
K (µs/cm)	838	827
DQO (mg/L)	101	35
DT (mg/L)	143	97.4
AT (mg/L)	347	529.3
SiO_2(mg/L)	----	----

Nomenclatura:
EP Entrada al proceso
DT Dureza total
SA(1) Salida de Aireador
AT Alcalinidad total
SA(2) Salida de Aireador
SiO_2 Determinación
SFP Salida Filtro Pemex

Tabla 4. Muestreo 06 de marzo de 2015.

MUESTRA 06 de marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	25.9	25.3	25.6
O.D.(mg/L)	2.66	6.84	6.96
pH	7.68	8.6	8.57
K (µs/cm)	838	827	793
DQO (mg/L)	97	49	42
DT (mg/L)	----	----	118
AT (mg/L)	----	----	320.4
SiO_2(mg/L)	101	102	101

Tabla 5. Muestreo 09 de marzo de 2015.

MUESTRA 09 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	28.5	26.1	27.1
O.D.(mg/L)	2.12	7.11	6.84
pH	7.6	8.6	8.59
K (µs/cm)	834	718	808
DQO (mg/L)	115	28	32
DT (mg/L)	151.98	89.4	98.34
AT (mg/L)	339.09	277.68	284.8
SiO_2(mg/L)	102	98	98

Tabla 6. Muestreo 11 de marzo de 2015.

MUESTRA 11 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	26.8	27	27.8
O.D.(mg/L)	2.11	6.86	6.81
pH	7.52	8.62	8.45
K (µs/cm)	828	721	796
DQO (mg/L)	96	34	44
DT (mg/L)	155.55	92.9	109.06
AT (mg/L)	338.2	281.24	307.05
SiO_2(mg/L)	102	99	100

Tabla 7. Muestreo 13 de marzo de 2015.

MUESTRA 13 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	26.8	26.8	27.7
O.D.(mg/L)	2.54	6.69	6.65
pH	7.58	8.66	8.5
K (µs/cm)	827	781	790
DQO (mg/L)	126	37	43
DT (mg/L)	157.3	109	126.9
AT (mg/L)	337.3	297.2	309.7
SiO_2(mg/L)	98	98	96

Tabla 8. Muestreo 18 de marzo de 2015.

MUESTRA 18 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	27.7	26.5	27.4
O.D.(mg/L)	2.48	7.19	6.99
pH	7.55	8.56	8.52
K (µs/cm)	844	775	792
DQO (mg/L)	107	36	39
DT (mg/L)	150.1	98.3	103.7
AT (mg/L)	335.5	293.7	304.3
SiO_2(mg/L)	96	96	96

Tabla 9. Muestreo 20 de marzo de 2015.

MUESTRA 20 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	27.4	26.6	27.9
O.D.(mg/L)	2.58	7.18	6.89
pH	7.54	8.62	8.5
K (µs/cm)	839	762	764
DQO (mg/L)	113	46	43
DT (mg/L)	151.98	89.4	91.18
AT (mg/L)	----	----	----
SiO_2(mg/L)	97	97	97

Tabla 10. Muestreo 20 de marzo de 2015.

MUESTRA 23 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	28.2	28.4	28.2
O.D.(mg/L)	2.82	6.98	6.99
pH	7.52	8.58	8.47
K (µs/cm)	840	759	802
DQO (mg/L)	107	33	39
DT (mg/L)	----	----	----
AT (mg/L)	----	----	----
SiO_2(mg/L)	----	----	----

Tabla 11. Muestreo 25 de marzo de 2015.

MUESTRA 25 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)	S.F.P.
T(°C)	27.8	27.9	28.1	23
O.D.(mg/L)	2.26	7.01	6.76	2.77
pH	7.55	8.54	8.31	7.7
K (µs/cm)	844	778	831	779
DQO (mg/L)	101	32	34	19
DT (mg/L)	150.1	92.9	114.4	----
AT (mg/L)	----	----	----	----
SiO2(mg/L)	97	99	99	----

Tabla 12. Muestreo 27 de marzo de 2015.

MUESTRA 27 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	27.8	27.1	26.6
O.D.(mg/L)	2.06	7.09	6.96
pH	7.58	8.56	8.53
K (µs/cm)	769	715	759
DQO (mg/L)	110	32	44
DT (mg/L)	151.98	94.76	105.49
AT (mg/L)	----	----	----
SiO2(mg/L)	99	99	99

Tabla 13. Muestreo 31 de marzo de 2015.

MUESTRA 31 de Marzo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	28.2	28.4	28.2
O.D.(mg/L)	2.5	6.98	6.98
pH	7.52	8.17	8.14
K (µs/cm)	802	765	780
DQO (mg/L)	107	23	28
DT (mg/L)	----	----	----
AT (mg/L)	----	----	----
SiO2(mg/L)	----	----	----

Tabla 14. Muestreo 27 de marzo de 2015.

MUESTRA 07 de Abril de 2015	EP	SA (1)	SA (2)	S.F.P
T(°C)	27.8	28.2	28.2	25.2
O.D.(mg/L)	2.47	6.7	6.75	2.97
pH	7.47	8.41	8.38	7.67
K (µs/cm)	760	778	790	726
DQO (mg/L)	105	45	47	25
DT (mg/L)	155.5	91.1	100.1	----
AT (mg/L)	----	----	----	----
SiO2(mg/L)	106	105	104	----

Tabla 15. Muestreo 16 de abril de 2015.

MUESTRA 16 de Abril de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	28.4	28.4	28.4
O.D.(mg/L)	2.49	6.81	6.71
pH	7.56	8.44	8.43
K (µs/cm)	818	714	763
DQO (mg/L)	106	35	35
DT (mg/L)	159.13	98.34	109.06
AT (mg/L)	----	----	----
SiO2(mg/L)	102	101	102

Tabla 16. Muestreo 21 de abril de 2015.

MUESTRA 21 de Abril de 2015	EP	SA (1)	SA (2)	Cisterna	SFP
T(°C)	28.6	27.8	27.8	28.1	26.9
O.D.(mg/L)	2.51	6.6	6.59	2.14	2.85
pH	7.61	8.44	8.42	7.47	7.61
K (µs/cm)	829	785	716	813	730
DQO (mg/L)	98	28	44	30	19
DT (mg/L)	153	94	105.5	----	----
AT (mg/L)	----	----	----	----	----
SiO2(mg/L)	102	103	102	----	----

Tabla 17. Muestreo 29 de abril de 2015.

MUESTRA 29 de Abril de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	27.6	27.8	27.5
O.D.(mg/L)	2.43	6.06	6.45
pH	7.62	8.07	8.43
K (µs/cm)	808	810	757
DQO (mg/L)	----	----	----
DT (mg/L)	153.7	132.3	98.3
AT (mg/L)	293.8	268.9	237.3
SiO2(mg/L)	104	104	103

Tabla 18. Muestreo 05 de mayo de 2015.

MUESTRA 05 de Mayo de 2015	EP	SA (2)	Cisterna	S.F.P.
T(°C)	28.3	27.6	28.3	26.1
O.D.(mg/L)	1.43	6.71	1.54	2.55
pH	7.39	8.52	7.39	7.56
K (µs/cm)	813	710	802	767
DQO (mg/L)	----	----	----	----
DT (mg/L)	150.19	85.82	----	----
AT (mg/L)	287.1	228.2	----	----
SiO2(mg/L)	104	103	----	----

Tabla 19. Muestreo 12 de mayo de 2015.

MUESTRA 12 de Mayo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)
T(°C)	28.1	26.5	28.1
O.D.(mg/L)	1.85	6.7	6.7
pH	7.79	8.66	8.58
K (µs/cm)	748	724	699
DQO (mg/L)	244	100	113
DT (mg/L)	180.5	134.1	135.8
AT (mg/L)	288.8	270.5	274.7
SiO2(mg/L)	94	94	90

Tabla 20. Muestreo 19 de mayo de 2015.

MUESTRA 19 de Mayo de 2015	EP	SA (1)	SA (2)	Cisterna	SFP
T(°C)	28.4	27.4	27	27.7	26.5
O.D.(mg/L)	1.7	6.36	6.75	0.89	2.87
pH	7.73	8.62	8.76	7.44	7.64
K (µs/cm)	782	770	690	805	781
DQO (mg/L)	176	72	93	39	19
DT (mg/L)	160.92	132.31	75.09	---	---
AT (mg/L)	286.35	264.77	220.78	---	---
SiO2(mg/L)	93	93	94	---	---

Tabla 21. Muestreo 01 de junio de 2015.

MUESTRA 01 de Junio de 2015	EP	SA (1)	SA (2)	Cisterna	SFP
T(°C)	27.5	27.7	27.8	27.3	24.3
O.D. (mg/L)	1.67	7.55	7.53	0.36	2.75
pH	7.69	8.67	8.53	7.54	7.73
K (µs/cm)	769	674	660	774	721
DQO (mg/L)	160	53	70	49	35
DT (mg/L)	146.61	92.97	109.06	----	----
AT (mg/L)	283.86	245.68	254.81	----	----
SiO2(mg/L)	93	93	95	----	----

Tabla 22. Muestreo 08 de junio de 2015.

MUESTRA 08 de Junio de 2015	EP	SA (1)	SA (2)	Cisterna	SFP
T(°C)	27.5	28.1	28.1	26.9	21.9
O.D.(mg/L)	2.07	7.41	7.47	0.96	2.98
pH	7.68	8.54	8.54	7.51	6.65
K (µs/cm)	758	740	733	733	838
DQO (mg/L)	157	90	71	46	5
DT (mg/L)	148.4	139.4	118	----	----
AT (mg/L)	283.03	277.22	253.15	----	----
SiO2(mg/L)	96	95	95	----	----

Conclusiones

Como se observa en los resultados de la determinación de la dureza, determinada al agua de los pozos profundos (entrada al sistema de aireación) el valor máximo de 180.5 mg/L y un mínimo de 143 mg/L. La disminución de la dureza en el aireador a la salida es de 75 mg/L teniendo una eficiencia de remoción de dureza del 35.5 al 41.55%.

Esta eficiencia, aunque se considera baja, cabe mencionar que se logró sin el empleo de productos químicos para precipitar la dureza, tampoco se utilizaron resinas de intercambio iónico ni membranas de ósmosis inversa, los cuales son procesos caros y de alto consumo energético.

La eficiencia de remoción se obtuvo utilizando un solo aireador para un gasto de 15 lps, si esta agua se hiciera pasar en serie a un segundo aireador se continuaría precipitando la dureza y se disminuiría considerablemente la dureza.

Debido a que la operación de este equipo no tenía como objetivo principal precipitar la dureza, si no eliminar la presencia de compuestos volátiles presentes en el agua del pozo profundo no se verificó hasta qué punto disminuye la dureza.

Para realizar esta prueba verificativa se tendría que acondicionar el tren de tratamiento en seria para evaluar la eficiencia de disminución de la dureza en serie y calcular las eficiencias de remoción de la dureza en un agua de pozo profundo y evaluar con mayor exactitud los costos de tratamiento con respecto a un sistema tradicional de eliminación de dureza como precipitación química con un proceso de cal sodada en frio o caliente, un intercambio iónico o una osmosis inversa que son los procesos más utilizados para fines industriales

Referencias

Ávila J. P., Sansores A. C., Ceballos R. P. (2004). Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México. Ingeniería, pp 8(2), 165-179.

Burbano L., Sánchez L. D. (2007). 28. Remoción de hierro y manganeso por oxidación-filtración para agua potable. Avances en investigación y desarrollo en agua y saneamiento para el cumplimiento de las metas del milenio, pp 288.

Collazos C. J. (2008). Tratamiento de aguas residuales domesticas e industriales. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería.

Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Miller M., Johnson A., King, G. (1999). La lucha contra las incrustaciones-Remoción y prevención. *Oilfield Review*, pp 11, 30-49.

Fair G. M., Geyer J. C., Okun D. A. (1973). Ingeniería sanitaria y de aguas residuales: Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales. Limusa.

Fritz J. S., Schenk G. H., Ortega M. T. A. (1979). Química analítica cuantitativa. Limusa.

Lapeña M. R. (1989). Tratamiento de aguas industriales: aguas de proceso y residuales (Vol. 27). Marcombo.

Leal M. T., Gelover S. (2002). Evaluación de la calidad del agua subterránea de fuentes de abastecimiento en acuíferos prioritarios de la región Cuencas Centrales del Norte. Anuario, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

Ramalho R. S., Beltrán D. J., de Lora F. (1990). Tratamiento de aguas residuales. Reverté.

Schroeder E. D. (1977). Water and wastewater treatment McGraw-Hill, pp. 288-305.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Pruebas de adsorción para el tratamiento de agua residual textil

Acevedo Trejo Dulce Belen*, Ramírez Cortina Clementina Rita

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, División de CBI, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: dulceb_at@hotmail.com

Recibido:
22/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Adsorción, CAG, Agua residual de la industria textil

Keywords
Adsorption, GAC, Wastewater textile industry

RESUMEN

En este trabajo se estudia el proceso de adsorción con carbón activado granular (CAG) para una descarga de agua residual textil. Se prueban dos tipos de CAG, de cáscara de coco y de madera. Se investigan los efectos de la temperatura (26, 60 y 80°C) y del pH (2, 7 y 10) en el proceso de adsorción. Se hacen pruebas con diferentes cantidades de CAG para determinar el tiempo de equilibrio. La eficiencia del proceso de adsorción se evalúa mediante la remoción del color y DQO.

Se encontró que tanto la temperatura como el pH son importantes en el proceso de adsorción ya que permiten disminuir el tiempo adsorción y aumentar la remoción de los contaminantes. Las mejores eficiencias se lograron con el CAG de madera, a 80°C y pH ácido.

ABSTRACT

In this study the adsorption process with granular activated carbon (GAC) was studied for a textile wastewater discharge. Two types of CAG, coconut shell and wood were tested. The effect of temperature (26, 60 and 80 ° C) and pH (2, 7 and 10) on the adsorption process was investigated. Different amounts of CAG were tested for equilibrium time. The efficiency of the adsorption process was evaluated by the removal of color and COD. It was found that both temperature and pH are important in the adsorption process because they allow to decrease the adsorption time and increase the removal of the pollutants. The best efficiencies were achieved with the wood CAG, at 80 ° C and acid pH.

Introducción

Existen diversos sectores industriales que generan contaminación hacia el medio ambiente, dentro de estos sectores el referente a la producción de textiles es uno de los más perjudiciales.

Una de las problemáticas relacionadas con la industria textil es el alto volumen de agua que consume, que puede llegar a ser de 200 litros de agua por kg de producto terminado (Kant, 2012). Esta agua después de ser usada, contiene una gran cantidad de contaminantes con niveles elevados de DBO, DQO, color, valores de pH extremos y alta temperatura (Chequer et al., 2013).

Se han probado una gran cantidad de tratamientos con diferentes grados de disminución de contaminantes en el agua residual textil (Yukseler et al., 2017); algunos de estos métodos suelen presentar altos costos de mantenimiento y operación, generan lodos tóxicos o el tratamiento es un procedimiento complicado. Comparado con éstos, el proceso de adsorción es considerado como una mejor alternativa por sus bajos costos de operación, amplia disponibilidad y simplicidad en el diseño en una planta de tratamiento de aguas residuales (Simate et al., 2016). Hoy en día el adsorbente más empleado es el carbón activado (Peláez-Cid, 2016).

La mayor parte de la bibliografía actual en cuanto al proceso de adsorción para la remoción de contaminantes de aguas residuales textiles, se lleva a cabo en condiciones controladas; esto es, se preparan soluciones sintéticas con concentraciones específicas y conocidas de colorantes (Belaid et al., 2013)Basic Red 5 (BR.

Jarusiripot (2014), llevó a cabo un estudio en el que usó carbón activado a base de cenizas, para remover Azul Reactivo 49 y Azul Ramazol Brillante R; encontró que la capacidad de adsorción decrece cuando incrementa la concentración de colorante. (Mahmoodi et al, 2011) estudiaron el proceso de adsorción con carbón activado para los colorantes Azul Directo 78 y Rojo Directo 31 y encontraron que las mejores capacidades de adsorción son 76.92 mg/g y 111 mg/g. (Mahmoodi et al, 2011) usaron Negro Acido 26, Verde Acido 25 y Azul Acido 7, para estudiar el proceso de adsorción con carbón activado a base de madera de pino, encontrando buenas remociones de color (60-90%).

Sin embargo hay que tener en cuenta, que en un agua residual textil, se encuentran una gran variedad de sustancias químicas, que resultan nocivas para el medio ambiente (Wang et al., 2011), por lo cual, los estudios realizados con agua residual textil, proporcionan una buena referencia para observar el proceso de adsorción bajo condiciones reales.

En este trabajo se investigó el proceso de adsorción con carbón activado para reducir la contaminación de una descarga de un agua residual textil. Se utilizaron dos tipos de carbón activado granular, CAG de madera y CAG de coco y se investigó el efecto del pH y de la temperatura en el proceso de adsorción para eliminar el color y la DQO.

Metodología

Caracterización de la muestra del agua residual y del CAG

Las pruebas realizadas en este estudio, se llevaron a cabo con agua residual real de una industria textil, tomada directamente en el sitio de la descarga al alcantarillado. Esta agua se caracterizó midiendo los parámetros de temperatura y pH en el sitio de muestreo, y los parámetros de DQO y color espectrofotométrico, se determinaron en el laboratorio. De igual manera se caracterizaron los CAG usados en el presente estudio, de coco y de madera, con los parámetros de densidad aparente, % de humedad y pH del extracto acuoso. Los métodos de análisis aplicados se presentan en la tabla 1 y corresponden a métodos oficiales de las Normas Mexicanas y a métodos estándares internacionales.

Tabla 1. Métodos de análisis usados en el presente estudio.

Muestra	Parámetro	Método
AR y ARt	pH	Potenciométrico - NMX-AA-008-SCFI-2011
AR y ARt	Temperatura	NMX-AA-007-SCFI-2013
AR y Art	DQO	NMX-AA-030/2-SCFI-2011
AR y Art	Color	Espectrofotométrico - NMX-AA-017-1980
CAG	Densidad aparente	Densimétrico - NMX-F-282-SCFI-2011
CAG	pH (extracto acuoso)	Estándar para carbón activado - ASTM D3838-80
CAG	Humedad	Estándar para carbón activado - ASTM D2867-09

Pruebas de Adsorción

Se pesaron diferentes cantidades de ambos tipos de CAG en un rango de 0.1 – 10 g, los cuales se sometieron a reaccionar con 50 mL de agua residual textil en matraces

Erlenmeyer de 250 mL en un agitador Orbital Cole Parmer, posteriormente se centrifugaron las muestras en una centrifuga Clay Adams-Dynac por 10 min al 50% de la capacidad del motor y posteriormente se hizo pasar la muestra a través de un equipo de vacío con filtros Whatman de fibra de vidrio de 24 mm, para evitar interferencias en las lecturas de absorbancias para la determinación de color espectrofotométrico en un espectrofotómetro GENESYS 10 UV. Además, se midieron los parámetros de conductividad eléctrica con un conductímetro Conductronic CL8 y la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el método espectrofotométrico, usando una curva de calibración.

Para estudiar el efecto de la temperatura y del pH en el proceso de adsorción, se hicieron pruebas con temperaturas de 26, 60 y 80 °C. Las pruebas con diferentes valores de pH fueron a 2, 7 y 10. Para cada prueba de adsorción se evaluó la eficiencia con los parámetros de color espectrofotométrico, conductividad eléctrica y DQO.

Resultados y discusión

Caracterización del Agua Residual

Como se puede observar en la tabla 2, los valores obtenidos son propios de una industria textil, el pH medido es básico, debido a las sales utilizadas en el proceso que mejoran la tinción y durabilidad del colorante sobre la tela (Esteve et al., 2017).

La temperatura medida en el sitio es alta, debido a que los procesos usan agua caliente para facilitar la penetración del colorante en las fibras textiles. Se observan valores altos de DQO, provenientes de una gran cantidad de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas usadas en el proceso. Y el color obtenido, es una mezcla de los colorantes usados en esta industria.

Tabla 2. Valores medidos en la caracterización del AR textil.

Parámetro	Valor medido
pH	10.2 en el sitio
Temperatura	55°C – 65°C en el sitio
DQO	1390.17 mg/L
Color	púrpura- rojo púrpura

Caracterización del CAG

En la Tabla 3, se presentan los valores medidos para cada parámetro en los dos tipos de CAG.

Tabla 3. Valores medidos en la caracterización de ambos tipos de CAG.

CAG	Humedad (%)	Densidad aparente (g/mL)	pH (extracto acuoso)
Coco	5.965	0.444	9.8
Madera	8.34	0.237	1.62

Efecto de la cantidad de CAG y obtención del tiempo de equilibrio

Para la obtención del tiempo de equilibrio, se pesaron las cantidades de 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 g de CAG de coco y madera, siguiendo el procedimiento explicado anteriormente; usando tiempos de reacción de 7 horas para el CAG-coco y 5 horas para CAG- madera. Las condiciones de operación en esta fase fueron: Temperatura ambiente de 26°C y pH de 10.2. Como se observa en las figura 1 y 2, la cantidad de CAG, usado es directamente proporcional al porcentaje de remoción de color en ambos tipos de CAG, sin embargo, se aprecia que las mejores eficiencias de remoción de color las proporciona el CAG de madera e incluso en menor tiempo de reacción (Figura 2). Esto es más notorio en las menores cantidades de CAG, por ejemplo, tenemos que para 0.1 g, la mejor eficiencia de remoción de color obtenida usando el CAG de coco es de 24.59% en un tiempo de reacción de 7 horas, en contraparte con el CAG de madera, que ha alcanzado dicha eficiencia en tan solo 1 hora y tiene su máxima a las 5 horas cuando ha removido más de la mitad del color (53.82%).

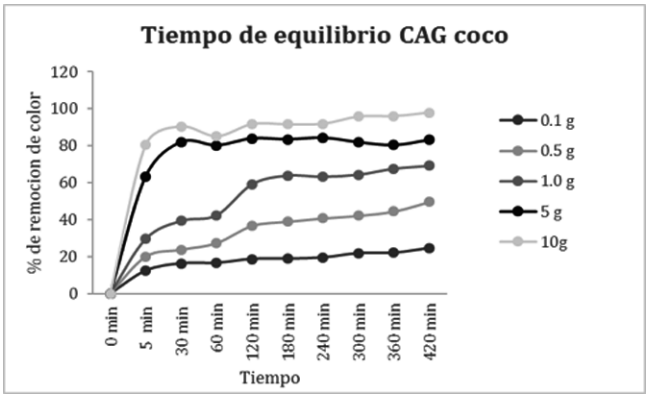


Figura1. Tiempo de equilibrio para el CAG coco.

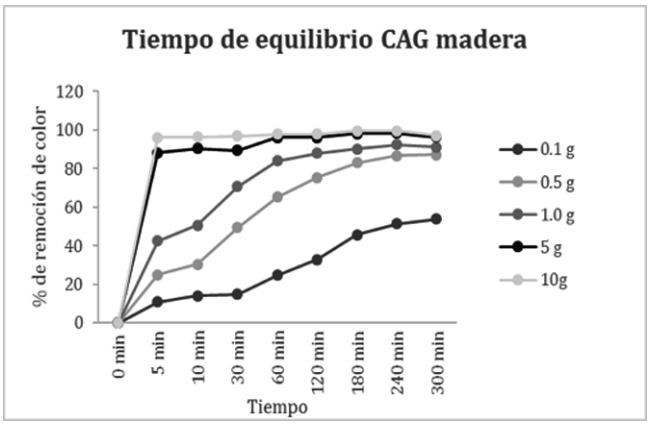


Figura 2. Tiempo de equilibrio para CAG madera.

En relación al tiempo de equilibrio, se observa que para el CAG-coco en un tiempo de 2 horas la tendencia de los resultados es prácticamente lineal, es por eso que se decide tomar este tiempo para realizar el siguiente experimento (variación de temperatura); en el caso del CAG-madera esta tendencia se presenta en las 3 horas.

Efecto de la temperatura

Para este experimento se toman las mismas cantidades de CAG, y se varía la temperatura, calentando el agua residual, con una parrilla Cimarec Marca: THERMO SCIENTIFIC. Las temperaturas usadas en este experimento son 60 °C y 80 °C; las cuales son las que se registran usualmente en los efluentes de tipo textil, el procedimiento es igual que en el anterior. El pH se mantiene en 10.2. Los resultados de estas pruebas se presentan en las figuras 3 y 4 para el CAG coco y en las figuras 5 y 6 para el CAG madera.

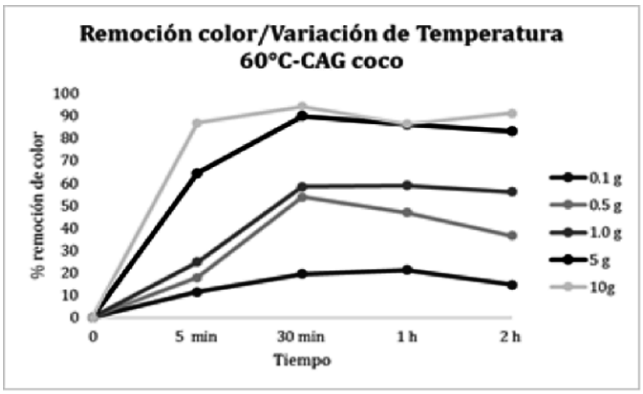


Figura 3. Remoción de color con variación de Temperatura a 60 °C CAG coco.

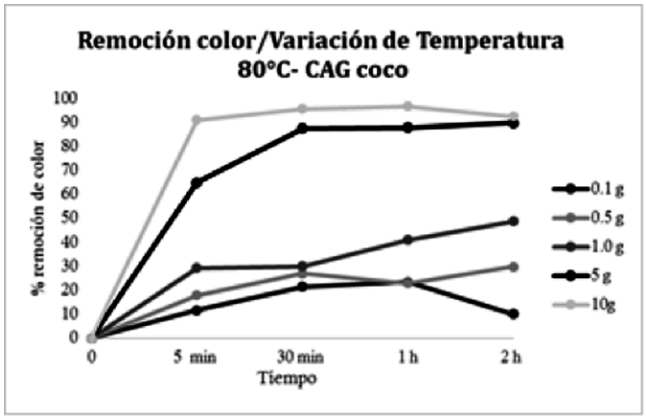


Figura 4. Remoción de color con variación de Temperatura a 80 °C CAG coco.

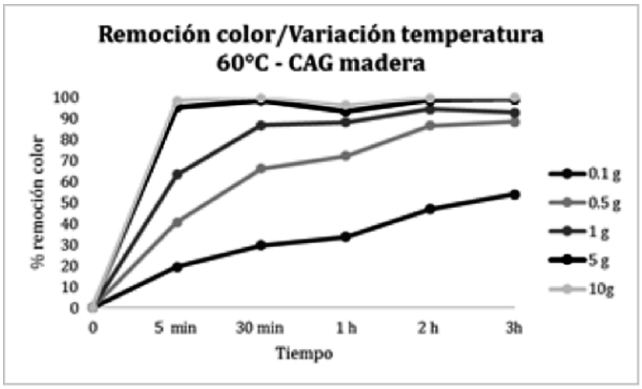


Figura 5. Remoción de color con variación de Temperatura a 80 °C CAG madera.

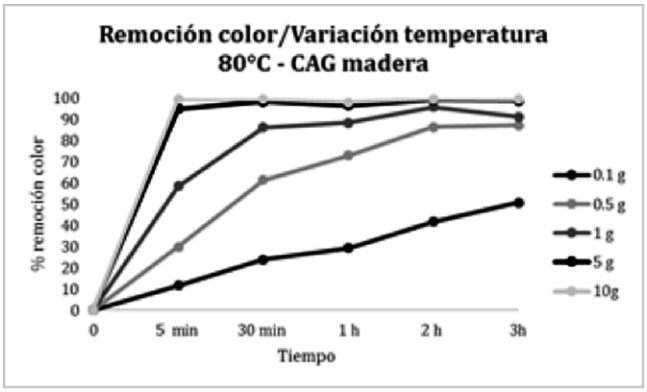


Figura 6. Remoción de color con variación de Temperatura a 80 °C CAG madera.

Comparando los resultados de adsorción a altas temperaturas con los resultados en condiciones de temperatura ambiente, se encontró que los resultados que se obtienen con las temperaturas propias de las descargas de efluentes textiles, son mejores en cuanto a remoción de color y además se logran en tiempos menores, sobre todo a 60 °C tanto para el CAG de coco como para el CAG de madera.

Particularmente en el caso del CAG coco, se observa que la eficiencia de remoción de color correspondiente a 0.5g de CAG, permite obtener una remoción de color de 53.7% a los 30 min de reacción para una temperatura de 60 °C, que es superior a los 49.59% obtenidos a temperatura ambiente y tiempo de remoción de 7 horas.

Los resultados del CAG madera variando la temperatura muestran la misma tendencia que para el CAG coco, esto es aumentan la remoción con el incremento de temperatura, observándose que no se logran mucho mejores eficiencias, sin embargo, el tiempo de reacción disminuye hasta en 3 horas menos. Por ejemplo, en el caso de la cantidad de 1 g, se aprecia que la mejor remoción de color alcanzada, es de 96.01% a las 2h y 80 °C, mientras que para temperatura ambiente y la misma cantidad de adsorbente, la remoción máxima es de 92.30% y tiempo de reacción de 5 horas.

En cuanto a la remoción de DQO, se obtuvo que de igual manera que en el caso del color, hay mejores remociones cuando la cantidad de adsorbente es mayor. Y en cuanto a la variación de temperaturas como se puede observar en la tabla 4, las remociones de DQO son muy parecidas para ambas temperaturas, para el caso de 0.1 g hay remociones máximas que fluctúan entre (40-43) %, para 0.5 g entre (48- 55)%, para 1 g de (55-58)%, para 5 g de (62-67)% y para 10 g de 73% aproximadamente.

Tabla 4. Mejores remociones de DQO, para CAG coco y CAG madera, variando la Temperatura.

Remoción de DQO (%)/tiempo/Temperatura **MEJORES REMOCIONES**		
Cantidad de CAG	CAG COCO	CAG MADERA
0.1g	43.83 (1h) 60°C	40.54 (2h) 60°C
0.5g	48.65(30 min) 60°C	55.51(2h) 80°C
1g	55.30 (5 min) 60°C	58.42 (2h) 80°C
5g	67.78 (2h) 80°C	61.54 (2h) 60°C
10g	73.8 (1h) 60°C	74.22 (2h) 60°C

Efecto del pH

Para complementar las pruebas de adsorción al pH básico del agua residual (pH 10.2 - primer experimento), se varía este parámetro para cada temperatura (60 °C y 80 °C); con un valor ácido (pH 2) y un valor neutro (pH 7). Los resultados para los dos tipos de CAG, en cuanto a la remoción de color se presentan en la Figura 7 para el CAG coco y en la Figura 8 para el CAG madera.

Para el caso del CAG coco, la variación de la temperatura y pH acido, son benéficos para el proceso de adsorción, en la mayoría de los casos (0.1, 5 y 10 g) particularmente con la combinación de T 80 °C y pH 2, ya que se observa un ligero incremento en la remoción de color. Como en el caso de 5 g, se tiene que a temperatura ambiente y pH 10.2, la remoción máxima 83.15%, alcanzada en 7 horas; cuando se prueba el tratamiento de aumento de temperatura a 60°C, se incrementa a 89.97% en solo 30 min, y aplicando una combinación de temperatura de 80 °C y pH 2, se eleva hasta 94.25% en un tiempo de reacción de 1h. Sin embargo, no es así para las cantidades de 0.5g y 1 g, ya que contrario a lo que se esperaría, la remoción disminuye con la variación de pH. En contraparte con el uso de pH neutro, que en todas las ocasiones resultaron, ser los valores más bajos de remoción de color, incluso se encontraron valores negativos, en donde la absorbancia resultaba más alta que la de la muestra sin tratamiento (T 80° C y pH 7).

Para el caso del CAG madera, se observa en la mayoría de los casos que la remoción aumenta cuando disminuye el pH, como en el caso de 0.1 g, se tiene que a temperatura ambiente y pH 10.2, la remoción máxima es 53.82%, alcanzada en 5 horas; cuando se prueba el tratamiento de aumento de temperatura 60 °C, incrementa a 54.11% disminuyendo el tiempo a 3 horas. Sin embargo, cuando se aplica una combinación de temperatura 60 °C y pH2, se eleva hasta 60.01% en un tiempo de reacción de 1h, siendo éste el mejor valor obtenido para esta cantidad, desde el punto de vista de tiempo de reacción y mayor porcentaje de remoción. De igual manera que en el CAG coco, las eficiencias correspondientes a pH neutro son siempre menores.

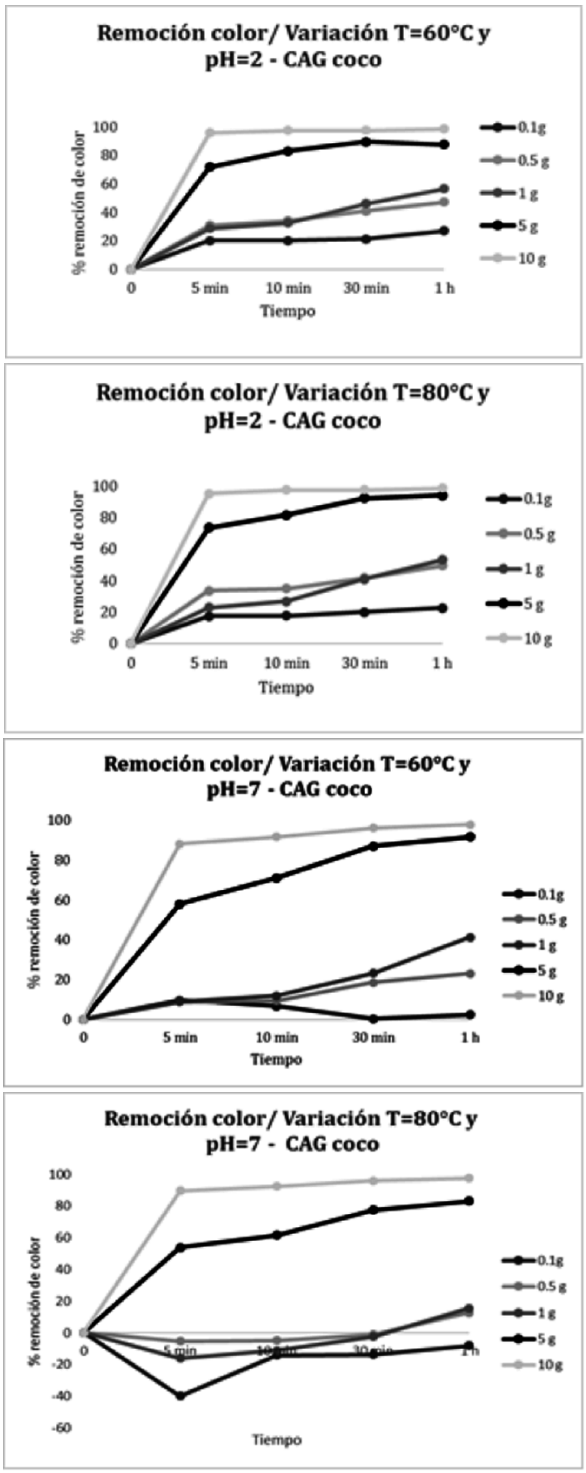


Figura 7. Remoción de color con variación de Temperatura y pH CAG coco.

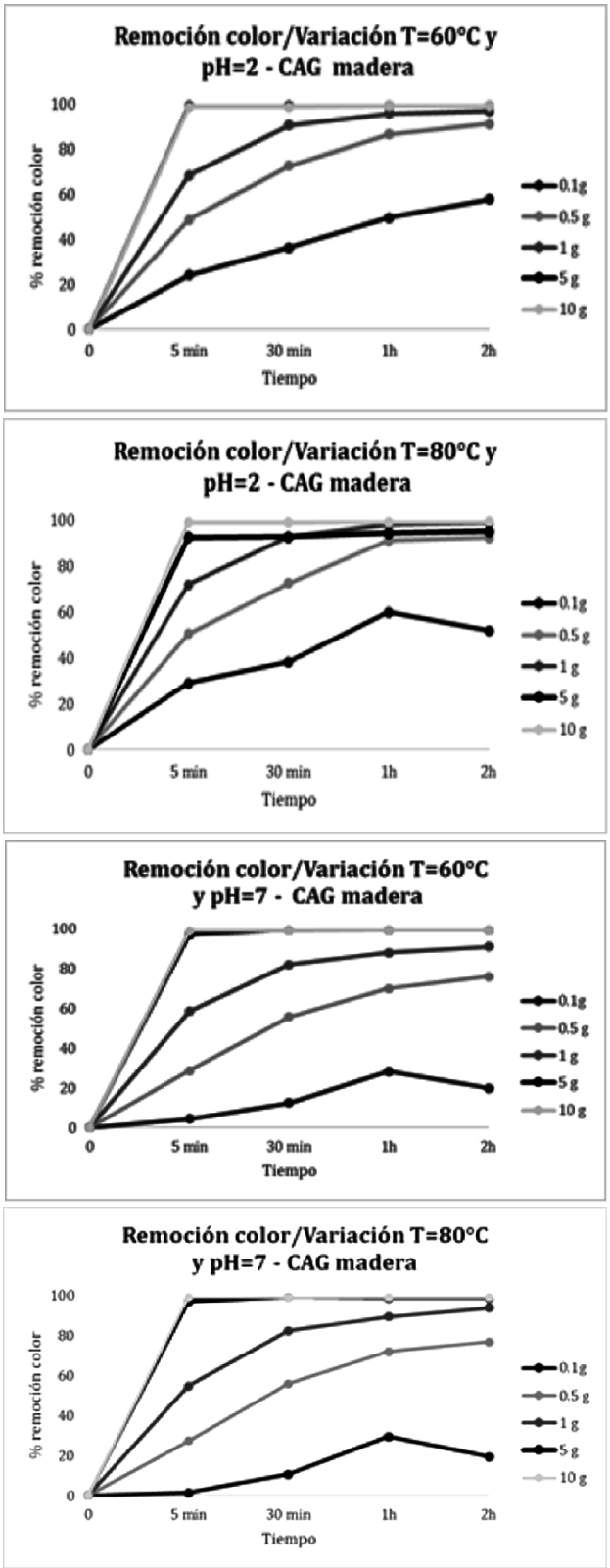


Figura 8. Remoción de color con variación de Temperatura y pH CAG madera.

Referente a la remoción de DQO, se observa en la tabla 5 que para el CAG madera, existe un incremento en la eficiencia, cuando se aplica el tratamiento variando el pH a 2, los rendimientos al variar sólo la temperatura están por debajo de los obtenidos al variar los dos parámetros. Por ejemplo, se observa que, para una cantidad de 10 g de adsorbente, la DQO ha sido removida en un 74.22% cuando solo se aplica el tratamiento de temperatura a 60°C, este porcentaje incrementa hasta 84.89% cuando se varía el pH a 2 y 60 °C. En contraparte, para el caso del CAG coco, en la mayoría de las cantidades usados ocurre lo contrario, la temperatura influye en mayor medida en la remoción de DQO, mientras que a pH acido la remoción de DQO es baja.

Tabla 5. Mejores remociones de DQO, para CAG coco y CAG madera, variando la Temperatura y el pH.

Remoción de DQO (%)/tiempo/Temperatura/pH **MEJORES REMOCIONES**		
Cantidad de CAG	CAG COCO	CAG MADERA
0.1 g	29.94(1h) 80°C, pH 2	39.36 (1h) 80 °C, pH 7
0.5 g	32.64(1h) 60°C, pH 2	57.13(1h) 60 °C, pH 2
1g	40.33(1h) 60°C, pH 2	58.42(2h) 60°C, pH 7
5g	52.81(1h) 60°C, pH 7	80.65(2h) 80°C, pH 7
10g	63.20(1h) 60°C, pH 7	84.89(2h) 60°C, pH 2

Conclusiones

En cuanto a los dos tipos de carbón activado que se probaron en este estudio, se concluye que el CAG de madera es mejor que el CAG de coco ya que presentó las mejores remociones de color y DQO, con mayor velocidad de reacción.

Las pruebas para evaluar la influencia de la temperatura y del pH en el proceso de adsorción mostraron que la temperatura de 80 °C influye positivamente en la remoción de color y DQO logrando mejores eficiencias en menor tiempo. En cuanto al efecto del pH, se encontró que a pH 2 el proceso de adsorción mejora notablemente.

Los mejores resultados en remoción de color y DQO se lograron con CAG de madera, a pH ácido y alta temperatura. Las condiciones óptimas de operación para el tratamiento del agua residual textil fueron a pH 2, 80 °C y 2h de tiempo de contacto, logrando un 92.59% de remoción de color y 55.56% de remoción de DQO, con una dosis de CAG de madera de 10 g por Litro de agua residual.

Considerando que las temperaturas altas son una característica de las aguas residuales textiles, las pruebas experimentales muestran que esta condición puede beneficiar el proceso de adsorción con carbón activado, ya que el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción se reduce a alta temperatura.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por la beca otorgada para estudios de maestría, de Dulce Belén Acevedo Trejo.

Referencias

Belaid K. D., Kacha S., Kameche M., Derriche Z. (2013). Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 1(3), 496–503. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.003

Chequer F. M. D., Oliveira G. A. R. De Ferraz E. R. A., Cardoso J. C., Zanoni M. V. B., Oliveira D. P. De. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, 151–176. https://doi.org/10.5772/53659

Esteve-Turrillas F. A., de la Guardia M. (2017). Environmental impact of Recover cotton in textile industry. Resources, *Conservation and Recycling*, 116, 107–115. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.034

Jarusiripot C. (2014). Removal of Reactive Dye by Adsorption over Chemical Pretreatment Coal based Bottom Ash. *Procedia Chemistry*, 9, 121–130. https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.015

Kant R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4, 22–26.

Mahmoodi N. M., Hayati B., Arami M., Lan C. (2011). Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, *equilibrium and thermodynamic studies. Desalination*, 268(1–3): 117–125. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.007

Mahmoodi N. M., Salehi R., Arami M. (2011). Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. Desalination, 272(1–3): 187–195. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.023

Peláez-Cid A. A., Herrera-González A. M., Salazar-Villanueva M., Bautista-Hernández A. (2016). Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. *Journal of Environmental Management*, 181:269–278. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.026

Simate G. S., Maledi N., Ochieng A., Ndlovu S., Zhang J., Walubita L. F. (2016). Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2): 2291–2312. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051

Wang Z., Xue M., Huang K., Liu, Z. (2011). Textile dyeing wastewater treatment in Treating Textile Effluent, Ed by 91–116. https://doi.org/10.5772/22670

Yukseler H., Uzal N., Sahinkaya E., Kitis M., Dilek F. B., Yetis U. (2017). Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. *Journal of Environmental Management.* https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.041

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Efecto del aumento de superficie en un Reactor Anaerobio Convencional

Brígido Martínez Jorge Alberto, Flores Valverde Erasmo*, Valladares Rodríguez María Rita, Contreras Ruiz José Luis

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Ára de Química. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: efv@correo.azc.uam.mx

Recibido:
20/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Aguas Residuales Municipales, Tratamiento de Aguas, Proceso Anaeróbico

Keywords
Wastewater, Wastewater Treatment, Anaerobic Process

RESUMEN

La presente investigación tiene el propósito de comparar los resultados que se obtienen de un reactor anaerobio convencional (RAFA) para el tratamiento de aguas residuales municipales con los resultados que se obtienen de un reactor similar, pero con la superficie interna aumentada con la idea de aumentar la carga de microorganismos dentro del reactor y por ende aumentar la eficiencia del mismo. Se logra aumentar la superficie agregando grava preparada a un reactor anaerobio convencional, para calcular la superficie aumentada se toma en cuenta la superficie de los orificios que contienen la grava. Se demuestra que al aumentar la superficie la eficiencia se mejora, los resultados que se comparan corresponden a los parámetros que indica la norma para agua residual tratada, NOM-003-SEMARNAT-2001 considerando un mismo tiempo de retención.

ABSTRACT

The present research aims to compare the results obtained from a conventional anaerobic reactor (RAFA) for the treatment of municipal wastewater with the results obtained from a similar reactor but with the internal surface increased with the idea of increasing the load of microorganisms inside the reactor and therefore increase the efficiency of the same. It is possible to increase the surface by adding prepared gravel to a conventional anaerobic reactor, in order to calculate the increased surface, the surface of the holes containing the gravel must be considered. It is shown that when the surface is increased the efficiency is improved, the results that serve as a comparison correspond to the parameters indicated by NOM-003-SEMARNAT-2001 for a same retention time.

Introducción

En México, las aguas residuales nacionales se utilizan como cuerpos receptores de aguas residuales, esta práctica equivocada ha llevado a un alto grado de contaminación, lo que ha generado consecuencias de grave desequilibrio en dichos ecosistemas, además de afectar las condiciones ambientales de la región, coadyuvando al cambio climático, es obvio que para poder detener y/o disminuir la situación mencionada es necesario invertir en investigación y construcción de obras materiales para el saneamiento y recuperación de los recursos naturales. Por un lado, las experiencias vividas en tiempos recientes de los efectos del cambio climático, por otro las investigaciones de los efectos acumulativos de la contaminación, ha llevado a una mayor preocupación general y como uno de los resultados a una legislación cada vez más estricta en lo que concierne a la descarga de residuos como son las aguas residuales industriales y municipales. Cuando las aguas residuales descargadas no han sido tratadas adecuadamente, el resultado será la contaminación de la corriente de agua, la prevención de la contaminación en las corrientes de agua tiene obviamente un valor estético, pero tiene también sólidas razones económicas ya que el agua es una materia prima esencial para numerosos procesos industriales y constituye un vital recurso natural para el hombre (Metcalf y Eddy, 1991).

El poblado de Ignacio Allende, se localiza en el municipio de Huixquilucan del Estado de México y se encuentra en las coordenadas: Longitud -99.361944 y Latitud 19.342500, localidad que se encuentre a mediana altura de 2800 metros sobre el nivel del mar.

El agua residual generada por los habitantes de la colonia la Cañada, perteneciente al poblado de Ignacio Allende es el tema principal del presente proyecto de investigación en donde se registra una descarga de agua residual generada por los habitantes de la colonia la Cañada y son alrededor de 20 viviendas.

Los sistemas tradicionales de remoción de contaminantes de aguas residuales, contemplan el uso de tecnologías con altos niveles de eficiencia, sin embargo, los elevados montos de inversión, en activos y mantenimiento los hacen poco factibles para muchos lugares en México. La incorporación de las tecnologías alternativas, que ayuden a subsanar esta limitante es cada vez más necesaria, y en este campo se pueden aprovechar las experiencias de investigadores mexicanos y de otros países para implementar otras tecnologías, que garanticen una remoción eficiente de los contaminantes, a costos unitarios de tratamiento más bajos. Los procesos anaerobios utilizados para el tratamiento de aguas, involucran gran variedad de operaciones, métodos, equipos, recursos y materiales para depurar las aguas residuales de diferentes características. Son una tecnología establecida que se ha usado en los últimos años para tratar preferentemente los residuos líquidos industriales y las aguas residuales de origen municipal, con altas concentraciones de materia orgánica. En los últimos diez años, el desarrollo de nuevas tecnologías de tratamiento anaerobio ha permitido acceder a procesos que han superado muchos problemas y han posicionado a estas tecnologías como una de las más revolucionarias (Chávez, 2010).

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado para limpiar las aguas residuales, se presenta como una buena alternativa frente al que sería un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro de oxígeno que siempre conlleva un alto gasto de energía y mantenimiento de equipo. El tratamiento anaerobio es un proceso en el que intervienen diferentes tipos de microorganismos pero que está dirigido principalmente por bacterias anaerobias. El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción del denominado “biogás”, formado fundamentalmente por metano y dióxido de carbono, en este caso a diferencia del proceso aerobio el metano es susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Como en todo proceso el tiempo es un factor determinante, entonces, para un proceso anaerobio es interesante llevar a cabo investigaciones para reducir los tiempos de residencia, para tal fin es necesario diseñar reactores con una alta concentración de microorganismos, siendo uno de los objetivos del presente proyecto aumentar la superficie de un reactor anaerobio para lograr una mayor concentración de microorganismos (D’Alessandri, 2012).

La digestión anaerobia inició tardíamente en México comparado con los países europeos e incluso Norteamérica. El primer digestor se construyó en 1987. El desarrollo posterior fue lento hasta 1992 donde se tenía una tasa de construcción de uno a cuatro reactores al año. Es únicamente en 1992, donde se alcanzó un crecimiento del 400% al construirse 16 reactores. Durante los siguientes dos años posteriores, la tasa de construcción permaneció en más de 10 reactores al año, alcanzando un máximo de 19 en 1993. Sin embargo, hubo una disminución abrupta debido a la crisis económica de 1994.

Desde 1996, se ha dado una recuperación, a pesar de la reducción de la disponibilidad de fondos públicos y privados para resolver problemáticas ambientales. Al 2008, existían 130 reactores anaerobios de flujo

ascendente (RAFA´s) en el país, el estado con mayor cantidad de reactores era Querétaro, con 37, seguido de Puebla con 27. Otros estados que cuentan con este sistema de tratamiento son Guanajuato, Jalisco, Tlaxcala, Estado de México, Michoacán, Colima, Morelos, Nayarit y Nuevo León; los últimos cuatro con sólo un reactor. El primer reactor UASB (up flow anaerobic sludge blanket) para tratar aguas residuales municipales se construyó en 1989, en la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa como una unidad de demostración, con una capacidad de 50 m^3. Posteriormente, en 1990, se añadieron dos unidades de 2200 m^3 cada una, construidas por el gobierno (Mayo, 2010).

Metodología

El punto de muestreo se encuentra en la colonia la Cañada perteneciente al poblado de Ignacio Allende, municipio de Huixquilucan, Estado de México, al tomar la muestra del agua residual, se realizan las pruebas de campo para medir pH y temperatura, inmediatamente las muestras se preservan a una temperatura de 4 °C y se trasladan al laboratorio, ver figura 1.



Figura 1. Muestreo de Agua Residual Municipal en el Poblado de Ignacio Allende.

Para iniciar el tratamiento de las aguas residuales se utilizan lodos activados, éstos son muestreados en el mismo sitio donde se muestreo el agua residual y llevados al Laboratorio, aquí se aclimatan a las condiciones ambientales por un periodo de 25 días para habilitar el crecimiento de microorganismos degradadores de materia orgánica.

Reactor anaerobio convencional

En este reactor construido en el laboratorio, el afluente es bombeado hacia el sistema de distribución interna por la parte inferior, entrando en contacto con la cama de lodo anaeróbico donde cada ramal tiene aperturas a través de las cuales fluye el afluente, en la parte exterior se observa la colocación de tres válvulas: la superior corresponde al efluente, la intermedia corresponde a la toma de muestra para medir el pH, la inferior corresponde a la salida de lodos y en la parte superior central (la tapa) se encuentra la válvula para regular la salida del biogás. Se acondicionan los reactores anaerobios de flujo ascendente los cuales servirán para comparar la eficiencia de un reactor convencional contra la que tendrá el reactor anaerobio de alta superficie.

Reactor anaerobio de alta superficie

En la construcción de este reactor, se coloca en un reactor convencional como el descrito anteriormente el material seleccionado para obtener una mayor superficie y de esta manera aumentar la carga de microorganismos para degradar la materia orgánica del agua residual. Dicho material seleccionado es grava lavada con solución de HCl al tres por ciento, la cual contiene en promedio de 3 a 4 poros por pieza. Para conocer la superficie total aumentada se tomó en cuenta que las piezas de grava no tienen una figura totalmente definida y la porosidad de la misma es variable entre una y otra pieza, por lo que se procedió a tomar de una muestra de 1 Kg (la cual contienen en promedio 1880 pzas) 10 piezas y así definir aproximadamente el área que ocupa el kilogramo de grava (Tabla 1). Posteriormente se calculó el área aumentada en todo el reactor al cual se le colocaron 12 Kg de grava, el área calculada es de 1.0456 m^2(Figura 2).

Tabla 1. Cálculo de superficie aumentada.

No. Grano	Área considerando completamente lisa (cm^2)	Área de los Poros (cm^2)	Área Total Aumentada (cm^2)
1	5.5	0.96	6.46
2	6.05	0.82	7.01
3	5.79	0.87	6.66
4	4.71	0.78	5.49
5	3.18	0.53	3.71
6	3.76	0.32	4.08
7	1.8	0.24	2.14
8	2.46	0.45	2.91
9	2.45	0.39	2.84
10	4.39	0.66	5.05
			$\bar{x}$=4.635



Figura 2. Reactor anaerobio de Alta Superficie.

Los lodos activados, se depositan tanto en el reactor anaerobio convencional como en el reactor de alta superficie y una vez caracterizada el agua residual, se inicia el proceso de tratamiento anaerobio simultáneamente en ambos reactores registrando sus variables de operación, los cuales son temperatura, pH y tiempos de retención.

Caracterización de agua de entrada

Se realiza la caracterización del agua residual conforme a la Norma Oficial Mexicana, NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y bienes nacionales.

Los parámetros que se analizan son: grasas y aceites, materia flotante, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, Demanda Bioquímica de Oxígeno(DBO_5), nitrógeno total, fósforo total, arsénico total, cadmio total, cobre total, mercurio total, níquel total, plomo total, zinc total de acuerdo a las técnicas que se establecen en las Normas Mexicanas (NMX) vigentes.

El proceso se lleva a cabo a diferentes tiempos de retención: 3, 5, 15 y 30 días y se analiza la calidad del agua tratada en cada tiempo, conforme a la norma NOM-003-SEMARNAT-1997. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.

El registro del proceso se lleva a cabo en periodos mensuales, es decir cada 30 días se cambia de muestra, en dicho intervalo de tiempo se toman muestras (agua tratada) en diferentes días, en las tablas se indican resultados promedio. Una vez que se tienen los resultados de la caracterización del agua, se elige el mejor tiempo de retención en función de la calidad del agua obtenida y se comparan dichos tiempos entre ambos reactores, finalmente se plantean las recomendaciones para el uso del agua tratada, de acuerdo a la calidad obtenida por el tratamiento convencional frente al tratamiento de alta superficie.

Resultados y discusión

En la tabla 2 se muestran los resultados del agua residual utilizada en este proyecto, se observan fuera de norma algunos parámetros como son grasas y aceites.

Tabla 2. Resultados del agua de entrada conforme a la NOM-001- SEMARNAT-1996, para uso en riego agrícola.

PARAMETROS	MUESTRA	LIMITES MAX. PERMISIBLES
Grasas y Aceites mg/L	1006.83	25
Materia Flotante	Pocas Hojas	Ausente
Sólidos Sedimentables mL/L	15	2
Solidos Suspendidos Totales mg/L	1219	60
DBO mg/L	626.96	60
Nitrógeno Total mg/L	257.86	25
Fosforo Total mg/L	42.68	10
Arsénico mg/L	<0.0009	0.2
Cadmio mg/L	<0.006	0.2
Cobre mg/L	<0.010	6
Cromo mg/L	<0.007	1
Mercurio mg/L	<0.0005	0.01
Níquel mg/L	<0.014	4
Plomo mg/L	<0.006	0.4
Zinc mg/L	0.02	20

Análisis del agua tratada a la salida de los reactores anaerobios

En la tabla 3 y 4 se observan los resultados del agua tratada de ambos reactores, puede observarse que el agua tratada de mejor calidad es la proveniente del reactor anaerobio de alta superficie.

Tabla 3. Caracterización del agua residual tratada respecto la NOM-003-SEMARNAT-1997, para servicios al público contacto indirecto (tiempo de retención de 15 días).

Parametro	Reactor de Flujo Ascendente	Reactor de Alta Superficie	Límites max. permisibles
Coliformes Fecales (NMP/L)	102.14	9.43	1000
Grasas Y Aceites (mg/L)	20.8	17.87	15
Solidos Suspendidos Totales (mg/L)	9	4.7	30
DBO_5 (mg/L)	203.3	173.1	30

Tabla 4. Caracterización del agua residual tratada respecto la NOM-003-SEMARNAT-1997, para servicios al público contacto indirecto (tiempo de retención de 30 días).

Parametro	Reactor de Flujo Ascendente	Reactor de Alta Superficie	Límites max. permisibles
Coliformes Fecales (NMP/L)	11.86	2	1000
Grasas Y Aceites (mg/L)	12.64	11.11	15
Solidos Suspendidos Totales (mg/L)	4.57	2.75	30
DBO_5 (mg/L)	130.47	110.31	30

Simultáneamente a la caracterización del agua tratada bajo la NOM-003-SEMARNAT-1997, se procedió a caracterizar también esta agua tratada bajo la NOM-001-SEMARNAT-1996 (Tabla 5) para analizar que tanto habían cambiado los parámetros con respecto al agua cruda.

Tabla 5. Resultados del agua de salida conforme a la NOM-001-SEMARNAT-1996, para uso en riego agrícola.

PARAMETROS	MUESTRA	LIMITES MAX. PERMISIBLES
Materia Flotante	Ausente	Ausente
Sólidos Sedimentables mL/L	N.D	2
Nitrógeno Total mg/L	38.2	25
Fosforo Total mg/L	0.98	10
Arsénico mg/L	<0.172	0.2
Cadmio mg/L	<0.006	0.2
Cobre mg/L	<0.010	6
Cromo mg/L	<0.007	1
Mercurio mg/L	<0.0005	0.01
Níquel mg/L	<0.014	4
Plomo mg/L	<0.006	0.4
Zinc mg/L	0.018	20

Conclusiones

La selección de un material adecuado para la disposición de microorganismos degradadores de materia orgánica lleva a obtener mejores resultados en el proceso anaerobio para el tratamiento de aguas residuales municipales.

Conforme a los resultados de la caracterización del agua tratada a diferentes tiempos de retención se pudo determinar la eficiencia del tratamiento de agua residual, se encuentra que un tiempo de retención aceptable es de 15 días, la calidad del agua tratada se mejora si este tiempo se aumenta.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la calidad del agua tratada en esta investigación, se observa que ésta se puede reusar para limpieza de baños (previa cloración), limpieza de patios, banquetas, automóviles.

Finalmente, las recomendaciones que se hacen a este proyecto es que se puede hacer un estudio más detallado y extenso para determinar qué materiales pueden ser mejores agentes de deposición de los microorganismos y así disminuir aún más los tiempos de retención del tratamiento.

Otra recomendación para estudios posteriores es idear un método de poder cuantificar el biogás que se obtiene al momento de la degradación de materia orgánica, ya que éste puede ser utilizado para generar energía eléctrica o térmica y así de esta manera aprovechar al máximo las características que conlleva un proceso anaerobio.

Referencias

Bolaños Gómez I. Diseño Espacial y Estructural de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales para la Universidad Tecnológica de la Mixteca, Tesis, México.

Cesar Valdez E. (2013). Tratamiento del Agua Residual Generada en un Edificio Mediante Contactores Biológicos Rotatorios, Tesis, UNAM, México.

Chávez Martínez M. E. (2010). Diseño y cálculo de un tren de tratamiento biológico para aguas residuales urbanas usando la tecnología de lecho granular expandido, Tesis, IPN, México.

D'Alessandri Romero M. C. (2012). Caracterización y Tratamiento de Agua Residual Proveniente de las Plantas de Producción, Tesis, Universidad Simón Bolívar Decanato de Estudios Profesionales.

Díaz Ruiz R. (2013). Causas y Soluciones del Problema de Olores en Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, Tesis, UNAM, México.

Márquez Vásquez Marijiore y Martínez González Sergio A. (2011). Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente (RAFA's o UASB) Antología, México.

Marín Ocampo A. y Oses Pérez M. (2013). Operación y Mantenimiento de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales con el Proceso de Lodos Activados Tomo I, Comisión Estatal del Agua de Jalisco.

Mayo Peternell E. F. (2010). Proyecto Ejecutivo de Planta de Tratamiento de Aguas Residuales para la Localidad

de Xochiapa, Veracruz, Tesis, Universidad Veracruzana, México.

Michael A. Winkler (2009). Tratamiento Biológico de Aguas de Desecho, Editorial Limusa México.

Moreno Rincón C. (2003), Tratamiento de aguas residuales en la embotelladora Coca-Cola mediante un reactor de lecho fluidizado inverso, Proyecto Terminal en Ingeniería Química, UAM, México.

Muñoz Cruz A. (2008), Caracterización y Tratamiento de Aguas Residuales, Tesis, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

Metcalf & Eddy (1991), Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse, McGraw-Hill International Editions.

Norma Mexicana NMX-AA-004-SCFI-2013. Medición de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales.

Norma Mexicana NMX-AA-006-SCFI-2000. Determinación de materia flotante en aguas residuales y residuales tratadas.

Norma Mexicana NMX-AA-026-SCFI-2010. Medición de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

Norma Mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001. Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxigeno en aguas naturales, residuales (DBO5) y residuales tratadas.

Norma Mexicana NMX-AA-029-SCFI-2001. Determinación de fosforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

Norma Mexicana NMX-AA-034-SCFI-2000. Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratados.

Norma Mexicana NMX-AA-42-1987. Calidad del Agua Determinación del Numero más Probable (NMP) de Coliformes Totales, Coliformes Fecales (Termo tolerantes) y Escherichia Coli Presuntiva.

Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001. Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

Norma Mexicana NMX-AA-058-SCFI-2001. Determinación de cianuros totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Distribución geoquímica de Cd, Cu y Pb en sedimentos utilizando extracciones secuenciales por liofilización

García Albortante Julisa[1],Barceló Quintal Icela Dagmar[1],

[1]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:
28/junio/2017

Aceptado:
18/octubre/2017

Palabras clave
Extracción, liofilización

Keywords
Extraction, Freeze-drying

RESUMEN

La calidad del sedimento se evaluó para Cd, Pb y Cu, metales importantes para determinar el grado de contaminación y riesgo para la biota de un sitio. La concentración total y la distribución geoquímica de los metales se determinaron utilizando técnicas de extracción secuencial modificadas por liofilización, obteniendo porcentajes de error bajos de las concentraciones de metales en cada fracción con respecto a las mediciones del metal total. A través de esta metodología, las asociaciones de cada metal pueden relacionarse con los componentes de los sedimentos. La mayor parte del cadmio se encontró en la fracción F6, que no presenta movilidad química. El Pb se encontró principalmente en las fracciones F5, F4 y F6 que presentan cierta movilidad química, con riesgo para la biota. La mayor proporción de Cu se relacionó con la materia orgánica y los sulfuros (F5), las fracciones F2 y F1 representaron el 10% del metal total, las fracciones biodisponibles por estar débilmente adsorbidas presentan riesgo para la biota.

ABSTRACT

Quality of sediment was evaluated for heavy metals Cd, Pb and Cu, important for determining the degree of contamination and risk for the biota of a site. The total concentration and geochemical distribution of the metals were determined using sequential extraction techniques modified by lyophilization, obtaining low error percentages of the metal concentrations in each fraction with respect to the measurements of total metals. Through this methodology associations of each metal can be related to components of sediments. Most cadmium was found in fraction F6, which does not exhibit chemical mobility. Pb was mainly found in fractions F5, F4 and F6 that present some chemical mobility, with risk for the biota. The highest proportion of Cu was related to organic matter and sulphides (F5), the F2 and F1 fractions represented 10% of the total metal, fractions bioavailable for being weakly adsorbed, presenting a risk for the biota.

Introducción

El incremento acelerado de la contaminación, ha generado la necesidad de estudiar y comprender la evolución y destino de contaminantes presentes en el ambiente como los metales pesados, éstos no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales, debido a que no son biodegradables y no existen rutas de metabolización por parte de los seres vivos o degradación por el medio ambiente, lo que ha ocasionado grandes impactos ambientales, económicos y de salud pública. En este sentido, cabe destacar la necesidad de caracterizar la contaminación por metales en los sistemas acuáticos, donde no basta con conocer el contenido total de metal, si no se debe conocer la relación existente entre la potencialidad toxicad de los elementos y la forma química en que se encuentran. La IUPAC (2005) define a una especie química como la forma especifica de un elemento definida por su composición isótopica, electrónica o estado de oxidación y/o su estructura compleja o molecular. En un sistema acuático los metales se distribuyen entre agua y sedimentos. En los sedimentos, todavía no se pueden identificar las especies metálicas asociadas a la fase sólida, solo se puede determinar la distribución geoquímica que ponen de manifiesto las asociaciones de un metal con los principales constituyentes del sedimento (arcillas, coloides inorgánicos como los oxihidróxidos de Fe y Al, materia orgánica, sulfuros, etc) (Zhengua *et al*., 2003). La movilidad y biodisponibilidad de los metales depende en gran medida de la mineralogía, composición y las características fisicoquímicas del sedimento ((Linnik, 2000, Barceló, 2000, Wepener y Vermeulen, 2005) en donde estos pueden ser inmovilizados en las diferentes fracciones de un sedimento (Boughriet *et al*., 2006) y llegar a liberarse en formas disueltas en la columna de agua, en particular cuando el pH y el potencial redox son modificados por los microorganismos. Los métodos químicos de especiación y de fraccionamiento para el análisis de metales en suelos y sedimentos todavía están en desarrollo. Actualmente, esta metodología sirve para: describir las asociaciones metal-sedimento y su origen natural o antropogénico, identificar las fracciones metálicas que pueden liberarse bajo ciertas condiciones fisicoquímicas y determinar las fracciones biodisponibles de los metales asociados a los sedimentos. Por lo que el objetivo de esta investigación fue realizar la cuantificación de las especies metálicas asociadas a la fase sólida del sedimento mediante el proceso de extracciones secuenciales utilizando un proceso de liofilización en cada una de las fracciones químicas para obtener resultados más precisos y evitar la contaminación entre fracciones que permitan aproximarse a la concentración del metal total para evaluar la calidad del sedimento.

Metodología

Recolección y tratamiento de la muestra

El sedimento recolectado se introdujo en bolsas de plásticos obscuras con sello y se mantuvo en refrigeración a 4°C. Posteriormente se secó en una liofilizadora VirTis Benchtop, Mod 2KBT-ES-55, durante 80 horas. Una vez seco, se trituró en un mortero de porcelana y se organizó un conjunto de tamices en forma descendente por tamaño de malla (20, 45, 150, 425, 710, 1400 y 3250) donde se colocó una masa inicial de sedimento por un periodo de 1 hora. El sedimento retenido en cada cedazo se separó, se pesó y se almacenó en recipientes debidamente marcados.

Análisis químico del sedimento

Determinación de metales totales

Las muestras para la medición de metales totales, se procesaron por digestión ácida mediante mezclas de HF y HNO_3 concentrados en un horno de microondas CEM-MARS 5. Se pesó 1 g de sedimento por triplicado y se adicionaron 10 ml de HNO_3 al 70 % y 10 ml de agua desionizada. De la misma forma se trataron 2 blancos. Se utilizó un programa de metal-sedimento (Barceló, 2000, García, 2008). Posteriormente se analizaron en un equipo de absorción atómica mediante las técnicas de flama y horno de grafito.

Especiación química

Las muestras de sedimento se colocaron con el reactivo extractor en cada fracción y se agitaron. En la Tabla 1 se indica la metodología seguida, posteriormente se centrifugó y se extrajo el líquido sobrenadante por fracción. Después de concluir cada extracción, el sedimento se congeló y se sometió a secado por liofilización hasta peso constante para continuar con la siguiente extracción química.

Tabla 1. Extracciones secuenciales: Modelo modificado Tessier-SalomonsFörstner-Calmano (Barceló, 2000).

Fracción 1:	cloruro de magnesio o acetato de amonio 1M, pH=7, 2 horas. Especies de ácidos húmicos, óxidos hidratados, adsorbidos débilmente.
Fracción 2:	acetato de sodio 1 M con ácido acético, pH=5, 5 horas. Especies asociadas a carbonatos sedimentados

Fracción 3: cloruro de hidroxilamina 0.1 M con ácido nítrico 0.01 M, pH=2, 12 horas. Especies asociadas a óxidos de Mn hidratados en forma de conexiones nodulares entre partículas o recubrimientos

Fracción 4: oxalato de amonio 0.2 M con ácido oxálico 0.2 M, pH=3, 24 horas. Especies asociadas a óxidos de Fe hidratados en estado amorfo y pobremente cristalino en conexiones nodulares entre partículas o recubrimientos

Fracción 5: agua oxigenada 30 % con ácido nítrico, pH=2, 85 °C, 5 días. Seguido por acetato de amonio con ácido nítrico, pH=2, 12 horas. Especies acomplejadas o peptizadas con materia orgánica natural, asociadas a sulfuros

Fracción 6: ácido fluorhídrico y nítrico concentrados (1:2), digestión por microondas, 20 minutos. Especies entre la estructura cristalina de estructuras primarias y secundarias de mineral, silicoaluminatos, óxido de Fe cristalina, etc.

Los análisis de los diferentes iones metálicos se realizaron por absorción atómica de flama y por horno de grafito en un equipo ThermoElemental, modelo SOLAAR M6.

Resultados y discusión

Concentraciones de metales totales en el sedimento

La EPA (1995) utiliza criterios máximos de concentraciones permitidas para los metales en sedimentos: (Pb<60, Cu<50 y Cd<6 mg/Kg). Al comparar la concentración promedio detectada en el sedimento analizado (Figura 1) con el criterio de la EPA, se observó que los niveles de cadmio (Cd) corresponden a sedimentos no contaminados (Figura 1); en el caso de la concentración del cobre (Cu), se tuvo contaminación por este metal ya que resulto ligeramente mayor, esto se atribuye a que la zona donde se recolectó el sedimento se encuentra rodeada por sembradíos donde se utilizan fertilizante con este metal. En la concentración promedio determinada de plomo (Pb), según el criterio de la EPA, no se tiene contaminación por este metal. Existen criterios más estrictos para evaluar la contaminación de estos metales en sedimentos como los del Ministerio de Ontario del Medio Ambiente (M.O.E., 1976): (Pb<50, Cu<25 y Cd<1 mg/Kg), se compararon las concentraciones anteriores del metal total y resultó que el cadmio (Cd) y el plomo (Pb) son metales que se encuentran en límite para ser contaminantes en el sedimento (Figura 1). Finalmente para el cobre (Cu), utilizando este criterio se ratifica que es un contaminante, ya que la concentración promedio es el doble de la permitida, (Figura 1)

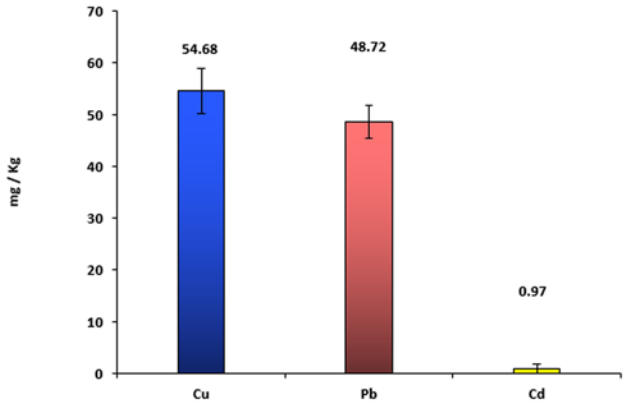


Figura 1. Concentración de metales totales en el sedimento.

Especiación química de cadmio (Cd) en el sedimento

Los resultados de las extracciones secuenciales para el Cd, se muestran en la Figura 2; se observó que cuando se liofilizó cada fracción, los resultados de la suma de las concentraciones del Cd en las seis fracciones fue muy cercana al valor obtenido al medir el metal total, (Figura 1), obteniéndose un error de 7.2 % .

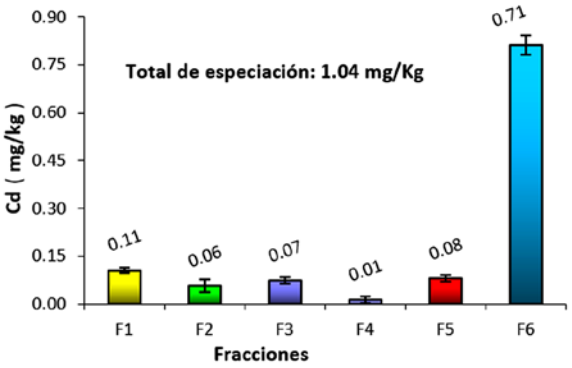


Figura 2. Concentración de cadmio (Cd) en cada fracción del sedimento.

Esto contribuyó a realizar un análisis confiable de la distribución geoquímica del metal en las fracciones del modelo de Tessier-Salomons-Förstner-Calmano (Barceló, 2000) donde se observó que la mayor proporción de metal se concentró en la fracción fija (F6) (Figura 3) representando un riesgo muy bajo de liberación a la columna de agua, ya que este porcentaje de metal se encuentra atrapado en la matriz cristalina del sedimento. Con respecto a la fracción (F5) y (F4) la concentración de Cd comparada con la fracción (F6) disminuyó notablemente, esto indicó poca afinidad del metal por la materia orgánica y por los coloides de Fe (Figura 3). En las fracciones (F2) y (F3), existe una distribución casi pareja en las fracciones, lo que significó que presenta

una movilidad química entre estás fracciones "fácilmente intercambiable" y "fácilmente reducible". Finalmente en la fracción (F1) se tuvo un porcentaje de 11.7 % (Figura 3), el cual corresponde a la fracción "intercambiable" que puede ser liberado de la superficie del sedimento con cambios en la composición iónica del agua.

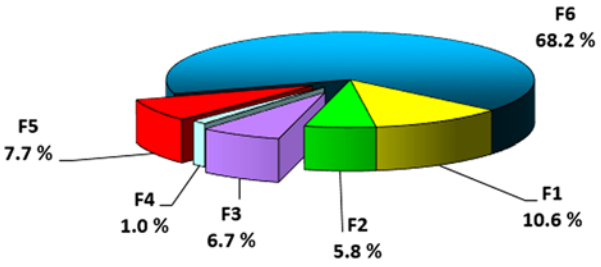


Figura 3. Porcentajes de las fracciones de cadmio (Cd) en el sedimento.

Especiación química de plomo (Pb) en el sedimento

Los resultados de las concentraciones de plomo en las seis fracciones (F1-F6) del sedimento, con respecto a la concentración de metal total determinado, utilizando la técnica por liofilización en cada extracción, fue todavía más aproximado, ya que su porcentaje de error fue de 1.5 % (Figura 4 y Figura 2).

Confirmando que la selección y modificación de los métodos químicos de especiación y de fraccionamiento para el análisis de metales en sedimentos que se propuso en este trabajo es altamente confiable para describir la movilidad de los metales en el sedimento con relación a las seis fracciones que se proponen en la tabla 1 y para diagnosticar las fracciones con mayor cantidad de especies asociadas al plomo que puedan ser biodisponibles en la columna de agua y generar diversos efectos tóxicos en las especies y organismos presentes en el cuerpo de agua dentro de un ecosistema.

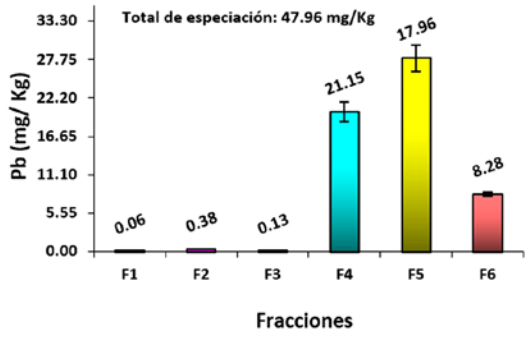


Figura 4. Concentración de plomo (Pb) en cada fracción del sedimento.

Con base en lo anterior la distribución geoquímica del metal (Figura 5) presentó una acumulación en la fracción (F4) y (F5), relacionada a los óxidos hidratados de hierro, y a la materia orgánica, respectivamente. En la fracción (F2) (ácido-soluble), relacionada a carbonatos, se observó una concentración baja y en la fracción (F1) casi nula (Figura 5) en comparación con las otras fracciones, indicando que el Pb no representa un riesgo grave si llegara a pasar a la fase acuosa.

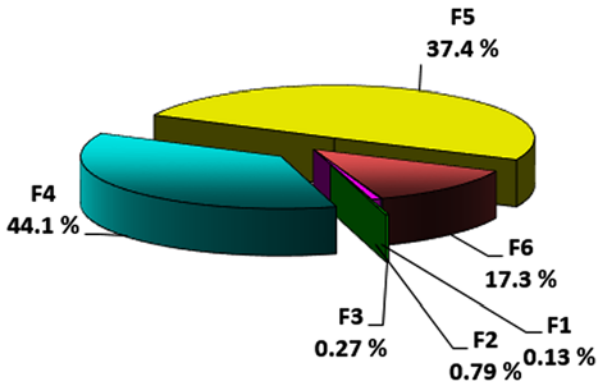


Figura 5. Porcentajes de las fracciones de plomo (Pb) en el sedimento.

Especiación química de cobre (Cu) en el sedimento

La concentración total de Cu en el sedimento fue la más alta (54.68 mg/kg) y su porcentaje de error Total-Especiación, comparado con los metales anteriores, fue el más bajo (0.51 %) (Figura6).

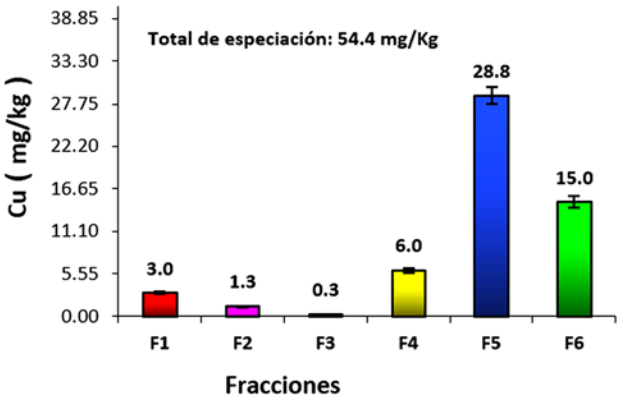


Figura 6. Concentración de cobre (Cu) en cada fracción del sedimento

En la distribución geoquímica de cobre (Cu) se obtuvo una elevada proporción en la fracción (F5) (Figura 7), observando alta afinidad por la fracción orgánica, debido probablemente a que forma sulfuros y complejos con los ácidos húmicos (Fassbender y Bornemisza, 1987). En

segundo lugar se determinó un 27.6 % del metal total asociado a la fracción (F6); con respecto a las fracciones difícilmente y fácilmente reducible (F4) y (F3), el cobre presentó mayor afinidad por los óxidos de Fe que por los óxidos de manganeso. Los valores de Cu asociados a las fracciones (F2) y (F1) fueron el 10 % del metal total (Figura 1), el cual puede ser liberado por un cambio en la fuerza iónica y en el pH, originando así la disponibilidad en la columna de agua y ser absorbidos por diferentes organismos.

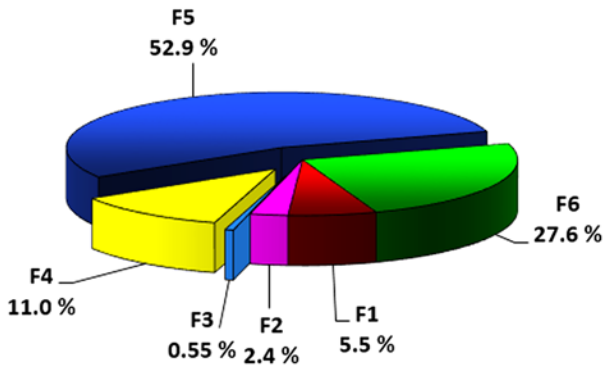


Figura 7. Porcentajes de las fracciones cobre (Cu) en el sedimento.

Conclusiones

Considerando el objetivo de este trabajo de investigación se logró la cuantificación de las especies metálicas asociados al sedimento para el caso de cadmio (Cd), plomo (Pb) y cobre (Cu) mediante las extracciones secuenciales por liofilización, la cual resultó ser una técnica util y confiable. A diferencia de la estimación de la concentración de total de un metal, la especiación química proporciona información sobre la distribución de metales en los sedimentos. Permitiendo así, tener por un lado, un estudio más completo para determinar la cantidad real de metal biodisponible, además de conocer sus asociaciones o afinidades con los componentes del sedimento, y por otro lado determinar el riesgo que representa el metal para el ecosistema (Barceló-Quintal, *et.al*, 2010).

En este caso la mayoría de cadmio se encontró en la fracción F6, que debido a que está atrapado en las estructuras cristalinas primarias y secundarias de silicoaluminatos y óxido de Fe cristalino, no presenta movilidad química ni riesgo de ser liberado, en las demás fracciones su proporción fue pequeña, por lo que no es un riesgo para la biota, sin embargo a pesar de que la concentración del metal en la fracción F1 es baja, la potencialidad tóxica es de cuidado ya que el cadmio en esta fracción es biodisponible por su interación con la fase acuosa por estar adsorbido débilmente al sedimento.

Respecto al Pb se encontró que la mayor concentarción fue en las fracciones F5, F4 y F6 respectivamente; las fraciones F4 y F5 presentan algo de movilidad química y la problemática es que pudiera haber re-suspesión hacia la fase acuosa lo que lo podría ser un metal con potencialidad tóxica para la biota del lugar.

En cuanto al Cu, la mayor proporción se encontró relacionada a la materia orgánica (material húmico soluble o parcialmente soluble como los ácidos fúlvicos y húmicos) y con los sulfuros, presentando movilidad química de riesgo para la vegetación del cuerpo de agua y para la *Daphnia pulex* que toma su alimento de los sedimentos. La concentración en la fracción F6 no representa riesgo por su inmovilidad química, Sin embargo las fracciones F2 y F1 resultaron ser el 10 % del metal total, lo que conduce a estar biodisponible por estar adsorbidos débilmente y por lo tanto presenta facilidad de pasar a la fase acuosa y ser un riesgo para la piscicultura y de nuevo para *Daphnia pulex* del lugar, afectando a este crustáceo severamente por su capacidad de bioacumulación (Barceló *et. al*., 2013).

Referencias

Barceló Q. I. D. (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 Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México.

Barceló Q. I., Bussy A.L., Solís C. H. E. (2005). Metal interactions with water and sediment in freshwaters. Chapter 10: Applications of analytical chemistry in environmental research. ISBN: 81-308-0057-8, Ed. Manuel Palomar, Editorial Research Signpost, India. 161-188.

Boughriet Abdel, Proix Nicolas, Billon Gabriel, Recourt Philippe y Ouddane Baghdad (2006). Environmental Impacts of Heavy Metal Discharges From a Smelter in Deûle-canal Sediments (NorthernFrance): Concentration Levels and Chemical Fractionation. Water Air Soil Pollut. 180:83–95.

EPA-600/4-79-020 (1995). Método de la United Estates Environmental Protection Agency.

García A. J. (2008). Determinación de la capacidad de adsorción de Cd, Cu y Pb por el sedimento de la presa José Antonio Alzate. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana.

Icela Dagmar Barceló-Quintal, Hugo Eduardo Solís-Correa, Pedro Ávila-Pérez, Edgar López-Galván, Sergio Gómez-Salazar, Julisa García-Albortante (2012). Determination of distributions of Cd, Cu and Pb concentrations in sediments of a Mexican reservoir to infer their environmental risk. Biol Trace Elem Res. 148:122–132.

Icela Barceló-Quintal, Edgar López-Galván, Hugo Solís-Correa, Eloisa Domínguez-Mariani, Sergio Gómez-Salazar (2013). Water Quality Assessment of Jose Antonio Alzate Dam, the Lerma River and Its Tributaries in the State of Mexico, Mexico. Journal of Environmental Protection, 3: 878-888

IUPAC (2005). Compendium of Chemical Terminology.

Linnik Peter M. (2000). Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds. Lakes & Reservoirs: Research and Management. 5: 11-12.

M.O.E., Ministry Ontario of the Environment (1976). Evaluating construction activities impacting on water resources (Construction Handbook). Toronto, Ont.

Zhenghua W., Zhimang G., Xiaorong W., Les E. and Hongyan G (2003). Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid, Environmental Pollution. 3: 469-475.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química Verde

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QA268

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Extractos vegetales como agentes reductores de plata contenida en las placas radiográficas: una contribución a la química verde

Meléndez Balbuena Lidia[1*], Torres Mentado Dulce María[1], Ramírez Monroy Armado[2], Cabrera Vivas Blanca Martha[1], Arroyo Carranza Sandra Luz Maribel[2]

[1] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas. Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570. México.
[2] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Ciencias. Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

Recibido:
13/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Placas radiográficas, plata, vegetales

Keywords
X-ray plates, silver, vegetables

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados de un proyecto cuyo objetivo es recuperar la plata metálica contenida en las placas radiográficas utilizando, como agentes reductores de la plata, extractos vegetales que poseen propiedades antioxidantes. Se utilizaron 3 extractos vegetales: pipicha (*Porophyllum Tagetoides*), diente de león (*Taraxacun officianale*) y anís (*Pimpinella anisum*). El empleo de este tipo de plantas, cuya elección viene motivada por su alta disponibilidad y amplia distribución geográfica, no sólo evita utilizar agentes reductores químicos en muchos casos caros y tóxicos, sino que también resulta en un método más económico y respetuoso con el ambiente. Este método ofrece vastas posibilidades teniendo en cuenta la gran diversidad de plantas con amplia variedad de metabolitos que incluyen agentes reductores y estabilizantes en su composición. La plata recuperada por este método es una plata limpia y brillante con un rendimiento aceptable que depende de cada uno de los extractos utilizados.

ABSTRACT

In this work, we present results corresponding to a project whose objective is to recover the metallic silver contained in the radiographic plates, using as silver reducing agents plant extracts that possess antioxidant properties. Three plant extracts were used: pipicha (*Porophyllum Tagetoides*), dandelion (*Taraxacun officianale*) and anise (*Pimpinella anisum*). The use of this type of plant, whose choice is motivated by its high availability and wide geographic distribution, not only avoids the use of expensive and toxic chemical reducing agents, but also it is a more economical and environmentally friendly method. This method offers wide possibilities considering the great diversity of plants with a wide range of metabolites that includes reducing agents and stabilizers in their composition. The silver recovered by this method is clean and shiny and it is obtained in good yields depending on each of the extracts used.

Introducción

La plata pura es un metal brillante, resistente, dúctil y maleable. De todos los metales tiene el color blanco óptico reflectivamente más alto y la conductividad térmica y eléctrica más altas. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso (Brown, 2001). Es un recurso natural cuya demanda actual es mayor que su producción, siendo la industria fotográfica la mayor usuaria de la plata en el mundo, debido a que es única en su habilidad para reaccionar con la luz y producir imágenes en aplicaciones tales como la fotografía y en la elaboración de las placas radiográficas (Cabrero, 2004). Este producto es el insumo más importante del servicio de rayos X de cualquier hospital o clínica del mundo. Desafortunadamente, una vez que las placas radiográficas han cumplido su función, terminan siendo desechadas por completo y puede afirmarse que la plata contenida en las radiografías va a parar a los ríos y mares, plata que se enjuaga de las películas radiográficas y una vez que se diluye es muy difícil recuperarla. Actualmente, se cuenta con métodos para recuperar plata de los residuos generados por el sector fotográfico, los más comunes reportados en la literatura son los métodos químicos que incluyen reemplazo o sustitución metálica, electrólisis, intercambio iónico y precipitación. Estas técnicas están usualmente relacionadas con un alto costo inicial en cuanto al equipamiento, operación y purificación de los productos finales (Fábregas et al., 2002; Pérez et al., 2002).

Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo es recuperar la plata metálica contenida en las placas radiográficas a través de una metodología verde, empleando extractos vegetales de pipicha (*Porophyllum Tagetoides*), diente de león (*Taraxacun officianale*) y anís (*Pimpinella anisum*), extractos que contienen antioxidantes, entre los cuales los más importantes son los *compuestos polifenólicos* (Marakarov, 2014) y los *flavonoides*, compuestos con alta capacidad antioxidante y bajos potenciales redox. Los bajos potenciales redox de estos antioxidantes hacen termodinámicamente favorable la reducción de la gran mayoría de radicales libres y algunos metales. (Han, 2014). El empleo de este tipo de plantas, cuya elección viene motivada por su alta disponibilidad y amplia distribución geográfica, no sólo evita utilizar agentes reductores químicos en muchos casos caros y tóxicos, sino que también resulta en un método más económico y ecológico.

Metodología

Parte experimental

Tratamiento de las placas radiográficas

Las placas radiográficas una vez limpias se trituraron en dimensiones medias de 1 cm^2. Se colocaron 200 g de radiografías trituradas en un matraz Erlenmeyer y fueron tratadas con una disolución acuosa de ácido nítrico al 30%. La mezcla de color azul se agitó por 2 horas a una temperatura de 80°C se tornó amarilla (figura 1). La ecuación 1 indica la reacción que se llevó a cabo (Skoog, 2010).

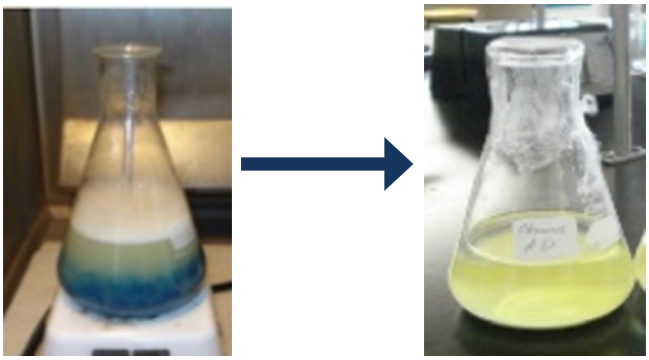


Figura 1. Digestión ácida de las placas radiográficas.

$$4Ag(s) + 6HNO_3(ac) \longrightarrow AgNO_3(ac) + NO(g) + NO_2(g) + 3H_2O(l) \quad (1)$$

La formación de nitrato de plata es comprobada con la adición de unas gotas de cromato potásico, que reacciona con los cationes de plata disueltos, formándose un precipitado de color rojo correspondiente al cromato de plata Ag_2CrO_4 (Charlot, 1971). La figura 2 muestra el color observado y la ecuación 2 la reacción química correspondiente.

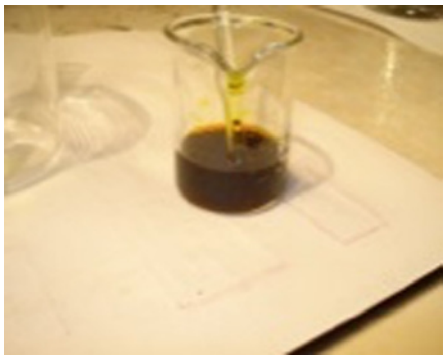


Figura 2. Cromato de plata.

$$2AgNO_3(ac) + K_2CrO_4(ac) \longrightarrow Ag_2CrO_4(s) + 2KNO_3(ac) \quad (2)$$

Formación de AgCl

A la disolución resultante de nitrato de plata se le adicionó NH_4Cl para formar AgCl (ecuación química 3) (Willbanks, 1953), el cual es separado por decantación y llevado a sequedad para ser tratado posteriormente.

$$AgNO_3(ac) + NH_4Cl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + NH_4NO_3(ac) \quad (3)$$

Este proceso fue llevado a cabo con tres muestras de radiografías con la finalidad de obtener un promedio de la cantidad de AgCl obtenido. La tabla 1, muestra la cantidad de cloruro de plata obtenido de cada una de las muestras.

Tabla 1. Cantidad de cloruro de plata obtenida de 200 g de placas radiográficas.

Placas radiográficas 200 g	AgCl obtenido (g)
Muestra 1	1.8209
Muestra 2	1.6389
Muestra 3	1.7586
Promedio	**1.7394**

La cantidad de cloruro de plata obtenida en promedio fue de 1.7394 g, por 200 g de radiografías. Como es de esperarse la cantidad obtenida en los tres casos no es la misma debido a que la cantidad de plata, depende de las condiciones de la placa radiográfica utilizada.

Preparación de diamminplata(I)

El cloruro de plata obtenido fue utilizado en la formación del complejo diamminplata(I), adicionándole 20 mL de disolución acuosa de amoniaco al 30% (Skoog, 2005) ecuación 4.

$$AgCl(s) + 4NH_3(l) + H_2O(l) \longrightarrow 2Ag(NH_3)_2^+(ac) + 2OH^-(ac) \quad (4)$$

Preparación de los extractos

Los extractos vegetales fueron preparados utilizando 1.0 g de cada uno de ellos (pipicha, diente de león y anís) en 100 mL de agua destilada en ebullición, hasta obtener un volumen de 70 mL, esta infusión se filtra y se deja enfriar. Se utilizó agua porque tiene una elevada capacidad de extracción de polifenoles y no presenta toxicidad (Naczk, et al., 2006; Naczk, et al., 2011). Los extractos se almacenaron a 4°C. La figura 3, muestra las fotografías de los vegetales utilizados y sus extractos.

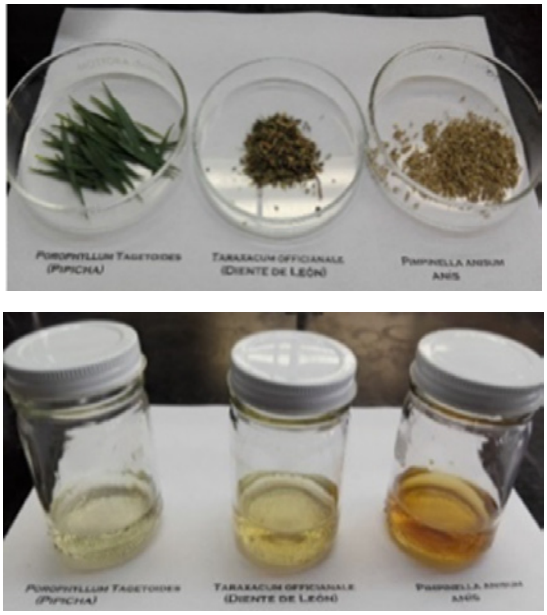


Figura. 3. Vegetales y sus extractos.

Recuperación de la plata

Para el estudio de la calidad de plata recuperada se partió de tres muestras de 1.7394 g cada una de cloruro de plata obtenido, el cual como se indicó anteriormente fue tratado con hidróxido de amonio con la finalidad de obtener el diamminplata(I). A cada una de las muestras se les adicionó 2.0 mL de cada uno de los extractos vegetales preparados previamente. El $[Ag(NH_3)_2]^+$ es un oxidante muy débil que reacciona en el transcurso de 15 minutos con los componentes de los extractos vegetales originando que los iones plata se reduzcan a plata metálica depositándose en el fondo del recipiente. La ecuación 5 muestra la reacción química que se lleva a cabo.

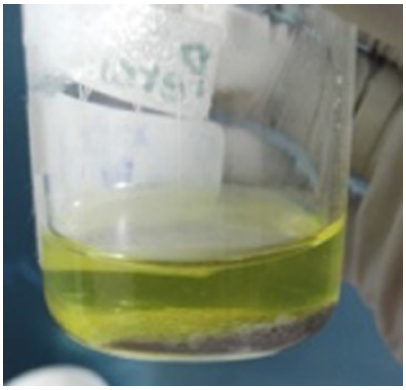


Figura 4. Plata en el fondo del recipiente.

$$\text{Extracto vegetal (ac)} + [Ag(NH_3)_2]^+(ac) \longrightarrow Ag(s) \quad (5)$$

La plata obtenida fue filtrada, se lavó cuatro veces con 5 mL de agua destilada y finalmente fue pesada. Como puede observarse en la figura 5, se obtiene una plata limpia con aspecto brillante en los tres casos.

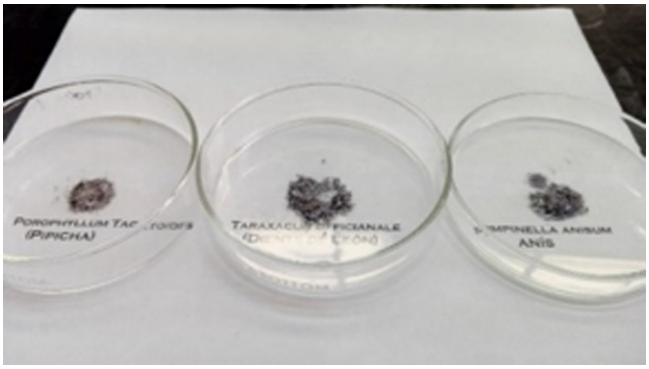


Figura 5. Plata recuperada utilizando el extracto vegetal de pipicha, diente de león y anís.

En la tabla 2 se muestran las cantidades de plata recuperada en cada una de las muestras utilizadas y la figura 6 muestra los resultados gráficamente.

Tabla 2. Cantidad de plata recuperada de 1.7394 g de cloruro de plata (200 g de placas radiográficas) con 0.028 g de vegetal crudo.

Extractos acuosos	Plata recuperada (g)
Pipicha *(porophyllum Tagetoides)*	1.0224
Diente de León *Taraxacun officianale*	1.1873
Anís *Pinpinella anisum*	1.1159

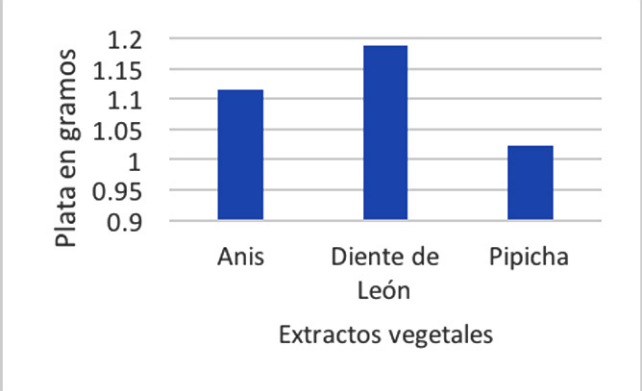


Figura 6. Gráfico de la cantidad de plata recuperada de 1.7394 g del cloruro de plata (200 g de placas radiográficas) con 0.028 g de vegetal crudo de cada uno de los extractos.

Como es de esperarse la cantidad de plata obtenida en los tres casos no es la misma debido a que la cantidad de plata, depende de los componentes de cada uno de los extractos utilizados. La cantidad de plata en cada caso es menor a la esperada estequiométricamente, probablemente debido a las condiciones de reacción y a factores como la gran cantidad de sustancias que contienen los extractos vegetales. La figura 7, muestra el gráfico que representa el porcentaje de plata recuperada del AgCl con cada uno de los extractos.

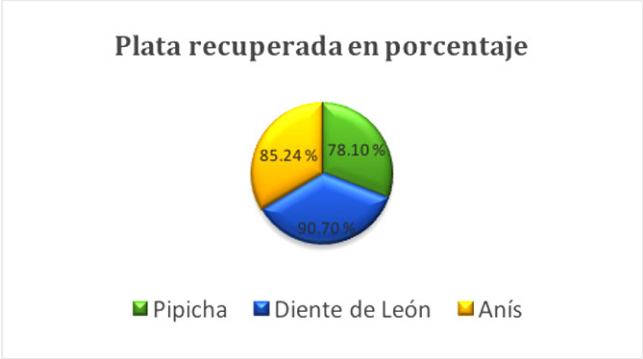


Figura 7. Gráfico del porcentaje de plata recuperada del AgCl.

Los resultados obtenidos pusieron en evidencia la capacidad reductora de los tres extractos vegetales.
Un exceso de extracto en los tres casos genera subproductos disminuyendo el rendimiento de la plata obtenida, además de que se obtiene plata sucia.

Conclusiones

Los resultados muestran la capacidad antioxidante de los extractos vegetales en los tres casos.

De los tres extractos utilizados en la recuperación de la plata, el de diente de león presenta la mayor eficiencia de recuperación.

Se logró obtener plata limpia y brillante, con un rendimiento aceptable, que depende de cada uno de los extractos utilizados y de los componentes de cada uno de ellos.

El uso de extractos vegetales acuosos en la recuperación de la plata contenida en las placas radiográficas resulta una opción eficiente de bajo costo y amigable con el medio ambiente que se enmarca en la denominada *química verde*. Este método ofrece vastas posibilidades teniendo en cuenta la gran diversidad de plantas con amplia variedad de metabolitos que incluyen agentes reductores y estabilizantes en su composición.

En virtud de estos resultados se plantea seguir los estudios con otros tipos de extractos vegetales, así como investigar las cantidades de extracto y los tiempos de reducción óptimos.

Referencias

Brown L. B. (2001). Química. La ciencia central. 9ª Ed. Persson Prentice Hall, Pág. 812-817.

Cabrero F. J. (2004). Imagen radiológica: principios físicos e instrumentación. 1ª Ed. Masson, p. 83-90

Han R. M., Zhang, J. P., Skibsted, L. H. (2012). Reaction Dynamics of Flavonoids and Carotenoids as Antioxidants. *Molecules*, 17: 2140-2160.

Ignat I., Volf, I., Popa V.I. (2011). A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chem*., 126: 1821-1835.

Jordi F. M., Francesc E. C., Oliver P. R. (2002) Recuperación de la plata de las radiografías. Diversos métodos analíticos y galvánicos que permiten recuperar la plata de las radiografías médica para evitar la contaminación del medio ambiente. *Técnica industrial.,* 245.

Makarov V., Makarova S. S., Love A. J. (2014). Biosynthesis of Stable Iron Oxide Nanoparticles in Aqueous Extracts of Hordeum vulgare and Rumex acetosa Plants. *Langmuir.*, *30:* 20, 5982–5988.

Naczk, M., Shahidi, F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *J. Pharm Biomed. Anal*., 41: 1523-1542.

Pérez S., Carbajal M. E., Romero A. R. (2002). Desarrollo de diferentes técnicas de recuperación de plata y determinación de la eficiencia. *Revista cubana de química*., 14: Nº 1, Pp. 12-20

Skoog. West. Holler y Crouch. (2005). Fundamentos de Química Analítica. Ed. Thomson.

Skoog A.D., West, M. D., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2010). Fundamentos de química analítica. 8ª. Ed. CENGAGE. Learling.

Willbanks O. L. (1953). Reclaiming silver from silver chloride residues. *J. of Chem. Educ*. 30: 347

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis verde y caracterización espectroscópica de una hidrazona de estructura novedosa

Flores Castillo, Zabdi Ahlai[1*], Ariza Ramírez, Jorge Luis[1], Cabrera Vivas, Blanca Martha[1], Orea Flores L., Aguirre Cabrera, Carla[1], Meléndez Balbuena Lidia[1]

[1]BUAP, Facultad de Ciencias Químicas, Química Orgánica, Edificio 179, 18 sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Puebla, Pue. C. P. 72001. México.

*Autor para correspondencia: ahlaicastillo26@gmail.com

Recibido:
16/junio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Química Verde, hidrazonas, configuraciones *Z* y *E*

Keywords
Green Chemistry, hydrazones, *Z* and *E* configurations

RESUMEN

En el presente trabajo se propone la síntesis verde y caracterización espectroscópica de una hidrazona, producto de la condensación de una dicetona con fenilhidrazina con buen rendimiento. Para su ulterior evaluación en líneas celulares anti-cáncer o *in vitro* contra las cepas HM1: IMSS de *Entamoeba histolytica*. Debido a que ya se ha comparado el comportamiento de la actividad amebicida exitosamente tomando como referencia el metronidazol con IC50=6.8 µM en otras hidrazonas de estructuras semejantes, se presupone que éstas podrían tener un comportamiento similar o incluso intensificado en estas líneas celulares, gracias a su particular estructura, ya que además de poseer el enlace C=N-N, rico en electrones, contiene otro grupo funcional altamente reactivo como es el grupo carbonilo.

ABSTRACT

The present research paper, we proposes the Green synthesis and spectroscopic characterization of a hydrazine, which is the product of condensation of a diketone with phenylhidrazine with good yield. The hydrazine was evaluated subsequently in anticancer cell lines or *in vitro* against the HM1: IMSS strain of *Entamoeba histolytica*. Because of the observed behavior of other hydrazones of similar structures with successful amoebicidal activity with respect to metronidazole (IC_{50}= 6.8 µM), it is proposed that the hydrazones under investigation could have a similar behaviour or even an intensified one in these cell lines, thanks to their peculiar structure, because, besides having an electron rich C=N-N bond, they also have a highly reactive carbonyl functional group.

Introducción

La necesidad de diseñar nuevos compuestos que se ocupen de cepas resistentes ha llegado a ser una de las áreas de investigación más importantes en la actualidad. (Bala et al., 2011) Las hidrazonas son una parte importante de compuestos orgánicos, muy versátiles que exhibe una amplia variedad de actividades biológicas, debido a su particular estructura $R_1R_2C{=}NNH_2$. Esta estructura crea un ambiente en donde los Hidrógenos alfa al grupo funcional de la hidrazona son más nucleofílicos que las cetonas, incluso hasta en 10 veces más (Corey, 1976).

Uppal et al. sintetizaron un grupo de hidrazonas (Figura 1) y evaluaron su actividad antimicrobiana, mencionando que las hidrazonas conteniendo un protón azometino –NHN=CH, conducen a una clase importante de compuestos para el desarrollo de nuevos fármacos (Uppal et al, 2011).

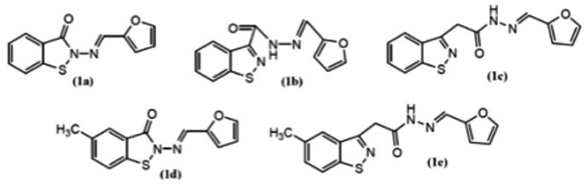


Figura 1. Estructuras químicas de las hidrazidas de 1,2-benzisotiazol.

Vogel et al, han realizado estudios previos en donde han probado que el esqueleto de fenilindol constituye una estructura versátil para el desarrollo de compuestos con actividad antipoliferativa contra las células cancerosas de mama (Figura 2) Dependiendo del tipo y posición de los sustituyentes de los 2-fenilindoles, inhiben el crecimiento de las células tumorales por diferentes mecanismos. (Vogel et al., 2008).

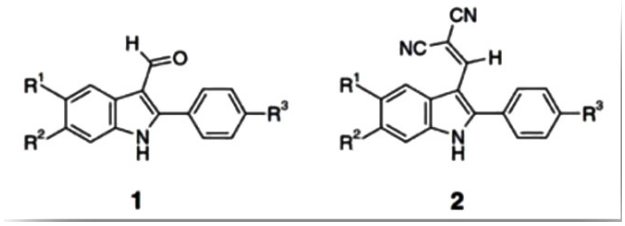


Figura 2: Estructuras químicas de 2-fenilindol-3-carbaldehído **1** y sus análogos **2-7** con actividad antimicótica (Vogel et al., 2008).

Compuestos derivados de la piridina, conteniendo un grupo funcional hidrazo, son compuestos orgánicos que han sido utilizados como agentes anticancerosos. Resultados preliminares de la revisión biológica de los compuestos analizados dan una idea de la posible importancia de la fracción del 1,2-dihidropiridina en los compuestos que actúan como anti cáncer de mama y proporciona un marco alentador en este campo que puede conducir al descubrimiento de agentes anticancerosos potentes. (Al-Said et al., 2011).

Las unidades de benzimidazol son el bloque clave de construcción para una variedad de compuestos, los cuales tienen roles cruciales en las funciones biológicas de moléculas importantes, sus derivados tienen un amplio rango perfectamente conocido de actividades biológicas, tales como anti-cancerosos (Combs et al, 2006) y antimicrobianos (Ates-Alagoz, 2007).

En 2014, el grupo de investigación de Toledano, realizó la síntesis, caracterización espectroscópica y electroquímica, conjuntamente con el comportamiento de la actividad amebicida de 10 hidrazonas compartiendo una característica común que es el enlace del grupo funcional de la hidrazona. En estos compuestos, un sustituyente fue modificado para evaluar su influencia sobre la actividad amebicida. Los resultados de las moléculas evaluadas mostraron una clara relación de la actividad amebicida con el potencial redox. (Toledano et al., 2014)

Metodología

Una solución etanólica de fenilhidrazina (1.44 mmol, 265 mg), se le añadió gota a gota, y con agitación (1.44 mmol, 300 mg) de fenantroquinona, la cual fue disuelta previamente en el mismo disolvente. El esquema de síntesis se encuentra en la figura 3.

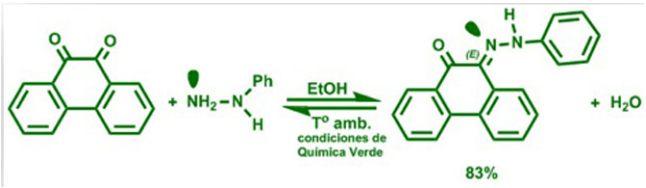


Figura 3. Esquema de la síntesis de la *(E)*-10-(2-fenilhidrazono) fenantren-9(10H)-ona.

La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura ambiental y fue monitoreada por CCF (Cromatografía en Capa Fina), hasta la desaparición de alguno de los reactivos. Posteriormente la mezcla de reacción fue filtrada al vacío. La hidrazona fue purificada por un continuo y controlado proceso de re-cristalización hasta la obtención de cristales en forma de escamas color naranja brillante. A continuación,

la hidrazona fue caracterizada por punto de fusión (p. f.), espectroscopia de I.R. (Infrarrojo) RMN ^{1}H, RMN ^{13}C (Resonancia Magnética de Hidrógeno y de Carbono Trece), COSY (Correlated Spectroscopy, HSQC (Heteronuclear Simple Rayos-X. La estructura del producto obtenido con la numeración elegida se encuentra en la figura 4.

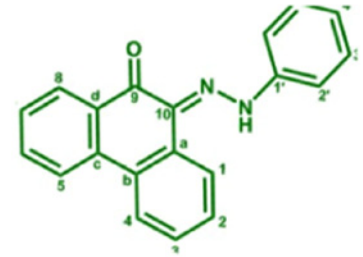


Figura 4. Estructura de la (E)-10-(2-fenilhidrazono)fenantren-9(10H)-ona.

Resultados y discusión

Escamas color naranja brillante, rendimiento: 83% a 25°C, p.f. 156-158 °C. $C_{20}H_{14}N_2O$ (PM=298.34 g mol^{-1}). El espectro de UV-Vis se muestra en la figura 5. El espectro de IR se muestra en la figura 6. RMN ^{1}H (400 MHz, $(CD_3)_2CO$: (δ/ppm): 8.47 (m,1H,C5), 8.45 (m, 1H, C1), 8.26 (td, J = 0.54,1H,C8), 8.19 (m, 1H,C4), 7. 71 (dd,1H,C6), 7.60 (m,2H,C3'), 7.51 (m, 1H,1C3), 7.47 (m, 2H,C=N,C2), 7.43 (m,3H,C2,C4'), 7.19 (m,1H,C7). RMN ^{13}C (400 MHz, $(CD_3)_2CO$): (δ/ppm): 178.95(C9), 142.55 (10), 136.14 (1'), 133.29 (C6), 132.25 (Cb), 130.81 (Cc), 129.60 (C2'), 128.69 (Ca), 128.37 (Cd) 127.80 (5),127.40 (C3), 127.01 (C2), 126.76 (C4'), 125.28 (C7), 122.94 (C4), 122.92 (C8), 122.74 (C1), 116.46 (C3'). Los espectros en 2 dimensiones se encuentran en las Figuras 7, COSY y figura 8 el HSQC. la estructura determinada a través del análisis de difracción de Rayos-X se muestra en la figura 9.

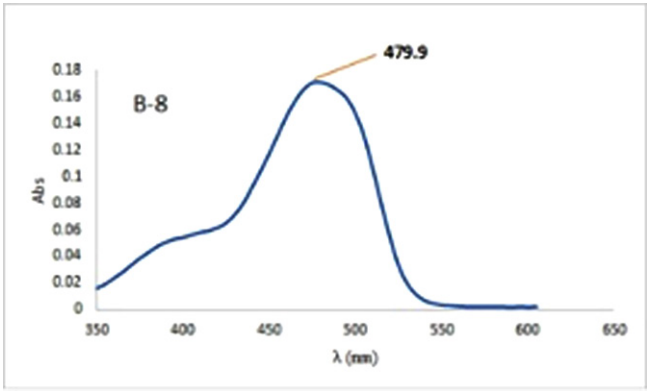


Figura 5. Espectro de Ultravioleta-Visible de la (E)-10-(2-fenilhidrazono)fenantren-9(10H)-ona.

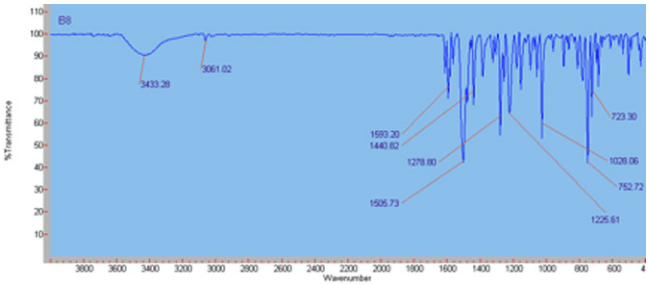


Figura 6. Espectro de Infrarrojo de la (E)-10-(2-fenilhidrazono) fenantren-9(10H)-ona.

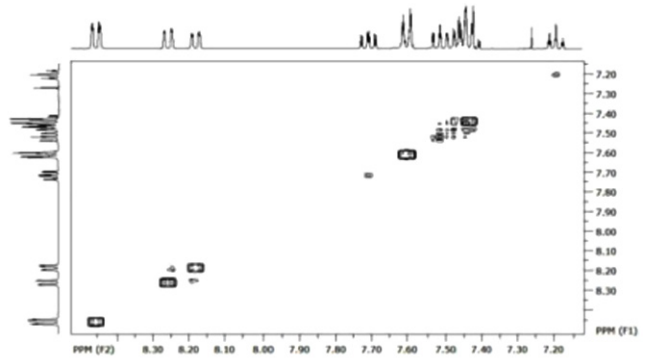


Figura 7. COSY de la estructura de la (E)-10-(2-fenilhidrazono) fenantren-9(10H)-ona.

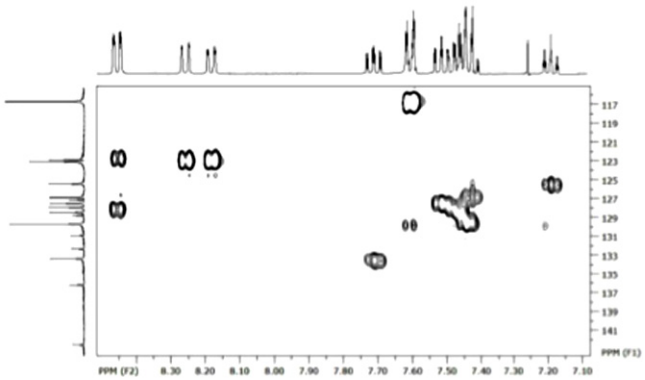


Figura 8. HSQC de la estructura de la (E)-10-(2-fenilhidrazono) fenantren-9(10H)-ona.

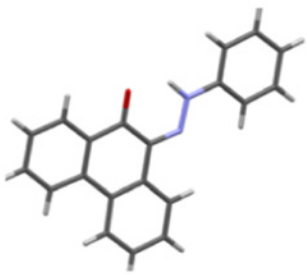


Figura 9. Estructura de la (E)-10-(2-fenilhidrazono)fenantren-9(10H)-ona.

Debe notarse que el espectro de UV-Vis (Ultravioleta-Vis), corresponde la lambda máxima con el color naranja observado del compuesto. En el espectro de IR, aparecen las bandas esperadas para los grupos funcionales presentes en la hidrazona como es el -N-H, -C_{sp}^{2}-H, -C=O, -C=N. Por otro lado, las señales en RMN ^{1}H, RMN ^{13}C concuerdan con el número de señales, con su multiplicidad, así como también con su desplazamiento químico. Conjuntamente los espectros bidimensionales se ajustan con cada ambiente químico de la molécula de la hidrazona propuesta.

Conclusiones

Se establecieron las condiciones de reacción que permitieron obtener la hidrazona con buen rendimiento.

Los estudios espectroscópicos de IR y RMN, particularmente los COSY y HSQC obtenidos de la hidrazona coinciden con la estructura propuesta.

La difracción de Rayos-X del monocristal confirma la estructura propuesta.

El compuesto obtenido en este trabajo deja abierta la posibilidad de sintetizar otras hidrazonas similares con otras dicetonas para su evaluación como productos amebicidas y/o anticancerosos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la VIEP de la BUAP por el financiamiento otorgado a través del proyecto CAVB-NAT17-G.

Referencias

Al-Said M. S., Bashandy M. S., Al-qasoumi S. I., Ghorab M. M. (2011). Anti-breast cancer activity of some novel 1,2-dihydropyridine, thiophene and thiazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem*., 46: 137-141.

Ates-Alagoz Z., Yildiz S., Buyukbingol E. (2007). Antimicrobial activities of some tetrahydronaphthalene-benzimidazole derivatives. *Chemotherapy*, 53(2): 110-113.

Corey E., (1976). *Tetrahedron Lett.,* 17: 3-6.

Combs A. P., Zhu W., Crawley M. L., Glass B., Polam P., Sparks R. B., Modi D., Takvorian A., McLaughlin E., Yue E. W., Wasserman Z., Bower M., Wei M., Rupar M., Ala P. J., Reid B. M., Ellis D., Gonneville L., Emm T., Taylor N., Yeleswaram S., Li Wynn R., Burn T. C., Hollis G., Liu P. C. C., Metcalf B. (2006). *J. Med. Chem*., 49: 3774-3789.

Toledano Y., Meléndrez Luévano R., Navarro-Olivarria M., García-Ramos J. C., Flores-Álamo M., Ortiz-Frade L., Ruiz-Azuara L., Cabrera-Vivas* B. M. (2014). *J. Med. Chem. Comm, 5*, (7): 989-996. doi: 10.1039/c4md00075g.

Uppal G., Bala* S., Kamboj S., Saini M. (2011). Therapeutic Review Exploring Antimicrobial Potential of Hydrazones as Promising Lead. *Der Pharma Chemica*, 3(1): 250-268.

Vogel S., Kaufmann D., Pojarová M., Müller Ch., Pfaller T., Kühn S., Bednarski P. J., von Angerer E. (2008). Aroyl hydrazones of 2-phenylindole-3-carbaldehydes as novel antimitotic agents. *Bioorg. Med. Chem.* 16: 6436–6447.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Residuos Peligrosos

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QA278

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Delimitación de la zona de afectación de acuífero por derrames de gasolina, mediante la utilización del software HSSM

Corona Alonso Adriana, Meléndez Estrada Jorge, López Sánchez Felipe

InstitutoPolitecnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Escuela superior de ingeniería y arquitectura. Unidad Zacatenco, Av. Miguel Bernard, edificio de posgrado e investigación unidad profesional (Adolfo López Mateos), Del. Gustavo A. Madero, CDMX, CP 07738

*Autor para correspondencia: jmelendeze@ipn.mx

Recibido:
26/junio/2017

Aceptado:
26/octubre/2017

Palabras clave
Contaminación,
Delimitación,
Hidrocarburos

Keywords
Contamination,
Delimitation,
Hydrocarbon

RESUMEN

Se estudia el caso de un derrame por fractura de un depósito de gasolina, en un predio ubicado al oriente de la CDMX, que funcionó como taller de mantenimiento y carga de combustible de una ruta de transporte terrestre. Se utilizó el modelo de evaluación de derrames de hidrocarburos (HSSM), desarrollado por la EPA. Dicho modelo tiene el propósito de simular derrames subterráneos de líquidos ligeros de fase no acuosa (LNAPLs). El modelo consiste de módulos separados para el flujo de LNAPLs a través de la zona vadosa, el esparcido en la franja capilar, y el transporte de compuestos químicos de LNAPL hacia el manto freático. Se encontró que el ortoxileno y el tolueno no representan riesgo de contaminación. El principal problema lo representa el benceno, encontrándose que la delimitación de la zona de afectación del acuífero es de 100 m de radio a partir del punto de derrame.

ABSTRACT

The case of a fracture spill of a gas tank is studied, in a building located east of the CDMX, which operated as a maintenance and fueling workshop for a land transportation route. The hydrocarbon spill evaluation model (HSSM), developed by the EPA, was used. The purpose of this model is to simulate subterranean spills of non-aqueous phase light liquids (LNAPLs). The model consists of separate modules for the flow of LNAPLs through the vadose zone, the spread in the capillary strip, and the transport of chemical compounds from LNAPL from freatic level. It was found that orthoxylene and toluene do not pose a risk of contamination. The main problem is represented by benzene, and the delimitation of the aquifer affected area is 100 m radius from the point of leak.

Introducción

En México, la industria del petróleo en su conjunto ha tenido un impacto negativo en materia ambiental, debido a la amplia gama de productos derivados del petróleo. A este respecto, no ha sido posible evaluar cuantitativamente la contaminación en suelos involucrada desde la fase de explotación hasta la obtención de los productos petroquímicos básicos. El problema de los suelos contaminados con hidrocarburos radica en que hasta hace pocos años no existía conciencia del grado de afectación y el costo que representa la remediación de los suelos y los cuerpos de agua involucrados, por lo que resulta más caro remediar que prevenir.

De acuerdo con estadísticas de la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, cada año se presentan en México un promedio de 550 emergencias ambientales asociadas con materiales y residuos peligrosos. Dentro de los compuestos peligrosos más comúnmente involucrados en emergencias ambientales, se encuentran el petróleo y sus derivados (gasolinas, combustóleo, diesel), agroquímicos, gas LP y natural, entre otros. Todos los compuestos anteriores, se consideran prioritarios en México debido a su alta toxicidad y a su persistencia en el ambiente (Flores et al., 2004).

Dada la complejidad de los fenómenos físico-químicos involucrados en los procesos contaminantes, hace indispensable la utilización de modelos de simulación asistida por ordenador como es el modelo HSSM, como herramienta de ayuda, para el técnico en el desarrollo de su actividad.

En este trabajo se utilizó el modelo de evaluación de derrames de hidrocarburos (HSSM), desarrollado por la EPA (Agencia de Protección Ambiental de EUA), con objeto de proporcionar una herramienta práctica para evaluar el impacto de derrames de hidrocarburos sobre los recursos de agua subterránea.

El modelo tiene el propósito de simular derrames subterráneos de líquidos ligeros de fase no acuosa (LNAPLs). Este consiste de módulos separados para modelar tanto el flujo de LNAPLs a través de la zona vadosa, el esparcido en la franja capilar y el transporte de compuestos químicos de LNAPL hacia el acuífero freático. Estos módulos están basados en conceptualizaciones simplificadas del flujo y de los fenómenos de transporte, que fueron usados de manera que el modelo resultante fuese una herramienta práctica, aunque aproximada.

En esta investigación, se delimitó una zona de afectación del acuífero subyacente en un predio ubicado en la zona oriente de la Ciudad de México (CDMX), ante un derrame de hidrocarburo, bajo la norma mexicana NOM–127–SSA1–1994, la cual lleva por nombre “Salud Ambiental. Agua Uso y Consumo Humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe Someterse el Agua para su Potabilización”. De esta manera, fue posible predecir el movimiento de la gasolina y sus componentes más tóxicos en el subsuelo para poder establecer la afectación del contaminante al acuífero e implementar las medidas conducentes ante una posible contaminación de este recurso vital para la población de la CDMX.

Metodología

Antecedentes

Anteriormente, en la Zona Metropolitana del Valle de México se ubicaban industrias, gasolineras, estaciones de servicio para la operación del transporte público sin tener un previo estudio del terreno o sin contar con la tecnología adecuada en la mayoría de las veces. Debido a esto, el presente trabajo se sitúa en un taller de mantenimiento y carga de combustible de una ruta de transporte terrestre ubicado en la zona oriente de la Ciudad de México, a un costado del aeropuerto internacional “Benito Juárez”, el cual se encuentra actualmente clausurado. Dicho taller contaba con tanques de almacenamiento de combustible (gasolina) que fueron construidos con concreto, los cuales, debido a los asentamientos geológicos propios del terreno, sufrieron fracturas en su estructura. Por esta razón, existe la posibilidad de que el combustible se haya infiltrado en el subsuelo, pudiendo llegar al acuífero presente en dicha zona, provocando que ***é***ste se contamine y no sea posible el aprovechamiento de agua para el consumo humano.

Este estudio se enfoca principalmente a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que se encuentran en la gasolina (benceno, tolueno y ortoxileno) ya que son componentes altamente tóxicos y cancerígenos. La combustión de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de HAP, así como de los vertidos del petróleo crudo o refinado. De aquí radica la importancia de tratar y eliminar, en la medida que sea posible, estos compuestos. Los HAP requieren largos periodos de tiempo para su biodegradación, por lo que podrían conllevar una propagación de la contaminación que llegaría a afectar a las aguas subterráneas perjudicando de esta manera el medio ambiente y la salud humana**.**

Los aromáticos en su mayoría generan actividad carcinogénica en humanos y animales, de tal suerte que la presencia de estas sustancias químicas en suelos y en yacimientos de agua de consumo humano representa un

peligro enorme a la salud de quienes tengan contacto con sitios contaminados con hidrocarburos. Ya que se trata de sustancias no metabolizables para el individuo, es decir, que el cuerpo humano no las puede degradar, pero tampoco desechar, de modo que son absorbidas principalmente en el tejido adiposo de cualquier organismo (por ser los hidrocarburos solubles en grasa), provocando la mutación de sus células dando como resultado diferentes tipos de cáncer (Solomons, 2000).

Modelo de evaluación de derrames de hidrocarburos (HSSM)

El modelo HSSM está diseñado para hacer simulaciones del comportamiento de los LNAPL. No es apropiado para los NAPL más densos que el agua (DNAPL), ya que se supone que el NAPL flota sobre el nivel del agua. También el modelo HSSM incluye una serie de fenómenos químicos e hidrológicos, el cual supone homogeneidad en el subsuelo.

Todos los módulos están en forma de soluciones semi – analíticas de las ecuaciones gobernantes, de manera que los módulos del modelo HSSM no usan discretización en la región de flujo ni técnicas iterativas de solución. Estas aproximaciones están diseñadas para ejecutarse rápidamente.

Los primeros dos módulos del modelo HSSM están orientados al flujo y transporte en la zona vadosa del LNAPL. Estos dos, son los módulos transporte cinemático de contaminantes aceitosos KOPT y OILENS. El KOPT y el OILENS se combinan en un solo código de computadora, HSSM – KO, que proporciona una condición de fuente variable en el tiempo para el modelo del acuífero.

Cuando un compuesto químico esta disuelto en las fases LNAPL y agua y alcanza el nivel freático, éste contamina al acuífero por el contacto con el agua de recarga y por disolución desde la fase aceitosa de LNAPL. Entonces es posible hacer la simulación por KOPT y OILENS. De esta manera, la tercera fase del modelo consiste en el transporte de un compuesto químico del LNAPL a través del acuífero. Es notable que el flujo de masa desde OILENS sea variable con el tiempo. Por lo anterior, se hace una selección con el módulo de estela de fuente transitoria gaussiana (TSGPLUME) usando el nivel de aproximación empleado en KOPT y OILENS. Dicho nivel usa una solución analítica de la ecuación de advección – dispersión. El modelo TSGPLUME toma el flujo de masa de disolución desde el modelo OILENS de HSSM – KO y calcula las concentraciones esperadas en una serie de puntos receptores aguas abajo (Tabla 1).

Tabla 1 . Resumen de los módulos que componen el modelo HSSM. Nótese que los nombres KOPT, OILENS y TSGPLUME se refieren a los modelos matemáticos, mientras que HSSM – KO y HSSM – T se refiere a las implementaciones en computadora de los modelos.

Región del suelo	Modelo Matemático	Código de computadora
Zona vadosa	KOPT	HSSM-KO
Nivel freático	OILENS	HSSM-KO
Acuífero	TSGPLUME	HSSM-T

La porción del subsuelo cubierta por cada módulo del modelo HSSM se muestra en la Figura 1. En el escenario del modelo se introducen las variables de la contaminación como un LNAPL mismas que influyen desde la superficie hacia el nivel freático. Este evento de contaminación es modelado por KOPT y OILENS como se indica en la Figura 1. A través del contacto con la recarga que se infiltra y el agua subterránea, los compuestos químicos del NAPL se disuelven y contaminan el acuífero. Finalmente, se simula el transporte de un compuesto químico del NAPL por medio del modelo TSGPLUME (Charbeneau et al., 1997).

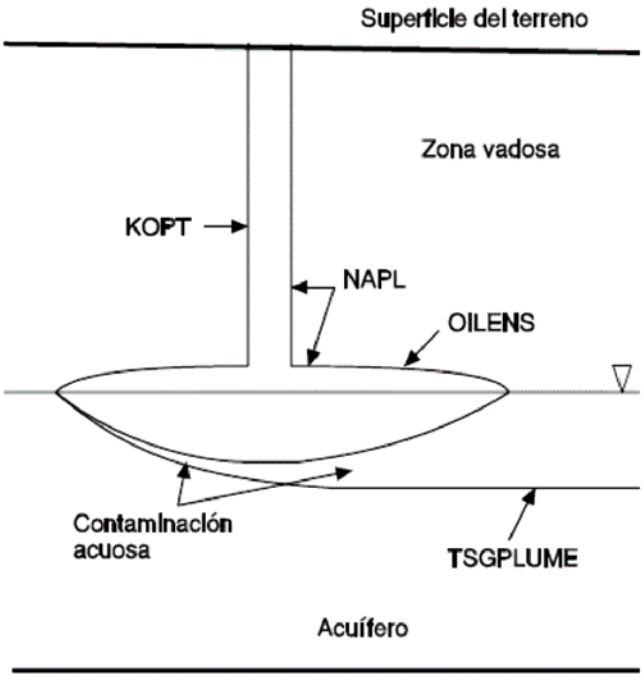


Figura 1. Porción del subsuelo cubierta por cada módulo del modelo HSSM.

Ejecución de la simulación

El modelo HSSM nos proporciona cuatro ventanas de dialogo, las cuales solicitan lo siguiente:

Ventana 1. Título de la corrida. Se colocaron tres títulos diferentes que corresponden a cada uno de los compuestos a analizar (benceno, tolueno y ortoxileno); así como la selección de los módulos que se requieren para realizar la simulación y lo que deberá presentar al final de la modelación del software.

Ventana 2. Parámetros hidráulicos. Se introdujeron las propiedades del agua, así como las del medio poroso. Esta pantalla está dividida en dos segmentos:

- Propiedades hidráulicas. Para las tres simulaciones se utilizarán los mismos datos, ya que no cambia las propiedades del lugar de estudio. (viscosidad dinámica, densidad del agua, tensión superficial, permeabilidad relativa, recarga, velocidad media anual de recarga, saturación y modelo de la curva de presión capilar)

- Propiedades del medio poroso. Para las tres simulaciones se utilizarán los mismos datos, ya que no cambia las propiedades del lugar de estudio. (Conductividad hidráulica, razón de conductividad hidráulica, porosidad, densidad global, espesor saturado del acuífero, profundidad del nivel freático, parámetros de espesor capilar, gradiente de agua subterránea, dispersividades longitudinal, transversal y vertical).

Ventana 3. Fase del hidrocarburo. Esta pantalla se divide en tres segmentos:

- En la fase del hidrocarburo, se ingresaron las propiedades de hidrocarburo en este caso gasolina.
- En propiedades de compuestos disueltos, se ingresaron las propiedades de los componentes a estudiar que son benceno, tolueno y ortoxileno, pero se ingresan de manera individual.
- En derrame del hidrocarburo, se ingresaron los datos y opción que asemejen a las características del caso de estudio.

Existen dos observaciones en esta sección, que se deben tener en cuenta:

La primera es que las propiedades que se tienen en "propiedades de compuestos disueltos" corresponden a las del benceno, así como a las del tolueno y por último las propiedades del ortoxileno, ya que estos compuestos, son los más estudiados y presentan mayor riesgo al humano.

La segunda observación es que se consideró en "Derrame de Hidrocarburos", la opción "Encharcamiento de carga constante", ya que esta fue la que mejor se adecuaba a las condiciones en las que se operó el sitio de estudio. Aquí se consideró una altura de carga de diésel en el tanque de almacenamiento de tres metros y un tiempo de simulación de hasta 10 años, esto es 3650 días.

Ventana 4. Parámetro de simulación. En esta última pantalla se ingresaron los parámetros que se necesitan para la simulación, esto quiero decir que se colocaron datos que se ajustaron al caso de estudio, así como para poder tener una mejor visualización para la obtención de la pluma de contaminación adecuada, la cual ayudó a obtener la delimitación de la zona de estudio.

Aquí hay varios parámetros importantes que se deben considerar como son: el tiempo de la terminación de la simulación, el criterio de terminación de simulación OILENS, en esta opción se seleccionó "Contaminante lixiviado de la lente" con una fracción de masa remanente de 0.02. Se modeló con los valores máximos y mínimos que permite el programa 0.001 – 0.02 respectivamente, no mostrando ninguna alteración significativa en los resultados de la simulación. Esto con el objetivo que el programa mostrara el historial de concentraciones de los tres compuestos señalados anteriormente.

Los siguientes parámetros son importantes en la opción de "parámetros del modelo HSSM – T":

El tiempo de terminación es en días, ya que se determina la duración del tiempo que abarcará la modelación de la pluma del benceno, tolueno y ortoxileno;

Los incrementos de tiempo, en esta opción se deben seleccionar bajo un rango de 50 – 100 días, ya que de lo contrario el programa HSSM no mostrará adecuadamente el historial de concentraciones durante el tiempo de simulación.

En la opción de "perfiles de la lente", se seleccionó los tiempos a los cuales se quieren obtener como su nombre lo indica, los perfiles del hidrocarburo en una fase líquido-aceitosa en el subsuelo, así como sus radios.

Por último, en la localización de pozos receptores del flujo, se determinaron estos perfiles, como lo recomienda el modelo a 2, 4, 6, 8, 10 y 12 metros, para observar

como progresan las concentraciones a diferentes profundidades del punto de derrame.

Se realizó la simulación para el benceno, tolueno y ortoxileno, a las mismas profundidades, esto con el fin de poder comparar las concentraciones máximas y el tiempo en que estas se presentan. Para la simulación de los tres compuestos, no es necesario cambiar ningún dato, solo las propiedades químicas del componente a simular.

Posteriormente, se procedió a ejecutar la simulación, para obtener los resultados gráficos (Figuras 2-18), mismos que se describen a continuación:

- Perfiles de saturación en el LNAPL (Figura 2): Permitirá ver las saturaciones de líquido de la zona vadosa desde la superficie hasta el nivel freático.
- Perfiles de la lente LNAPL (Figuras 3, 8 y 13): Permitirá ver la sección transversal de la lente NAPL sobre el nivel freático.
- Historial del radio de la lente NAPL y de los componentes benceno, tolueno y ortoxileno (Figuras 4, 9, 14): Nos proporcionará el historial de radio de la lente LNAPL y radio efectivo del contaminante.
- Historial de flujo de contaminante (Figuras 5, 10 y 15): Nos proporcionará una historia del flujo de masa desde la lente LNAPL hacía el nivel freático.
- Balance de masa contaminante de la lente NAPL (Figuras 6, 11 y 16): Nos proporcionará una historia de la masa en el LNAPL.
- Historial de concentración de pozos receptores (Figuras 7, 12 y 17): Permitirá observar la historia de concentraciones del contaminante en los puntos receptores.

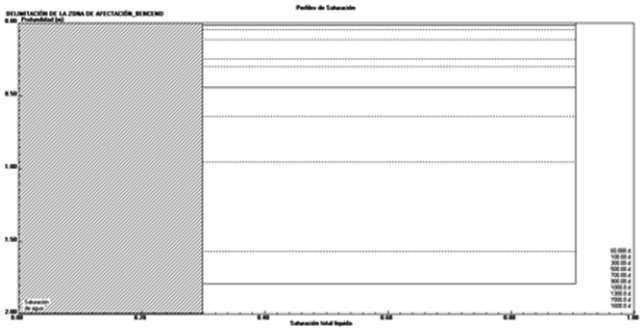


Figura 2. Perfiles de saturación del NAPL.

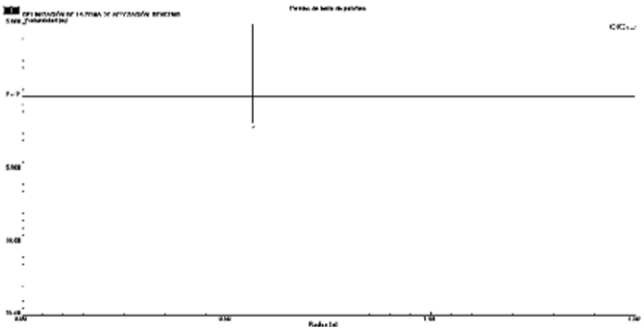


Figura 3. Perfiles de la lente NAPL para benceno.

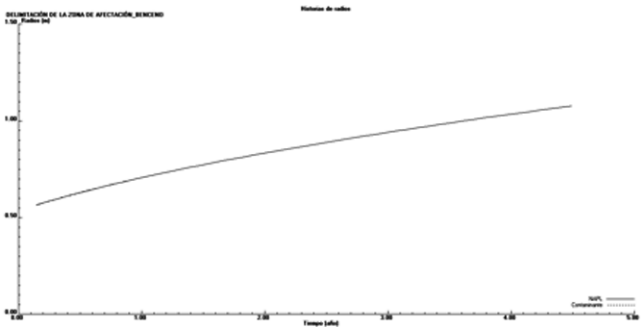


Figura 4. Historial del radio de la lente NAPL para benceno.

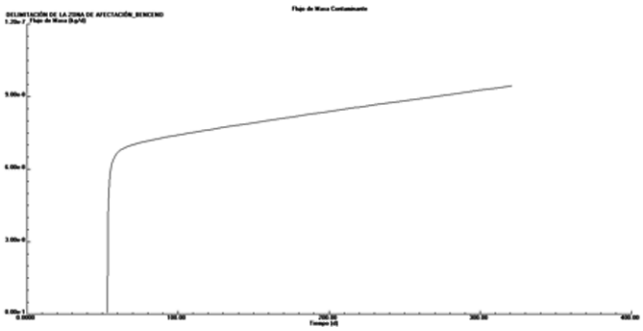


Figura 5. Historial de flujo de contaminante para benceno.

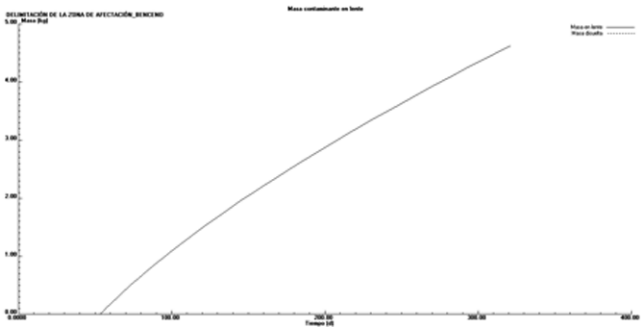


Figura 6. Balance de masa contaminante de la lente NAPL para benceno.

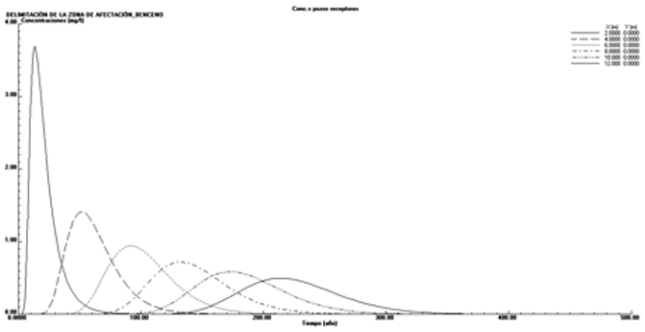


Figura 7. Historial de concentración de pozos receptores para benceno.

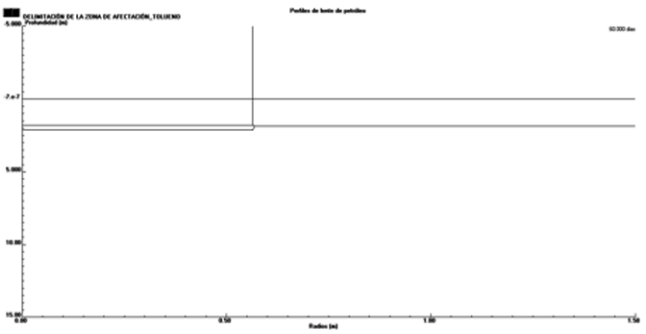


Figura 8. Perfiles de la lente NAPL para tolueno.

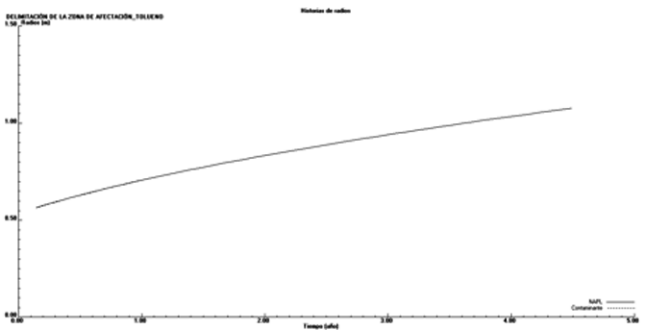


Figura 9. Historial del radio de la lente NAPL para tolueno.

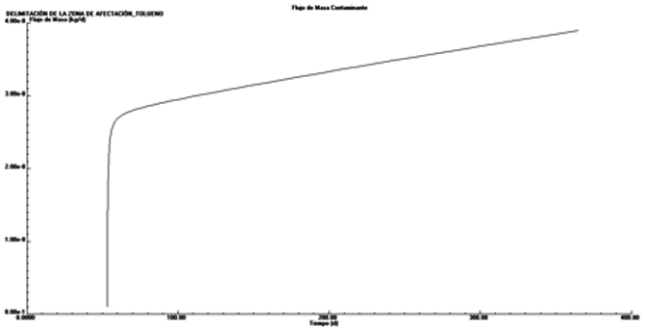


Figura 10. Historial de flujo de contaminante para tolueno.

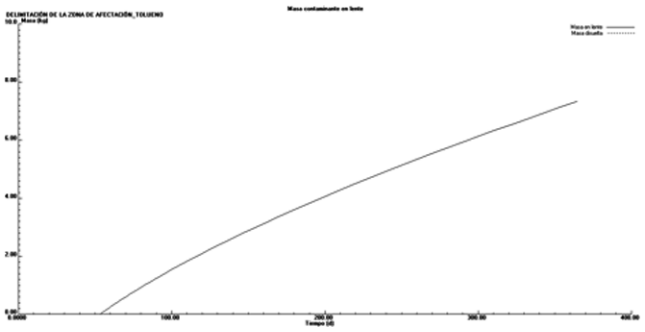


Figura 11. Balance de masa contaminante de la lente NAPL para tolueno.

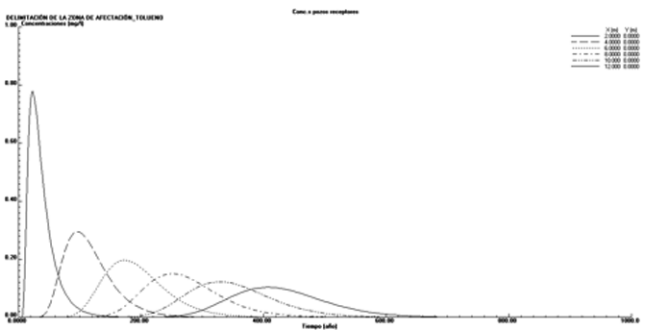


Figura 12. Historial de concentración de pozos receptores para tolueno.

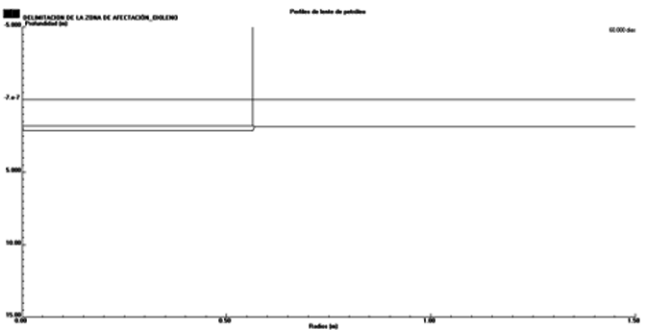


Figura 13. Perfiles de la lente NAPL para ortoxileno.

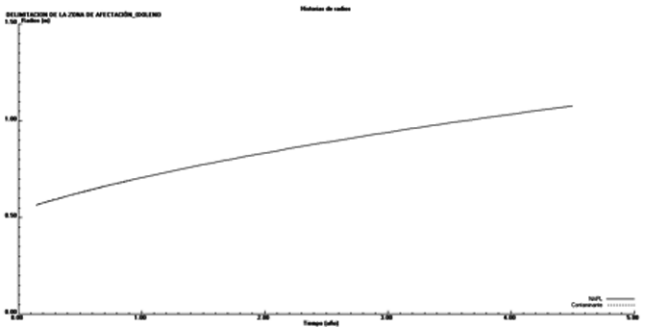


Figura 14. Historial del radio de la lente NAPL para ortoxileno.

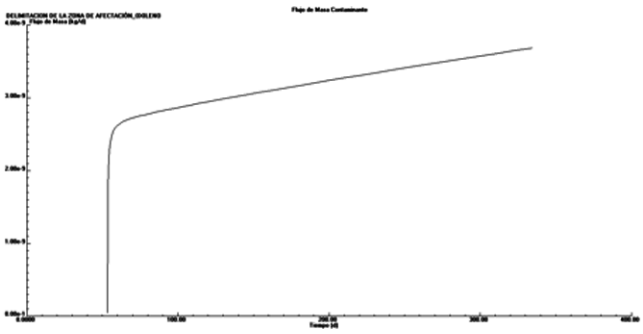


Figura 15. Historial de flujo de contaminante para ortoxileno.

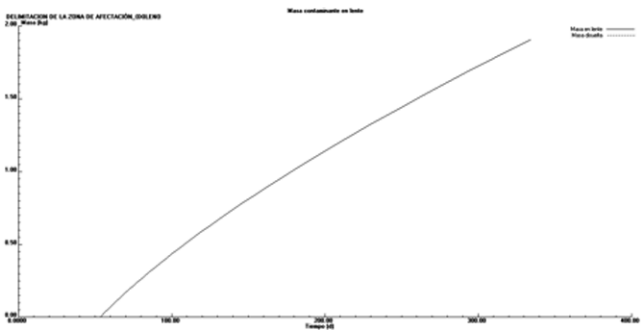


Figura 16. Balance de masa contaminante de la lente NAPL para ortoxileno.

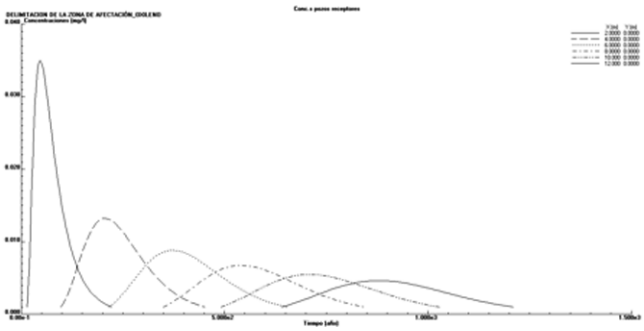


Figura 17. Historial de concentración de pozos receptores para ortoxileno.

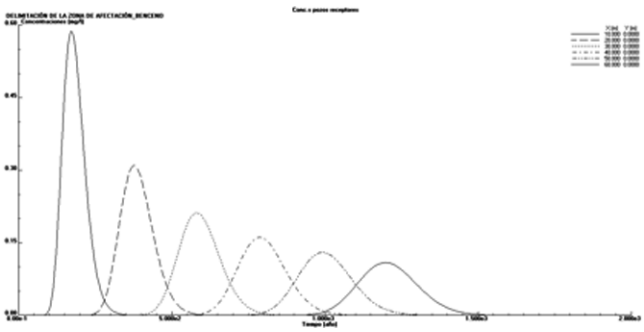


Figura 18. Historial de concentración de pozos receptores para benceno a 60 m del punto de derrame.

Resultados y Discusión

Una vez realizada la simulación, se pudo distinguir que el contaminante, es decir, la gasolina, alcanza el nivel freático a un tiempo de 1650 días (Figura 2), para posteriormente dispersarse radialmente y así transportar sus componentes (benceno, tolueno y ortoxileno) a través del agua subterránea.

Para el ortoxileno la concentración máxima que se obtuvo en el acuífero fue de 0.035 mg/L (Tabla 2 y Figura 17), a una distancia de 2 metros del punto de derrame, mucho menor al límite máximo permisible (LMP) de 0.5 mg/l, que establece la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Los tiempos de aparición de este compuesto en las diferentes profundidades, son extremadamente altos, para una distancia de 12 metros del punto de derrame. El tiempo de aparición fue de 875 años, por lo que no representa ningún riesgo.

Para el tolueno, se observó que la concentración máxima es de 0.78 mg/l (Tabla 2 y Figura 12) para el intervalo de 19 a 33 años, rebasando el límite máximo permisible de 0.7 mg/L, establecido en la Norma Oficial Mexicana mencionada anteriormente a una distancia de 2 metros. Posteriormente las concentraciones simuladas a otras profundidades del tolueno son menores a la concentración máxima permisible, por lo que éste componente, no representa un serio problema de contaminación de agua subterránea.

Se encontró que la concentración máxima obtenida del benceno fue de 3.7 mg/L (Tabla 2 y Figura 7), a una distancia de 2 metros, siendo ésta mayor que la concentración máxima permisible en norma, que es 0.01 mg/L. Esta última concentración fue superada a los 4, 6, 8, 10 y 12 metros de distancia del punto de derrame con concentraciones respectivas de 1.4, 0.95, 0.6, 0.49 mg/L. Cabe hacer mención que estás profundidades son las que recomienda el modelo HSSM en una primera fase (Figura 7).

Por lo anterior, fue necesario correr nuevamente el modelo, ahora para distancias de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 metros del punto del derrame, encontrándose que se rebasa el LMP de la norma en todas las profundidades, excepto a la distancia de 60 metros en la cual se llega al LMP de 0.01 mg/L al cabo de 1430 años (Figura 18).

Con todo lo anterior y para tener un margen de seguridad de 66% se propone no explotar el agua subterránea, mediante pozos, para abastecimiento público del acuífero libre subyacente, en un radio de 100 metros del punto de derrame de gasolina.

Tabla 2. Masa y concentración de los 3 componentes.

CONCENTRACIÓN MÁXIMA (mg/L)			
Pozo	**Benceno**	**Tolueno**	**Ortoxileno**
1 (2m)	3.7	0.78	0.035
2 (4m)	1.4	0.298	0.0132
3 (6m)	0.95	0.199	0.009
4 (8m)	0.71	0.15	0.0069
5 (10m)	0.6	0.119	0.0052
6 (12m)	0.49	0.099	0.0042

Conclusiones

Para el ortoxileno, las concentraciones que se obtienen, incluso en el pozo más cercano al punto de derrame de 2 metros son menores a la concentración máxima de 0.5 mg/l que establece la Norma Oficial Mexicana de referencia, por lo que este compuesto no representa un riesgo de contaminación de las aguas subterráneas.

Por lo que respecta al tolueno, se observó que la concentración máxima de 0.78 mg/L que rebasa el límite máximo permisible de 0.7 mg/L, se presentó a una distancia de 2m, muy próxima al punto de derrame y en un lapso de únicamente 14 años, posteriormente las concentraciones encontradas son menores al LPM, por lo que este compuesto no representa un serio problema de contaminación de las aguas subterráneas.

El problema serio de contaminación, lo representa el benceno, ya que, a 2 m, presenta una concentración de 3.7 mg/L, alcanzando el LMP hasta una distancia de 60 metros del punto de derrame, por lo que en el presente trabajo se propone delimitar la zona de afectación del acuífero en un radio de 100m del punto de derrame, en la cual no deben efectuarse explotaciones del agua subterránea mediante pozos, para fines de abastecimiento público.

Referencias

Charbeneau R. J. (2000). Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport. Prentice Hall. 593.

Charbeneau J. Weaver J. Lien B. (1997). Guía de usuario para el Modelo para evaluación de derrames de hidrocarburos (HSSM). Universidad de Austin, Texas. EUA.

Delleur J. W. (2000). The Handbook of Groundwater Engineering. Springer. 11 – 121.

Flores M. A., Torras S., Téllez R., (2004). Medidas de mitigación para uso de suelos contaminados por derrames de hidrocarburos en infraestructura de transporte terrestre". Instituto Mexicano del Transporte, 257, 1 – 83.

NOM–127–SSA1–1994. Norma Oficial Mexicana sobre Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que deben someterse el agua para su potabilización. México, D. F.

Instituto de Geografía de la UNAM. (2002). Delegación Política, Venustiano Carranza. México.

SEMARNAT. (2001). Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Secretaría del Gestión para la Protección Ambiental. Bases de política para la prevención de la contaminación del suelo y su remediación.

Solomons, G. (2000). Química Orgánica. Limusa, 2ª. Edición. México. 1492.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Contaminación por la ebullición de grasas

Carranza Valencia Estela[1*], Contreras Contreras Ricardo[2], López Escobedo José Reginaldo[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional. Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos No. 7 "Cuauhtémoc", Departamento de Ciencias Básicas. Calzada Ermita Iztapalapa 3241, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09500. México.
[2]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, C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: ecarranza@ipn.mx

Recibido:
09/mayo/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Ebullición, grasas, salud

Keywords
Boiling, fats, health

RESUMEN

El presente trabajo consiste en una investigación de campo en donde el objetivo es identificar los agentes químicos que desprende el cocimiento de papas fritas y carnitas, mediante la medición y análisis de gases que de ello se desprende, esto con el fin de prevenir enfermedades causadas por esta labor. Este trabajo de exploración se llevó a cabo en establecimientos en donde se elaboran papas fritas caseras y carnitas de cerdo en la colonia Ixtlahuacan, Delegación Iztapalapa, en la Ciudad de México. Dicho estudio se realizó en tres etapas: investigación documental, de campo y experimental. Para la recopilación de información en el estudio de campo se aplicaron cuestionarios tipo Likert para cada giro. En cuanto al muestreo del estudio experimental, se llevó a cabo en un lapso de cuatro horas diarias durante 63 días. De donde, a partir del análisis, se obtuvieron sustancias contaminantes tales como: acrilamida, acetato de 2 metil-butilo, acroleína, ácido fórmico, ácido propiónico, cloro acetaldehído, diacetona alcohol, glicerina, acetonas y partículas insolubles. Ante esto se puede concluir que la aspiración prolongada y reiterativa de gases emitidos por la cocción en grasa de carnitas y papas es dañina para la salud, así como para el medio ambiente.

ABSTRACT

The present work consists of a field investigation in which the objective is to identify the chemical agents that the cooking of potato chips and carnitas gives off, by means of the measurement and analysis of gases that is derived from it, this in order to prevent diseases caused by this work. This exploration work was carried out in establishments where homemade potato chips and pork carnitas are made in the Ixtlahuacan colony, Iztapalapa Delegation, Mexico City. This study was carried out in three stages: documentary, field and experimental research. For the collection of information in the field study, Likert-type questionnaires were applied for each turn. As for the sampling of the experimental study, it was carried out in a period of four hours a day for 63 days. From where, from the analysis, polluting substances were obtained such as: acrylamide, 2-methyl-butyl acetate, acrolein, formic acid, propionic acid, chloroacetaldehyde, diacetone alcohol, glycerin, acetones and insoluble particles. In view of this, it can be concluded that the prolonged and repetitive aspiration of gases emitted by the fat cooking of carnitas and potatoes is harmful to health, as well as to the environment.

Introducción

Al comienzo de la industrialización el hombre se vio expuesto a diferentes riesgos de accidentes o enfermedades relacionadas con las actividades laborales que desempeñaban, como consecuencia de la exposición a diferentes factores. Por lo que, el hombre tuvo la necesidad de crear procedimientos que ayudaran a la prevención de accidentes y enfermedades laborales y para ello se creó la higiene industrial, que implica la prevención de enfermedades o accidentes laborales que pueden ser ocasionadas por factores físicos, biológicos y químicos.

La higiene industrial tiene como propósito identificar, medir, evaluar y controlar estos factores que pueden afectar a los trabajadores en su ambiente laboral, sin embargo, en el trabajo informal no se cuenta con este tipo investigaciones desarrolladas, de allí surge la pregunta ¿Qué tan dañinos son los vapores que inhalan o aspiran las personas que preparan las papas fritas y las carnitas de manera casera, como una fuente de ingreso para sus familias y los factores que intervienen en la preparación de estos productos?

A partir de la industrialización de alimentos**,** sabemos que entra en juego una serie de compuestos químicos que durante el proceso aceleran, modifican y a la vez se integran como parte del mismo; de lo cual su repercusión en la afectación al trabajador de allí la necesidad de determinar los componentes que se inhalan y la concentración de exposición laboral que tiene el trabajador. La contaminación es una situación intrínseca al desarrollo del entorno del ser humano. Sufrimos la contaminación del agua, del aire, del suelo, del entorno en que laboramos; pero no nos hemos detenido a observar en qué medida un cazo de papas o carnitas se convierte en una fuente de contaminación para el propio individuo que labora en ello. Aunado a todos los contaminantes tóxicos que pululan en el aire que respira, hay que sumarle con especificidad las micras de contaminantes que surgen de su propio trabajo, la contaminación por ruido, el exceso de calor.

Para ello fue necesario determinar los tipos de contaminación que persisten en el momento de cocinar y cuantificar la concentración por día, para proponer medidas de seguridad y evitar enfermedades laborales. Dado que regularmente, los que laboran en este giro carecen de una institución social que les proporcione atención médica, tiene que correr los gastos por su cuenta; ante ello fue necesario usar las medidas de prevención para evitar caer en una enfermedad por toxicidad, por lo tanto hay que definir que es "Agente Químico", entiéndase como cualquier sustancia química, natural o sintética que al ingresar a nuestro cuerpo en cantidades mayores a la que nuestro cuerpo puede metabolizar producir afectaciones a la salud (OIT, 2016).

Objetivos, Identificar los agentes químicos que desprende el cocimiento de papas fritas y carnitas, con el fin de prevenir posibles enfermedades causadas por esta labor. Analizar una muestra de partículas de gas emitido por el hervor de la grasa al estar cocinando las carnitas y las papas, para conocer la cantidad que aspira un sujeto al permanecer trabajando en ese lugar. Proponer acciones de control sanitario para prevenirlos de enfermedades causadas por este tipo de trabajo y así generar mejores condiciones laborales.

Metodología

Los materiales empleados fueron: papelería, consumibles de las impresoras, se utilizó filtro de celulosa, carbón activado, agua destilada para los burbujeadores, manguera látex, termómetros, densímetros, papel pH. El equipo usado de la TIC (impresoras, computadoras portátiles, de escritorio, cámaras fotográficas y grabadora portátil, unidad portátil de respaldo de información digital), para registrar las evidencias fotográficas, además de la bitácora de observación de las visitas de campo, elaboración de cuestionarios, calibrador de flujo de pistón marca Bios, bomba de aspiración automática (proporcionado por el laboratorio de pruebas que analizó las sustancias químicas mediante cromatografía de gases y gravimetría).

El nivel de la investigación es exploratorio, el tipo de investigación mixta, de campo y experimental; se utilizaron como instrumentos para registrar la información: el cuaderno de notas para el registro de observación y hechos, el diario de campo, la cámara fotográfica, la grabadora indispensable para registrar lo observado durante el proceso de investigación. La población fue de 10, lugar de elaboración de papas fritas y 10 sitios de producción de carnitas; las muestras fueron 3 sitios, ya que los dueños de los lugares no aceptan que los investigares se involucren demasiado, piensan que les robaran la receta y la técnica.

La metodología de la investigación consistió en tres etapas: la primera fue teórica, recopilando información, la segunda de campo, seleccionando los lugares u objetos de estudio y aplicándoles los cuestionarios Likert; la tercera del tipo experimental, tomando muestras de las sustancias químicas, analizándolas en un laboratorio y finalmente se hace la propuesta de acciones de control sanitario para prevenir enfermedades causadas por

este tipo de trabajo y así generar mejores condiciones laborales. Dichas etapas se describen de manera sucinta:

En la primera etapa se realizó un acopio de información bibliográfico donde se determinaron las sustancias químicas a muestrear y los medios de captura, entendiendo como medio de captura aquellos que, durante el traslado al laboratorio y la medición, no altera la muestra.

Tabla 1. Valores Límite de Exposición a Sustancias Químicas contaminantes del ambiente laboral.

Sustancia química	CAS	PM	VLE	Alteración /efectos a la salud
Partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera (I)	---	Varios	10 mg/m3	---
Partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera (R)	---	Varios	3 mg/m3	---
Acrilamida	79-06-1	71.08	0.03 mg/m³	Daño a sistema nervioso central.
Acetato de 2 metil-butilo	624-41-9	130.20	50 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior.
Acroleína	107-02-8	56.06	0.7 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior y ojos; edema pulmonar; enfisema pulmonar
Ácido fórmico	64-18-6	46.02	5 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior, ojos y piel.
Ácido propiónico	79-09-4	74.08	10 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior, ojos y piel.
Cloro acetaldehído	107-20-0	78.50	1 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior y ojos.
Diacetona alcohol	123-42-2	116.16	50 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior y ojos.
Glicerina	56-81-5	92.09	10 mg/m³	Irritación del tracto respiratorio superior.
Acetonas	67-64-1	58.05	500 ppm	Irritación del tracto respiratorio superior y ojos; daño a sistema nervioso central; efecto hematológico

El Valor límite de exposición (VLE) es la concentración de referencia de un agente químico contaminante del ambiente laboral en el aire, que puede ser ponderado en tiempo, corto tiempo o pico. Se expresa en miligramos por metro cúbico (mg/m^3) o fibras por centímetro cúbico (f/cm3), en condiciones actuales del muestreo, y en partes por millón (ppm), bajo condiciones normales de temperatura y presión (TPN).

CAS, Número CAS (Chemical Abstracts Service) o identificador numérico único, que designa una única sustancia química.

En la tabla 1, se presenta la información correspondiente de las sustancias químicas de interés, así como; el peso molecular en g/mol, el Valor Límite de Exposición (VLE) expresado en mg/m^3 o en ppm y las afectación o efectos a la salud, que establece la Secretaria del Trabajo y Prevención Social en México.

En la segunda etapa se realizaron recorridos por la colonia Ixtlahuacan, en la Delegación Iztapalapa, en la Ciudad de México para seleccionar los lugares donde se preparan carnitas y papas fritas, obteniendo como resultado 10 lugares respectivamente, tomando como parámetro la cercanía entre los lugares. Se elaboraron los cuestionarios tipo Likert para cada giro. Una vez aplicados los cuestionarios, se valoraron las condiciones de trabajo durante la cocción de las carnitas y las papas fritas, se contabilizaron y analizaron las variables independientes que resultaron del cuestionario tipo Likert y de la observación en campo. En la tercera etapa se comenzaron con algunos obstáculos en el proceso de concientización con los propietarios del negocio para mencionarles la necesidad de obtener una muestra para determinar los agentes químicos que emite la cocción de los productos que cocinan, de los 20 objetos de estudio entrevistados aceptaron dos propietarios de carnitas y una de papas fritas. Se planeó el cronograma de muestreo personal y ambiental para cada uno de los sitios seleccionados, es importante resaltar que se trabajó in situ en un lugar de cocción de papas fritas denominando lugar 1 (Av. México) y 2 de preparación de carnitas lugar 2 (Oyameles) y lugar 3 (Francisco I. Madero). Se contrató el laboratorio que tomó las muestras, entregando los resultados a los responsables del proyecto para la interpretación de los mismos; en la figura 1, se aprecia en el círculo rojo la bomba colocada en la cintura del trabajador y el medio de captura (filtro de celulosa) lo más cercano posible a la zona de respiración del trabajador, es un tren de muestreo para la determinación de partículas respirables e inhalables, para el muestreo de las sustancias químicas se consideró lo que dispone el procedimiento de muestreo y determinación analítica, que estipulan la NOM-010-STPS-2014 y Umbral de valores límite para sustancias químicas, en inglés Threshold Limit Values for Chemical (ACGIH. 2015). En la figura 2 se aprecia un muestreo para determinar la concentración medida en el ambiente laboral (CMA): El valor de la concentración del contaminante en el ambiente laboral, capturada durante una jornada de trabajo.



Figura 1. Muestreo personal, sitió 3.



Figura 2. Muestreo ambiental, lugar 3.

Tren de muestreo de los agentes químicos contaminantes

El equipo requerido para llevar a cabo el muestreo, incluyó lo siguiente:

1) Bomba de muestreo,

2) Mantener constante el flujo requerido por sustancia química, con una variación máxima de 5%, durante el período de tiempo establecido para el muestreo;

3) Tener la capacidad para ajustar el flujo (alto o bajo) con el calibrador de flujo, acorde a cada sustancia química;

4) Ser portátil e intrínsecamente segura;

5) Funcionar de forma continua por lo menos durante 4 horas de interés;

6) Contar con protección contra interferencias por radiaciones electromagnéticas y radio frecuencias;

8) Calibrador de flujo de la bomba de muestreo y tener la capacidad para verificar el flujo (bajo y/o alto) de las bombas de muestreo, y

9) Medios de captura establecidos por el procedimiento estipulado en la ACGIH, 2015, para la determinación analítica de la sustancia química, como se aprecia en la tabla 2.

10) La bomba de muestreo se ajustó, al inicio y al final del muestreo, con el calibrador de flujo en in situ, en apego al procedimiento para la determinación analítica de la sustancia química respecto a la tabla No. 1.

11) Las muestras fueron contínuas en el período completo: se toma una sola muestra, sin interrupciones, que abarcó la jornada de trabajo durante la cocción de carnitas, en promedio 4 por día de la misma;

Tabla 2. Medios de captura de las sustancias químicas (Fuente: ACGIH, 2015).

Sustancia química	CAS	Medio de captura
Partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera (I)	---	Filtro de celulosa.
Partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera (R)	---	Filtro de celulosa.
Acrilamida	79-06-1	Carbón activado o bolsa de polipropileno.
Acetato de 2 metil-butilo	624-41-9	Carbón activado o bolsa de polipropileno.
Acroleína	107-02-8	Agua destilada en burbujeadores.
Ácido fórmico	64-18-6	Agua destilada en burbujeadores.
Ácido propiónico	79-09-4	Agua destilada en burbujeadores.
Cloro acetaldehído	107-20-0	Carbón activado o bolsa de polipropileno.
Diacetona alcohol	123-42-2	Carbón activado o bolsa de polipropileno.
Glicerina	56-81-5	Agua destilada en burbujeadores.
Acetonas	67-64-1	Carbón activado o bolsa de polipropileno.

12) Muestras consecutivas en un período parcial: se toman varias muestras durante la jornada de trabajo en la cual hay exposición del personal ocupacionalmente expuesto al contaminante en la preparación de papas. En la figura 3 se ejemplifican de modo esquemático los tipos de muestras que se pueden tomar en el periodo de la preparación de carnitas corresponden al tipo de muestra 1 y en la cocción de las papas el tipo de muestra 2.

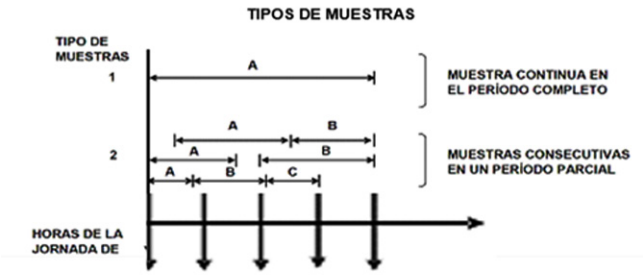


Figura 3. Tipos de muestras.

Para el muestreo de las sustancias químicas se consideraron las acciones siguientes:

I) Se colocaron las bombas de muestreo al personal ocupacionalmente expuesto, seleccionado de acuerdo con lo establecido en líneas anteriores, para que esté más próximo a la fuente generadora del contaminante (el cazo con manteca para las carnitas y el cazo con aceite para las papas fritas); de acuerdo al cronograma de muestreo de las sustancias químicas; acrilamida, acetato de 2 metil-butilo, acroleína, ácido fórmico, ácido propiónico, cloro acetaldehído, diacetona alcohol, glicerina, acetona.

II) Se colocaron estratégicamente las bombas muestreadoras para la medición ambiental y

determinación de las partículas poco solubles no específicas de otra manera en la fracción inhalable y respirable, como se aprecia en la figura 2.

III) Se evitó que la bomba interfiera con las actividades realizadas por el personal ocupacionalmente expuesto.

IV) Se ubicó el medio de captura lo más cerca posible de la zona de respiración del personal que preparaba las carnitas y las papas, y

V) Posteriormente se retiran los medios de captura y empacaron, de conformidad con el ACGIH, 2015.

VI) Finalmente el laboratorio contratado para determinar la concentración en los medios de captura se encargó de conservar la integridad de la muestra, la protección contra los efectos de temperatura, luz, vibraciones y humedad, y las condiciones de protección durante el traslado de las muestras al laboratorio que realizará la determinación analítica.

VII) El laboratorio emite los datos numéricos de los valores encontrados en los muestreos.

Resultados y discusión

De los resultados obtenidos en la preparación de las papas fritas se obtuvieron valores por debajo del límite de exposición, las concentraciones de acrilamida 0,01 mg/m^3 medio de captura carbón activado, el acetato 2 metil-butilo 10 ppm, medio de captura carbón activado, la acroleína 0,1 ppm el medio de captura agua destilada en burbujeadores, el ácido fórmico 1,3 ppm medio de captura agua destilada en burbujeadores; ácido propiónico 2 ppm, cloro acetaldehído 0,009; diacetona alcohol 7 ppm, glicerina 1,5 mg/m^3, la acetona 15 ppm, aun cuando se detecta que se forman sustancias durante la preparación de papas fritas estás no alcanzan el valor límite de exposición por jornada laboral, con respecto a las partículas poco solubles no especificadas de otra manera en la fracción inhalable y respirable.

Las sustancias químicas muestreadas fueron: acrilamida, acetato de 2 metil-butilo, acroleína, ácido fórmico, ácido propiónico, cloro acetaldehído, glicerinas y acetonas. Los resultados indican que, en el ambiente laboral durante la cocción de carnitas, están por debajo del límite de detección del método. Con respecto a las partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera en fracción inhalable se reporta 23 mg/m^3 y partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera en la fracción respirable 4,5 mg/m^3 Esto significa que esta línea de investigación tiene un campo extenso para continuar estudiando las sustancias químicas contaminantes que emanan del cazo, durante la cocción de las carnitas. En la tabla 3 se aprecia las sustancias químicas, medios de captura de muestra, el valor numérico obtenido por el laboratorio y el valor límite de exposición del trabajador de acuerdo a la NOM-010-STPS-2014.

Tabla 3. Valores obtenidos de la cocción de carnitas.

Sustancia química	Medio de captura	Valor obtenido por el laboratorio	VLE*
Partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera (I)	Filtro de celulosa.	23,0 mg/m^3	10 mg/m^3
Partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera (R)	Filtro de celulosa.	4,5 mg/m^3	3 mg/m^3
Acrilamida	Carbón activado.	(<LDM)	0.03 mg/m^3
Acetato de 2 metil-butilo	Carbón activado.	(<LDM)	50 ppm
Acroleína	Agua destilada en burbujeadores.	(<LDM)	0.7 ppm
Ácido fórmico	Agua destilada en burbujeadores.	(<LDM)	5 ppm
Ácido propiónico	Agua destilada en burbujeadores.	(<LDM)	10 ppm
Cloro acetaldehído	Carbón activado.	(<LDM)	1 ppm
Diacetona alcohol	Carbón activado.	(<LDM)	50 ppm
Glicerina	Agua destilada en burbujeadores.	(<LDM)	10 mg/m^3
Acetonas	Carbón activado.	(<LDM)	500 m

De los veinte entrevistados ninguno utiliza protección auditiva cuando prepara su producto, el 20% utiliza lentes de seguridad, por experiencias vividas con anterioridad, el 70% utiliza una gorra o cofia para proteger el producto, 55% de los entrevistados considera que el lugar donde fabrican el producto está ventilado, 10% tiene campana de extracción. El tiempo promedio de exposición en la cocción de las carnitas es de 193 minutos. Con relación al tiempo de la preparación de las papas fritas, depende mucho de la venta y el tamaño del cazo, aproximadamente (60 y 70 minutos).

El 65% de los negocios no rola al personal durante la preparación del producto. Cuando hacen la salsa se utiliza una licuadora industrial que genera 99 decibeles (dB) durante 55 minutos. Temperatura promedio ambiental del objeto de estudio 35 °C. Pican 10 k de cebolla por lo que el ambiente saturado hace que el personal lagrime (La causa de esto, se debe a que cuando cortamos una cebolla con el cuchillo estamos rompiendo multitud de células, provocando que los fluidos salgan de su interior y entren en contacto con el aire. Esos fluidos celulares contienen diversas sustancias químicas, entre ellas, una enzima a la que llamó “factor lagrimal sintasa” que desencadena una serie de reacciones que transforman aminoácidos celulares en otros productos y en el proceso se genera una sustancia volátil, que es rica en azufre e impregna el ambiente. Esta sustancia gaseosa a través del aire entra en contacto con el agua de las lágrimas produciéndose entonces una combinación química que da como resultado sustancias como el propanol y el ácido sulfúrico.

El ácido sulfúrico es irritante y los ojos se defienden de él haciendo todo lo posible por diluirlo produciendo más lágrimas).

Los efectos crónicos surgen cuando el tiempo para que se recupere el organismo del efecto provocado por la dosis, es insuficiente dentro del intervalo en que ocurren las exposiciones a sustancias químicas en este caso PST. Para evitar la acumulación de efectos, las personas que trabajan los 6 días a la semana en el negocio se proponen rolen el personal. Para evitar lo que se representa en la figura 4, donde la interpretación es (a) → (b): alteraciones bioquímicas o fisiológicas que se acentúan después de cada exposición. (b) aparición de signos y síntomas clínicos y (c) muerte del organismo.

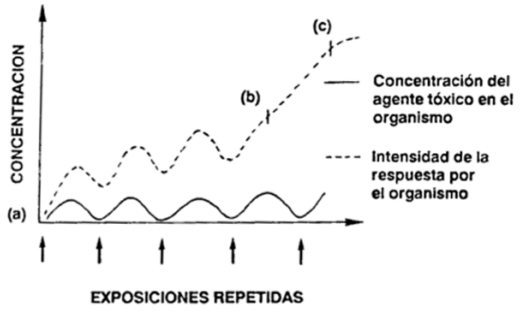


Figura 4. Exposición vs. concentración.

La técnica de análisis para trabajar los resultados se realizó en hojas de cálculo mediante una memoria de cálculo para cada uno de las 11 sustancias químicas determinadas y el número de veces que se tomó la misma sustancia para obtener el valor que se reporta. En la figura 5 se aprecia la memoria de cálculo partículas en fracción inhalable.

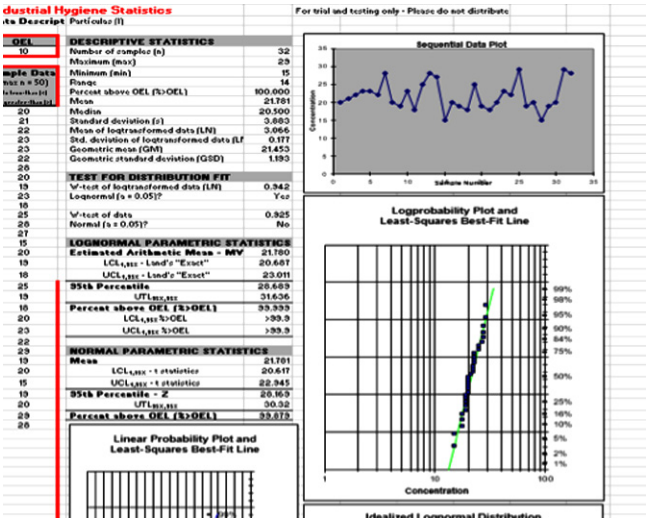


Figura 5. Hoja de cálculo determinación de la concentración correspondiente a cada compuesto con respecto al número de eventos.

Conclusiones

Los resultados muestran valores por debajo del límite de exposición en la preparación de las papas. Con respecto a la elaboración de carnitas, en las determinaciones al personal, se obtuvieron valores menores al límite de detección del método respecto a la normatividad laboral, y en el muestreo ambiental se determinaron partículas insolubles o poco solubles no especificadas de otra manera en la fracción respirable e inhalable, es importante resaltar que la vía de ingreso de los agentes químicos al organismo por exposición laboral determinada en esta investigación solo fue la vía respiratoria. La literatura no reporta que tanto resulta perjudicial al desempeñar este trabajo, ni el órgano blando afectado por estas sustancias químicas.

Se recomienda como alternativa para evitar la exposición a las partículas y en los vapores que se emiten debido al sobrecalentamiento de la grasa líquida, que en cada lugar de trabajo se cuente con una campana de extracción que conduzcan a las emisiones hasta la parte superior del recinto de trabajo y que la parte final de la chimenea, este al menos a 3 m de altura de la construcción más alta que rodee a la chimenea.

Que los trabajadores utilicen mascarilla o por lo menos un cubre bocas, lentes de protección para evitar la degeneración del cristalino, con relación a las temperaturas altas en el ambiente laboral, deben tener un sistema de ventilación adecuada o en su defecto abrir las ventanas con las que cuenta el recinto, donde generalmente las lesiones por calor se deben a la falla de capacidad del cuerpo para disipar el calor por cambios en la circulación o sudoración o un desequilibrio bioquímico provocado por una sudoración excesiva.

Con respecto a la contaminación acústica, es necesario utilizar tapones auditivos por lo menos cuando hacen la salsa ya que utilizan una licuadora industrial y genera 99 dB durante 55 minutos.

Ante esto se puede concluir que la aspiración prolongada y reiterativa de gases emitidos por la cocción en grasa de carnitas y papas es dañina para la salud, así como para el medio ambiente.

Agradecimiento

El desarrollo de esta investigación fue mediante el trabajo colaborativo, cooperativo y armónico entre las profesoras y los profesores investigadores, los alumnos de servicio social, así como; los becarios beneficiados con el Estímulo Institucional De Formación De Investigadores *(BEIFI).*

El proyecto fue viable y pertinente, gracias al apoyo y los recursos necesarios por parte del Instituto Politécnico Nacional y de los docentes investigadores.

Referencias

ACGIH. (2015). Threshold Limit Values for Chemical Substances and Biological Exposure Indices. 7TH Edición. USA.

Lewis-McCrea, L. y Lall, S. (2007). Effects of moderately oxidized dietary lipid and the role of vitamin E on the development of skeletal abnormalities in juvenile Atlantic halibut *(Hippoglossus hippoglossus). Aquaculture, 262,* 142-155.

Organización Internacional del Trabajo (0IT). Agentes químicos. Recuperado Marzo del 2016, de http://ilo.org/global/topics/agentes-quimicos--es/index.htm

Partanen, R., Hakala, P., Sjovall, O., Kallio, H. y Forssell P. (2005). Effect of relative humidity on the oxidative stability of microencapsulated Sea Buckthorn Seed Oil. *Journal of Food Science*, *70*, 37-43.

Schaich, K. (2005). *Lipid Oxidation: Theoretical Aspects*. In F. Shahidi, Bailey's Industrial Oil and Fats Products, Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties and Health Effects (pp. 269-343). 6th ed. New York: John Wiley and Sons.

Secretaría del Trabajo y Previsión Social. NOM-010-STPS-2014. Agentes químicos contaminantes del ambiente laboral. Recuperado Febrero del 2016, de http://stps.gob.mx/nom_10_2014/.pdf

SECCIÓN 4.
QUÍMICA DE MATERIALES

Índice

Catálisis QM298

- Estudio catalítico de un paladaciclo derivado de una arilhidrazona en el acoplamiento Suzuki-Miyaura asistido por irradiación infrarroja QM299
- Arilhidrazonas con un fragmento imidazol. Síntesis y su uso como precursores catalíticos en el acoplamiento Suzuki-Miyaura QM305
- Caracterización físico-química de materiales microporosos y evaluación de sus propiedades catalíticas QM312
- Síntesis y caracterización de hidrotalcitas de Zn/Al a diferentes condiciones de reacción QM320
- Compuestos N-carbenos heterocíclicos como catalizadores para producir hidrógeno a partir de glicerol QM325
- Rehidratación de óxidos mixtos Mg(Al)O sintetizados por combustión y su influencia catalítica en la reacción de cianoetilación de alcoholes QM329
- Síntesis del derivado de Teofilina-Triazol-Galactosa (TTG) utilizando un catalizador heterogéneo óxido mixto Cu/Al QM339
- Síntesis de un interruptor molecular basado en un pseudo rotaxano QM345
- Conversión de CO_2 a carbonatos cíclicos en presencia de hidróxidos dobles laminares Mg/Cr QM348
- Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (*E*)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi)benceno promovida por el óxido mixto Cu(Al)O QM351
- Evaluación de un catalizador de Níquel-Ceria en la reacción de metanización de dióxido de carbono QM355
- Conversión fotocatalítica de CO_2, usando materiales metal-orgánicos amino nano estructurados (NH_2-Nano-MOFs) QM363
- Identifying the active sites in catalytic hydrodesulfuration QM372
- Degradación fotocatalítica del Orange II mediante ZnO_2-TiO_2 ..... QM376
- Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados QM381
- Transformación fotocatalítica de CO_2 a productos de valor agregado en óxido de grafeno soportado en óxido de titanio QM387
- Análisis estructural de materiales bicristalinos base TiO_2 y su aplicación en fotocatálisis QM395

Cerámicos QM399

- Síntesis de ZrO_2 mesoporoso con adiciones los iones Ce^{3+} y Fe^{3+}, por el método de coprecipitación QM400
- Síntesis de nano-hidroxiapatita por los métodos sol-gel y coprecipitación QM406
- Caracterización y acondicionamiento de zeolitas mexicanas con calcio para ser usados como materiales adsorbentes QM413
- Estudio de adsorción de arsénico con zeolita natural mexicana QM418
- Síntesis de geopolímeros porosos QM425

Cristaloquímica QM430

- Exfoliación sonoquímica de materiales base carbono y su análisis microestructural para aplicaciones optoelectrónicas QM431

Electroquímica QM436

- Síntesis y evaluación de Pd-Ru como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno QM437

- Pectina de tejocote como inhibidor de la corrosión del acero API 5LX52 en medio ácido....QM443
- Análisis del Electropulido de probetas de acero SAE 1020....QM449

Ingeniería Química....QM454

- Simulación de una planta para la hidratación de etileno empleando el simulador ProMax 3.2....QM455

Mineralogía....QM462

- Estabilidad térmica y cambios estructurales de zeolitas naturales mexicanas....QM463
- Estudio y caracterización de roca sedimentaria Lutita de la laguna de Metztitlán-Eloxochitlán Hidalgo....QM471
- Sustituciones isomórficas en aragonito natural con bario, plomo, zinc, estroncio, selenio y arsénico....QM480
- Estudio y caracterización de obsidianas de la Sierra de las Navajas....QM490

Nanoquímica....QM502

- Impacto de la alúmina meso-estructurada en la preparación de catalizadores Ni/γ-Al_2O_3....QM503
- Nanopartículas de $MgFe_2O_4$ preparadas por el método del complejo del malato-nitrato activas bajo luz solar....QM509
- Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de materiales nanoestructurados mesoporosos base TiO_2, SiO_2 y Al_2O_3....QM514
- Novedoso material compósito basado en nanotubos de carbono incorporados en Estructuras Metal-Orgánicas para la foto-reducción de CO_2....QM520
- Incremento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la MOFHKUST-1 mediante su modificación superficial con SWCNT´s....QM529

Polímeros....QM542

- Estudio de las propiedades estructurales de dispersiones de microgeles de poli(N-isopropilacrilamida) cargadas electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura....QM543
- Polimerización del acrilato de butilo en solución y la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas....QM549
- Propiedades mecánicas de placas de mármol sintético elaborado con materiales compuestos a base de resinas poliéster....QM554
- Diseño y construcción del equipo para la Determinación del HDT de materiales poliméricos....QM560

Química Inorgánica....QM565

- Síntesis y caracterización del 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona....QM566
- Métodos de deposición de nanopartículas de oro en óxido de circonio monoclínico nanoestructurado en medio básico....QM572

Química Orgánica....QM582

- Síntesis de óxido de grafito, dopaje con aminas aromáticas y su posterior reducción. Caracterización de los compuestos obtenidos....QM583

- Reacción de 2,3-diamino- y 2,3-diamino-5-bromo-piridina con benzaldehídos fluorados, síntesis de hemiaminoacetales QM589
- Obtención de bencilidenanilinas mediante un proceso mecanoquímico QM595
- Síntesis de derivados de Carbohidrato-Triazol-Esteroide con Potencial Actividad Biológica QM601
- Síntesis de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina QM607
- Síntesis de Triazoles Tricíclicos Fusionados Vía Cicloadición Intramolecular [3+2] QM612

Química del Petróleo QM616

- Estudio del DBSNa como surfactante durante el proceso de recuperación mejorada de un aceite crudo pesado QM617

Química de Superficies QM621

- Efectos de la fluoración de las láminas tipo brucita de hidróxidos dobles laminares MgFeAl sobre sus propiedades de adsorción QM622

Química Teórica QM631

- Estudio *in silico* de la Afinidad de 2-Ciano-3,4-dihidro-1*H*-pirimidinas sobre Canales de Potasio Dependiente de Voltaje-K_V^+ QM632
- Haciendo visible la densidad electrónica QM637

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Catálisis

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio catalítico de un paladaciclo derivado de una arilhidrazona en el acoplamiento Suzuki-Miyaura asistido por irradiación infrarroja

Ramos Villaseñor José Manuel[1], Ortega Jiménez Fernando[1*], Penieres Carrillo José Guillermo[1], López Cortes José Guadalupe[2], Ortega Alfaro María del Carmen[3]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Cuautitlán. Avenida Primero de mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Química. Circuito Exterior s/n, Cuidad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C. P. 04510. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias Nucleares. Circuito Exterior s/n, Cuidad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: fdo.ortega@unam.mx

Recibido:
25/mayo/2017

Aceptado:
2/septiembre/2017

Palabras clave
Paladaciclo, acoplamiento C-C, catálisis

Keywords
Paladacycle, coupling C-C, catalysis

RESUMEN

Este trabajo presenta la síntesis y caracterización espectroscópica de un complejo ciclopaladado derivado de la *N*-fenil-*N*-metilhidrazona del 4-metil-2-tiazolcarbaldehído; así como su evaluación catalítica empleando una serie de halogenuros de arilo y ácidos borónicos en el acoplamiento Suzuki Miyaura asistido por irradiación infrarroja como fuente de calentamiento. Los resultados muestran que el complejo ciclopaladado es un catalizador eficiente para llevar a cabo dicha reacción de acoplamiento. Adicionalmente, los productos de acoplamiento son obtenidos en rendimientos excelentes y tiempos cortos de reacción. Mostrando con ello que la irradiación infrarroja puede ser considerada como una alternativa económica y accesible para promover dicho acoplamiento.

ABSTRACT

This work show the synthesis and spectroscopic characterization of a cyclopaladate complex derived from 4-methyl-2-thiazolecarbaldehyde *N*-phenyl-*N*-methylhydrazone; as well as its catalytic evaluation using a series of aryl halides and boronic acids in the Suzuki-Miyaura cros-coupling assisted by infrarred irradiation as a heating source. The results show that the cyclopaladate complex is a efficient catalyst to promote this coupling reaction. In addiction, the coupling products are obtained in high yields and short reaction times. With this, we monstrated that infrared irradiation can be considered as an excellent, economical and accessible alternative to promote this coupling reaction.

Introducción

Entre los compuestos organopaladados que se conocen, se encuentran los paladaciclos, por lo general este tipo de compuestos estructuralmente están constituidos por dos anillos de 5 miembros, formados por un enlace Pd-C y estabilizado por dos átomos donadores de par de electrones X (X= N, S, P) (Dupont y Pfeffer, 2008). Los paladaciclos pueden encontrarse conteniendo una gran variedad de grupos funcionales tales como: aminas, oximas, iminas, piridinas, tioiminas, aminoiminas, entre otros (Beletskaya y Cheprakov, 2014).

En general, estos compuestos se pueden sintetizar de una manera muy fácil, haciendo posible modular tanto sus propiedades estéricas como electrónicas o incluso incluir quiralidad en sus estructuras para permitirles aplicaciones potenciales en transformaciones enantioselectivas. Otras áreas importantes donde los paladaciclos han encontrado aplicaciones recientes incluyen su uso como agentes mesogénicos, fotoluminiscentes, así como aplicaciones biológicas para el tratamiento del cáncer, catálisis química etc, (Dupont y Pfeffer, 2008).

En particular, su uso como sistemas catalíticos se ha visto reflejado en las denominadas reacciones de acoplamiento cruzado, tales como la reacción de Mizoroki-Heck, Negishi y Suzuki-Miyaura, estas reacciones son esenciales ya que conducen a la formación de enlaces C-C lo que ha permitido la obtención de moléculas grandes y complejas. Campagne, J.M. Prim, D. (2001).

En este sentido, el acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura es catalogado como un protocolo importante en la síntesis orgánica, en particular esta reacción emplea compuestos organoboranos y representa un método efectivo para la construcción de enlaces C-C, como consecuencia ha tenido múltiples aplicaciones en diferentes áreas (Miyaura y Suzuki, 1995; Yin y Liebscher, 2007; Martin y Buchwald, 2008).

El impacto en síntesis orgánica se le atribuye a que provee un método general para la obtención de biarilos, moléculas que se encuentran en polímeros (Kertesz, *et al*., 2005), en compuestos con actividad biológica (Capdeville, *et al.,* 2002; Boren, *et al.,* 2001), en ligantes (Tomori, *et al.,* 2000) y/o varios materiales (Lightowler y Hird, 2005).

En el acoplamiento Suzuki-Miyaura, comúnmente se emplean complejos de paladio con ligantes fosfina como sistemas catalíticos (Karami et al., 2013; Karami et al., 2012). Sin embargo, el costo y la sensibilidad de las fosfinas al aire y a la humedad han dado lugar al desarrollo de nuevos sistemas catalíticos. En este contexto, los complejos ciclopaladados han surgido como una alternativa eficiente para catalizar este tipo de reacciones (Campagne y Prim, 2001; Littke y Fu, 1999; Ehrentraut *et al.,* 2000).

Por otro lado, es conocido que la irradiación infrarroja (IR), es una fuente de energía que como calentamiento no convencional ha sido apenas explorado en comparación con otros. Algunos ejemplos en síntesis orgánica han demostrado que la irradiación infrarroja promueve eficientemente, reacciones de condensación, reacciones de oxidación, la síntesis de compuestos heterocíclicos,48 reacciones de Diels-Alder, entre otras (Escobedo R. et al., 2016), R. Escobedo R. Miranda, J. Martínez, Int. J. Mol. Sci. 17 (2016) 453.

Recientemente, nuestro equipo de trabajo informó sobre el uso de la IR en el acoplamiento tipo Mizoroki-Heck dando excelentes resultados empleando como catalizadores complejos ciclopladados y demostrando que es posible promover dicho acoplamiento usando la IR (Ortega Jiménez et al., 2015a; Ortega Jiménez et al., 2015b).

Continuando con nuestro interés en el empleo de complejos ciclopaladados en reacciones de acoplamiento promovidas por IR, este trabajo tiene como objetivo la evaluación catalítica de un complejo ciclopaladado derivado de la *N*-fenil, *N*-metilhidrazona del 4-metil-2-tiazocarbaldehído en el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura empleando IR como fuente de calentamiento para llevar a cabo dicho acoplamiento con la finalidad de proporcionar nuevos sistemas catalíticos para dicho acoplamiento.

Metodología

Materiales y equipo

Todos los reactivos empleados fueron marca Aldrich y se emplearon sin ningún tratamiento previo. El monitoreo de las reacciones se realizó mediante CCF (cromatografía en capa fina) utilizando cromatofolios de 0.25 mm marca Macherey-Nagel, empleando luz ultravioleta (λ 254nm) como revelador. La purificación de algunos productos obtenidos se realizó por medio de cromatografía en columna empleando como fase estacionaría gel de sílice (malla 70-230) y utilizando diferentes gradientes hexano/acetato de etilo como fase móvil.

El equipo de irradiación infrarroja (IR) consta de un cilindro de aluminio abierto de un lado el cual tiene fijo un foco de infrarrojo Tera-therm de 250 W y 125 V con

una entrada para corriente, la temperatura de reacción es controlada empleando un reóstato (Ortega Jiménez et al., 2015b).

Procedimiento

Síntesis del complejo ciclopaladado

En un matraz de 50 mL se colocaron 1 mmol de tetracloro paladato de sodio 10 mL de etanol, la mezcla de reacción se colocó en agitación durante 1 hora. Transcurrido el tiempo se añadió 1 mmol de la *N*-fenil-*N*-metilhidrazona del 4-metil-2-tiazolcarbaldehído, la mezcla de reacción se dejó en agitación por otras 72 horas a temperatura ambiente.

El sólido obtenido se filtró a vacío, se lavó con agua destilada y posteriormente con metanol frío. El compuesto se purifico mediante cromatografía en columna empleando gel de sílice como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil.

Metodología general para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura

En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.6 mmol de ácido borónico correspondiente, 0.5 mmol del halogenuro del arilo correspondiente, 1 mmol de base, el complejo ciclopaladado (**2**) en 3 mL de disolvente (ver tablas 1 y 2). La mezcla de reacción se colocó a temperatura de reflujo empleando IR como fuente de calentamiento.

La reacción se monitoreó por medio de cromatografía en capa fina para determinar el tiempo de la reacción. Una vez consumidas las materias primas, se adicionaron 10 mL de agua destilada y se realizaron extracciones líquido-líquido empleando hexano y/o Acetato de etilo (3X10 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida.

Las purificaciones de algunos de los productos de acoplamiento se realizaron por medio de cromatografía en columna, empleando gel de sílice como fase estacionaria. Como fase móvil se empleó hexano y/o gradientes de hexano/acetato de etilo. Los productos de acoplamiento (bifenilos sustituidos) fueron caracterizados por punto de fusión y Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y los datos están de acuerdo con lo informado en la literatura (Bandari et al., 2010; Hattori et al., 2015; Zhou et al., 2010; Li et al., 2016; Lv et al., 2016; Nikolay, 2016).

Resultados y discusión

En primera instancia se llevó a cabo la síntesis del paladaciclo (compuesto **2**), el cual fue sintetizado por medio de la reacción de ciclopaladación, entre la *N*-fenil-*N*-metilhidrazona del 4-metil-2-tiazolcarbaldehído (compuesto **1**) y Na_2PdCl_4 (preparado *in situ*) conforme a la metodología previamente informada por el equipo de trabajo (Ortega Jiménez et al., 2015b) de acuerdo a la figura 1 de reacción.

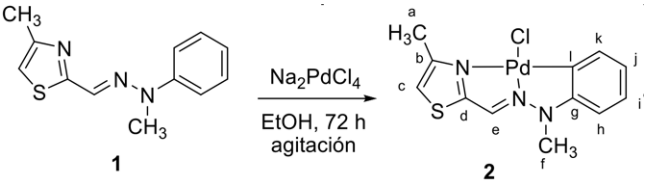


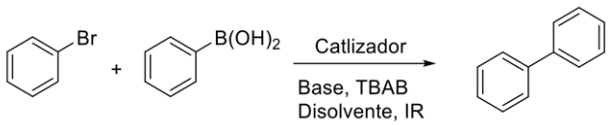
Figura 1. Esquema

El complejo ciclopaladado se obtiene como un sólido de color rojo con un rendimiento de 60% con un punto de descomposición de 284-286°C. Se caracterizó por las técnicas espectroscópicas de Espectrometría de Masas (EM), espectroscopia de infrarrojo (IR) y Resonancia Magnética de ^{1}H. EM-FAB+ m/z (%):371[$M^{+\bullet}$] (5); 336[M^{+}-Cl]$^+$ (5); 307[M^{+}-C_2H_6Cl]$^+$ (20); 273[M^{+}-C_4H_4NS]$^+$ (5). IR (KBr cm^{-1}): 3083, 3053 (H-Csp^2); 2921(H-Csp^3); 1539 (C=N); 1511, 1493 (C=Car); 737 (Pd-C). ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 7.97 (s, 1H, H-c); 7.47 (s, 1H, H-e); 7.20 (d, 1H, H-h); 6.88 (t, 1H, H-k); 6.55 (t, 1H, H-j); 6.46 (d,1H, H-i); 3.5 (s, 3H, H-f); 2.41 (s, 3H,H-a).

El potencial del complejo ciclopaladado como precursor catalítico en la reacción de Suzuki-Miyaura fue estudiado en el acoplamiento entre bromobenceno y ácido fenilbóronico, empleando como base K_3PO_4, una mezcla 1:1 de MeOH/H_2O como disolvente y bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) como aditivo.

Debido a que el complejo no es sensible al aire, las reacciones se pudieron realizar en atmosfera abierta, se evaluaron los diferentes parámetros como son: 1.- concentración de catalizador, 2.- Base y 3.- Disolvente, empleando como fuente de calentamiento IR, los resultados se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados experimentales de la optimización del acoplamiento Suzuki-Miyaura.



Ensayo[a]	Catalizador % mol	Base	Disolvente	Tiempo (min.)[b]	Rendimiento[c] %	TON	TOF (h^{-1})
1	0.5	K_3PO_4	MeOH / H_2O	20	98	200	605
2	0.25	K_3PO_4	MeOH / H_2O	120	97	395	199
3	0.1	K_3PO_4	MeOH / H_2O	120	21	231	116
4	0.5	*ter*-ButOK	MeOH / H_2O	60	21	79	79
5	0.5	K_2CO_3	MeOH / H_2O	60	10	36	36
6	0.5	KOAc	MeOH / H_2O	90	10	36	24
7	0.5	Et_3N	MeOH / H_2O	180	Trazas		
8	0.5	KOH	MeOH / H_2O	60	40	84	84
9	0.5	K_3PO_4	EtOH / H_2O	60	32	66	66
10	0.5	K_3PO_4	EtOH	80	32	66	44
11	0.5	K_3PO_4	H_2O	90	66	133	90
12	0.5	K_3PO_4	MeOH	90	56	113	75
13[d]	0.5	K_3PO_4	MeOH / H_2O	180	99	200	79

[a]Condiciones: 0.5 mmol de halogenuro de arilo, 0.6 mmol de ácido fenilbóronico, 1 mmol de base, 0.5 mmol de TBAB, Disolvente 3 mL (1:1 v/v), IR como fuente de activación. [b]Determinado por CCF. [c]Rendimiento aislado. [d]Sin TBAB.

Inicialmente se evalúo la concentración del sistema catalítico, utilizando 0.5%, 0.25% y 0.1%, (ensayo 1-3). Los resultados en la tabla, muestran que el mejor rendimiento y tiempo de reacción es con 0.5%, también se demuestra que a menor carga de catalizador el tiempo de reacción aumenta y disminuye el rendimiento del producto (ensayos 2 y 3). Así mismo, se observa que tanto para 0.5% y 0.25% se obtiene un rendimiento por encima del 97% en un tiempo de 20 minutos y dos horas respectivamente, por lo tanto, la mejor concentración de catalizador óptima es de 0.5%

El estudio de la influencia de las bases en el acoplamiento Suzuki-Miyaura también fue evaluado, se realizaron 6 experimentos empleando, K_3PO_4, *tert*-BuOK, K_2CO_3, KOAc, Et_3N y KOH (ensayos 1 y 4-8). Se observa que los rendimientos obtenidos al variar las bases son muy dispersos entre sí, obteniendo rendimientos por debajo del 20%. La base que presento un rendimiento muy bajo fue trietilamina obteniendo trazas en un tiempo de 180 min. (ensayo 7). Bases como K_2CO_3, KOAc, KOH y *ter*-ButOK se obtienen rendimientos menores al 40% en tiempos moderadamente largos entre 60 y 90 minutos, siendo estas bases muy deficientes para llevar a cabo el acoplamiento C-C (ensayo 4-8).

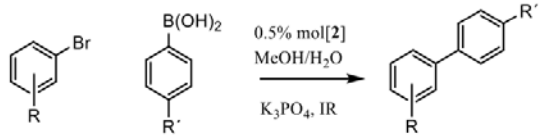
La mejor base para llevar a cabo la reacción de acoplamiento C-C es el K_3PO_4 (ensayo 1) obteniendo un rendimiento de 98% en un tiempo de 20 minutos.

El efecto del disolvente se evalúo con 5 sistemas: EtOH, EtOH/H_2O, H_2O, MeOH, MeOH/H_2O. El sistema EtOH y EtOH/H_2O son deficientes para llevar a cabo el acoplamiento C-C obteniendo rendimientos bajos en tiempos de reacción de 60 min. a 80 min. respectivamente (ensayo 9 y 10). Mientras que con H_2O y MeOH se obtuvieron rendimientos de alrededor de 70% y 56% aproximadamente (ensayo 11 y 12). El sistema MeOH/H_2O presenta un tiempo de reacción de 20 minutos con un rendimiento del 98%. Se escoge como mejor sistema la mezcla de disolvente MeOH/H_2O.

Al evaluar la reacción de acoplamiento C-C sin el aditivo (TBAB) (ensayo 13) se observa que el tiempo de reacción se prolonga hasta los 180 minutos; sin embargo, el rendimiento que se tiene es del 99%. Por lo tanto, el sistema catalítico no necesita el uso de TBAB. De acuerdo con los resultados de la Tabla 1 las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura son los correspondientes al ensayo 13.

Una vez definidas las condiciones óptimas, el siguiente paso fue explorar el alcance del sistema catalítico en el acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura para proporcionar diferentes bifenilos sustituidos. En este contexto llevamos a cabo la reacción con una variedad de halogenuros de arilo y acidos fenil borónicos activados y desactivados.

Tabla 2. Resultados experimentales de la evaluación catalítica del complejo ciclopaladado.



3a **4a** **5 a-o**

Ensayo[a]	R	R´	Producto	Tiempo (min.)[b]	Rendimiento[c] %	TON	TOF (h^{-1})
1	H	H	**5a**	180	98	200	79
2	Cl	H	**5b**	30	95	190	380
3	NO_2	H	**5c**	150	87	174	70
4	OCH_3	H	**5d**	30	99	200	400
5	OCH_3	OCH_3	**5e**	10	99	199	1249
6	OCH_3	CF_3	**5f**	30	99	199	530
7	OCH_3	NO_2	**5g**	300	24	49	10
8	OCH_3	Cl	**5h**	15	99	199	799
9	OCH_3	CH_3	**5i**	20	99	199	605
10	p-CH_3	H	**5j**	180	98	197	66
11	m-CH_3	H	**5k**	180	84	172	57
12	o-CH_3	H	**5l**	180	80	161	54
13	2,6-CH_3	H	**5m**	300	60	157	31

[a]Condiciones: 0.5 mmol de halogenuro de arilo, 0.6 mmol de ácido borónico, 1 mmol de K_3PO_4, Disolvente 3 mL MeOH/H_2O, 0.5% mol [2], IR como fuente de calentamiento. [b]Determinado por CCF. [c]Rendimiento aislado.

Los resultados de la tabla **2** muestran que, en general la reacción procede en tiempos largos cuando los sustratos poseen grupos electroatractores (ensayo 3, 6 y 7), mientras que cuando los sustratos tienen grupos electrodonadores el tiempo de reacción es más corto (4, 5, 9 y 10).

Para continuar con el estudio, se realizaron 4 experimentos más para observar el efecto estérico en la reacción de acoplamiento (ensayo 10-13), los resultados muestran un efecto estérico marcado ya que cuando hay dos sustituyentes en el halogenuro, el tiempo de la reacción se incrementa hasta en 300 min (ensayo 13). Mientras que otro efecto similar se presenta con sustituyentes en posesiones *orto*, *meta* y *para*, observado que el rendimiento disminuye de la siguiente manera *para>meta>orto*; no obstante que el tiempo de reacción es el mismo (ensayos 10-12).

La tabla 2 demuestra evidentemente que es posible utilizar el paladaciclo 2 como catalizador para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura obteniendo buenos rendimientos en la sintesis de diferentes biarilos sustituidos, los cuales la mayoria se obtuvieron de manera pura, solo requiriendo una extracción líquido-líquido (agua/hexano); no obstante, que otros fueron purificados por cromatografía en columna usando gel de sílice como fase estacionaria, como fase móvil hexano al 100%.

Para la evaluación catalítica se calcularon los siguientes parametros, ya que dan un apoyo para observar el desempeño de un catalizador, estos parametros son:

TON (Turnover Number): Es el número de ciclos catalíticos que es capaz de dar el catalizador antes de verse desactivado, se calcula de la siguiente ecuación.

$$TON = \frac{\textbf{Cantidad de producto [mol]}}{\textbf{cantidad de catalizador [mol]}}$$

TOF (Turnover Frecuency): Es el número de ciclos catalíticos que es capaz de dar el catalizador por unidad de tiempo, se calcula de la siguiente manera.

$$TOF = \frac{\textbf{cantidad de producto [mol]}}{\textbf{cantidad de catalizador [mol]} * \textbf{tiempo [h]}} = \frac{TON}{\textbf{tiempo [h]}}$$

En este sentido para obtener la eficiencia del complejo ciclopaladado como sistema catalítico dentro de la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, se obtuvieron los valores correspondientes de TON y TOF de cada producto obtenido (ver tabla 1 y tabla 2).

Los valores de TON y TOF de la tabla 2 muestran que cuando se realiza el acoplamiento C-C con una serie de bromuros de arilo y ácidos borónicos sustituidos, no se alcanzan valores alrededor de $1x10^3$ de tanta para el TON como para el TOF (Behr y Neubert, 2012). Sin emabaorgo hay que considerar que la reacción se realiza en ausencia de un TBAB.

Conclusiones

Se logro la síntesis del complejo ciclopaladado derivado de la *N*-fenil-*N*-metilhidrazona del 4-metil-2-tiazolcarbaldehído.

Se logró encontrar las condiciones óptimas en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura tales como: concentración de sistema catalítico, disolvente, tiempo de reacción y tipo de base.

Satisfactoriamente se emplearon las condiciones óptimas de reacción del acoplamiento Suzuki-Miyaura, para realizar la síntesis de diversos bifenilos sustituidos, obteniéndose en excelentes rendimientos.

Se demostro que la IR puede promover eficientemente el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, y que ademas puede ser considerada como una alternativa económica, accesible y limpia para promover dicho acoplamiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IN215116 y FESC-PIAPI1618.

Referencias

Bandari R., Höche T., Prage A., Dirnberger K., Buchmeiser M. R. (2010). Ring-Opening Metathesis Polymerization Based Pore-Size-Selective Funcionalization of Glycidyl Methacrylate Based Monolithic Media: Access to Size-Stable Nanoparticles for Ligand-Free Metal Catalysis. *Chemistry a European Journal*. 16: 4650-4658.

Behr A., Neubert P. (2012). Applied Homogeneous Catalysis, 1ª Ed. John Wiley & Sons, p.41-43.

Beletskaya I. P., Cheprakov A. V. (2014). Palladacycles in catalysis- a critical survey. *Journal of organometallic chemistry,* 689: 4055-4082.

Boren J., Cascante M., Marin S., Comin Anduix B., Centelles J. J., Lim S., Bassilian S., Ahmed S., Lee W. N., Boros L.G. (2001). Gleevec (STI571) Influences Metabolic Enzyme

Activities and Glucose Carbon Flow toward Nucleic Acid and Fatty Acid Synthesis in Myeloid Tumor Cells. *Journal of Biological Chemistry*. 276: 37747-37753.

Campagne J. M., Prim D. (2001). Les Complexes de Palladium en Synthèses Organique. *Centre National de la Recherche Scientifique*., París, p.312.

Capdeville R., Buchdunger E., Zimmermann J., Matter A. (2002). Glivec (STI571, imatinib), a rationally developed, targeted anticancer drug. *Natural Reviews Drug Discovery*. 1: 493-502.

Dupont J. and Pfeffer M. (2008) Palladacycles Synthesis, Characterization and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheimc, Germany, p.1-19.

Ehrentraut A., Zapf A., Beller M. (2000). A New Efficient Palladium Catalyst for Heck Reactions of Deactivated Aryl Chlorides. *Synlett*., 1589-1592.

Escobedo R. Miranda R., Martínez J., (2016). Infrared Irradiation: Toward Green Chemistry a Review. *International Journal of Molecular Sciencies*, 17: 453.

Hattori T., Tsubone A., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H. (2015). Palladium on Carbon-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Using an Efficient and Continuos Flow System. *Catalysts,* 5: 18-25.

Karami K., Hosseini K. M., Rizzoli C., Lipkowski J. (2013). Synthesis and structural studies of cyclopalladated complexes of secondary benzylamines. *Journal or. Organometallic. Chemistry*, 728: 16-22.

Karami K., Rahimi N., Bahrami Shehni, M. (2012). Cyclopalladated complexes of 2-phenylaniline and their catalytic activity in Suzuki and Heck reactions under mild conditions. *Tetrahedron Letters*. 53: 2428-2431

Kertesz M., Choi C.H., Yang S. (2005). Conjugated Polymers and Aromaticity. *Journal Chemical Reviews*. 105: 3448-3481.

Li W., Lv., G., Cheng X., Sang R., Ma X., Zhang Y., Nie R., Li J., Guan M., Wu Y. (2016). Palladium (II)-Schiff base complex immobilized covanlently on h-BN: An efficient and reciclable catalyst for aqueous organic transformations. *Tetrahedron.* 72: 8557-8564.

Lightowler S., Hird M. (2005). Monodisperse Aromatic Oligomers of Defined Structure and Large Size through Selective and Sequential Suzuki Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chemistry of Materials*. 17: 5538-5549.

Littke A. F., Fu. G. C. (1999). Heck Reactions in the Presence of P(*t*-Bu)$_3$: Expanded Scope and Milder Reaction Conditions for the Coupling of Aryl Chlorides. *Journal of Organic Chemistry*., 64: 10-11.

Lv J-Ji., Wang Z-J., Fenga J. J., Qiu R., Wanga A. J., Xu X. (2016). Facile synthesis of highly active Pd-Cu nanowires catalyst through a simple wet-chemical strategy for ligand-free Suzuki cross coupling reaction. *Applied Catalysis A: General*, 522: 188-193.

Martin R., Buchwald S.L. (2008). Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. *Accounts of Chemical Research,* 41: 1461.

Miyaura N., Suzuki A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Journal Chemical Reviews*, 95: 2457-2483.

Nikolay A. B. (2016). High-turnover aminopyridine-based Pd-catalysts for Suzuki-Miyaura reaction in aqueous media. *Catalysis Communications*., 79: 17-20.

Ortega F., Penieres G., Lagunas S., López J. G., Toledano C. A., Ortega M.C. (2015a). Infrared irradiation asisted both the synthesis of (Z) (aminomethyl)(aryl)phenylhydrazones via the Mannich coupling reaction an their application to the palladium-catalyzed Heck reaction. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5: 80911-80818.

Ortega F., Domínguez F., Rosas A., Penieres G., López J. G., Ortega M. C. (2015b). An expedient approach to enhance Mizoroki-Heck coupling reaction by infrared irradiation using palladacycle compunds. *Applied Organometallic Chemistry, 29*: 556-560.

Suzuki A. (2011). Cross-Coupling Reactions of Organoboranes: An Easy Way to Construct C-C Bonds. *Angenwandte Chemie International Edition,* 50: 6722-6737.

Tomori H., Fox J. M., Buchwald S. L. (200). An Improved Synthesis of Funtionalized Biphenyl- Based Phosphine Ligands. *Journal of Organic Chemistry,* 65: 5534-5341

Yin L., Liebscher J. (2007). Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Hterogeneous Palladium Catalysts. Journal Chemical Reviews., 107: 133-173.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Arilhidrazonas con un fragmento imidazol. Síntesis y su uso como precursores catalíticos en el acoplamiento Suzuki-Miyaura

Hernández Aguayo Diego*[1], Ortega Jiménez Fernando[1], Penieres Carrillo José Guillermo[1], López Cortes José Guadalupe[2], Alvarez Toledano Cecilio[2], Ortega Alfaro María del Carmen[3]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Cuautitlán. Avenida Primero de mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Química. Circuito Exterior s/n, Cuidad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C. P. 04510. México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias Nucleares. Circuito Exterior s/n, Cuidad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: gexisit.aguayo@gmail.com

Recibido:
12/junio/2017

Aceptado:
31/agosto/2017

Palabras clave
Acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, hidrazonas, irradiación infrarroja

Keywords
Suzuki-Miyaura coupling, hydrazones, infrared radiation

RESUMEN

Este trabajo describe la síntesis de tres heteroarilhidrazonas derivadas del 1-metilimidazol-2-carbaldehído por medio de una reacción de condensación empleando irradiación infrarroja como medio de calentamiento. Las arilhidrazonas fueron obtenidas en excelentes rendimientos y caracterizadas empleado técnicas espectroscópicas convencionales (IR, EM y RMN ^{1}H y ^{13}C). Adicionalmente, las arilhidrazonas fueron utilizadas como ligantes en la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura asistido por paladio y promovidas por irradiación infrarroja. Los productos de acoplamiento fueron obtenidos en excelentes rendimientos y tiempos cortos de reacción. Con estos resultados se abre una nueva oportunidad para el uso de arilhidrazonas como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.

ABSTRACT

This work describes the synthesis of three heteroarylhydrazones derivated from 1-metylimidazole-2-caldehyde trough a condensation reaction using infrared irradiation as a heating source. The arylhydrazones were obtained with excellent yield and were characterized using conventional spectroscopic techniques (IR, ME, MNR ^{1}H and ^{13}C). Additionally, this hydrazones were used as ligands in the Suzuki-Miyaura cross-coupling assisted by palladium and promoted by infrared irradiation. The cross-coupling products were obtained with excellents yields and short reaction times. These results open a new opportunity for the use of arylhydrazones as a catalytic precursor on the Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions.

Introducción

Dentro del quehacer de la química se encuentra la búsqueda de nuevas moléculas y nuevas metodologías para obtenerlas, las cuales puedan ocuparse de las necesidades del ser humano aprovechando al máximo los recursos. Sin embargo, esto no es fácil de lograr, y siempre el avance en la investigación para alcanzar estos objetivos representa un arduo trabajo por parte de los profesionales en las diversas disciplinas químicas.

En este contexto la catálisis es un bastión importante para el consecuente desarrollo de la investigación química, ya que en sí misma representa una búsqueda continua de la optimización de los procesos químicos al disminuir la energía que requieren las reacciones químicas para llevarse a cabo (Behr y Neubert ,2012).

Dentro del amplio campo de la catálisis se encuentran los acoplamientos tipo carbono-carbono, que son herramientas fundamentales para la obtención de moléculas que por otra vía sería demasiado complicadas de obtener. De este tipo de reacciones existen una amplia gama, con diversos sustratos y condiciones, siendo aquellas mediadas por paladio uno de los grupos más importantes (Campagne y Prim, 2001).

El acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura es un acoplamiento carbono-carbono asistido por paladio que fue descubierto a mediados del siglo XX que ha contribuido de manera importante en la química orgánica sintética, ya que representa condiciones suaves de reacción para la obtención de ciertos intermediarios clave en la producción de moléculas de interés, especialmente farmacológico (Nishihara, 2012).

Debido a esto, el interés por esta reacción ha ido en aumento, mientras que la optimización de este procedimiento es un eje fundamental para alcanzar el objetivo de maximizar la eficiencia. Por esto, la reacción ha sufrido cambios desde su concepción, pasando por condiciones que van desde catalizadores de paladio en condiciones heterogéneas, hasta por medio de catálisis homogénea en medio acuoso con catalizadores que constan de complejos de paladio (Maluenda y Navarro, 2014).

Por otro lado, las arilhidrazonas a lo largo del estudio de la química orgánica han sido estudiadas desde el ámbito de especies orgánicas encontrando aplicaciones diversas que trascienden diversos ámbitos (Kaya et al., 2016; Da Silva et al., 2015) como lo son biológicas, farmacológicas o sintéticas y sin duda su uso como parte de catalizadores (ya sea como precursor en un sistema catalítico o como parte de complejos) es de los más importantes (Shakdofa et al., 2014; Prakash et al. 2015; Aysha et al., 2013) y puede auxiliarnos a alcanzar las metas de eficiencia esperadas para el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.

Por otra parte, con el fin de minimizar el consumo de energía, la química moderna ha buscado nuevas fuentes de energía de activación que nos lleve a una mayor eficiencia. Por ello a lo largo de los últimos años se han desarrollado diversos estudios acerca de la posibilidad de utilizar diferentes fuentes de calentamiento.

La irradiación infrarroja (IR) ha sido utilizada en química desde hace mucho tiempo, empezando como herramienta para la elucidación de estructuras químicas, pero en años recientes ha sido evaluada como una alternativa viable para promover reacciones químicas. Su uso se ha extendido por reacciones orgánicas clásicas como transesterificación de ácido laurico (Chakraborty y Mandal, 2015), síntesis de diindolilmetanos, diferentes heterociclos o derivados de quinolina, entre otras (Escobedo et al., 2016).

Recientemente, nuestro equipo de trabajo informó sobre el uso de la IR en el acoplamiento tipo Mannich para la síntesis de arilhidrazonas y su uso como ligantes en la reacción de Mizoroki-Heck demostrando que es posible promover dichos acoplamientos usando la IR (Ortega Jiménez et al., 2015a, b).

Motivados por dichos resultados, en este trabajo informamos los resultados sobre la síntesis y evaluación de arilhidrazonas con un fragmento imidazol como precursores en un sistema catalítico para la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura promovidas por IR y asistidas por paladio.

Metodología

Materiales y equipo

Todos los reactivos utilizados para el desarrollo experimental fueron abastecidos por la marca Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin tratamiento previo. Los disolventes utilizados fueron provistos por la empresa Reactivos y productos químicos finos S.A. de C.V. y fueron destilados en presencia de sulfato de sodio anhídro y carbón activado antes de su uso. Para el seguimiento de las reacciones mediante cromatografía de capa fina (CCF) utilizado cromatofolios de 0.25 mm Macherey-Nagel y como revelador luz ultravioleta de onda corta (λ = 254 nm). Para las purificaciones en columna fue utilizado gel de sílice Macherey-Nagel (malla 70-230) como fase estacionaria y como fase móvil hexano y/o acetato de etilo según fuera necesario.

El equipo infrarrojo fue reproducido según lo informado con anterioridad por el equipo de trabajo (Ortega et. al., 2015b).

Síntesis de arilhidrazonas del 1-metilimidazol-2-carbaldehído

En un matraz de bola de 50 mL se colocan 1.8 mmol de 1-metilimidazol-2-carbaldehído y 1.8 mmol de la arilhidrazina correspondiente (*N,N*-difenilhidrazina, *N*-fenilhidrazina y/o *N*-fenil-*N*-metilhidrazina) y 5 mL de etanol como disolvente. La mezcla de reacción se colocó a reflujo en presencia de IR por 90 min. Después de este tiempo se evapora el disolvente mediante destilación a presión reducida, se lava el concentrado con 10 mL de agua y se realizó una extracción líquido-líquido con acetato de etilo 3x10 mL. La fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y se elimina el disolvente por medio de destilación a presión reducida. Los productos fueron purificados por medio de cromatografía en columna y caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H-RMN), carbono-13 (^{13}C-RMN) y por espectrometría de masas (EM).

Metodología general para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura

En un matraz de bola de 50 mL se colocan 0.6 mmol de ácido fenilborónico correspondiente, 0.5 mmol de bromuro de arilo correspondiente, 1 mmol de bromuro de tetrabutilamonio[1] (TBAB por su acrónimo en inglés), 1 mmol de base y 3 mL de disolvente y el sistema catalítico [fuente de paladio/arilhidrazona] (véase **tablas 1 y 2**). La mezcla de reacción se colocó a temperatura de reflujo empleando IR como fuente de calentamiento.

La reacción se monitoreó por medio de cromatografía en capa fina para determinar el tiempo de la reacción. Una vez consumidas las materias primas, se adicionaron 10 mL de agua destilada y se realizaron extracciones líquido-líquido empleando hexano y/o acetato de etilo (3X10 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida.

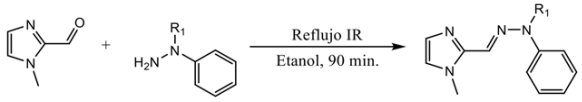
Las purificaciones de algunos de los productos de acoplamiento se realizaron por medio de cromatografía en columna, empleando gel de sílice como fase estacionaria. Como fase móvil se empleó hexano y/o gradientes de hexano/acetato de etilo. Los productos de acoplamiento (bifenilos sustituidos) fueron caracterizados por punto de fusión y Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y los datos están de acuerdo con lo informado en la literatura (Bandari et al., 2010; Hattori et al., 2015; Li et al., 2016; Lv et al., 2016; Nikolay 2016).

[1]Opcional, véase tablas 1 y 2.

Resultados y discusión

Síntesis de arilhidrazonas derivadas del 1-metilimidazol-2-carbaldehído

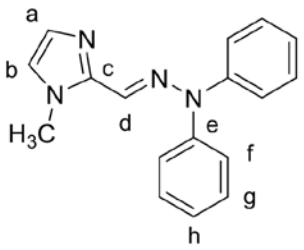
La síntesis de los compuestos **1a-c** se llevó a cabo por medio de una reacción de condensación entre el 1-metilimidazol-2-carbaldehído y la correspondiente arilhidrazina de acuerdo a la figura 1. Esta síntesis muestra que, bajo las condiciones establecidas, los sustituyentes presentes en la hidrazona no tienen un efecto directo sobre tiempo o rendimiento, ya que los rendimientos fueron elevados y los tiempos cortos.



1a, R_1=C_6H_5 (99%)
1b, R_1=CH_3 (92%)
1c, R1=H (64%)

Figura 1. Esquema de la síntesis de arilhidrazonas **1a-c.**

Las arilhidrazonas (**1**) se obtuvieron como sólidos de color naranja oscuro, los cuales presentaron puntos de fusión de 92, 98 y 70 °C para **1a**, **1b** y **1c** respectivamente. Estos compuestos fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nucler de protón y carbono- así como apariencia física y punto de fusión (Hernandez et al., 2017). Dada la similitud estructural de los compuestos a manera de ejemplo se presenta el resumen espectroscópico para uno de ellos escogiendo arbitrariamente el producto **1a**.



1a: *N,N*-difenilhidrazona del 1-metilimidazol-2-carbaldehído. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3191, 3126, 3017, 2944 y 2856 (H-Csp^2 y H-Csp^3), 1588 (C=N iminico), 1490, 1461 (C=C aromático). **EM-IE**: m/z (%), 200 M$^+$ (100), 95 [$C_5H_7N_2$]$^+$ (30), 77 [C_6H_5]$^+$ (15). **RMN-^{1}H**: (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 3.86 (s, ^{1}H, NCH_3), 6.74-6.79 (m, 2H, H-b, H-h). 6.90-6.95 (m, 3H, H-f, Ha), 7.16 (t, 2H, Hg), 7.73 (s, ^{1}H, Hd), 8.73 (s, ^{1}H, NH). **RMN-^{13}C**: (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 35.6 (NCH_3), 112.3 (C-f), 119.8 (C-h), 119.8 (C-h), 123.5 (C-b), 128.5 (C-a), 129.1 (C-g), 142.8 (C-e), 144.4 (C-c).

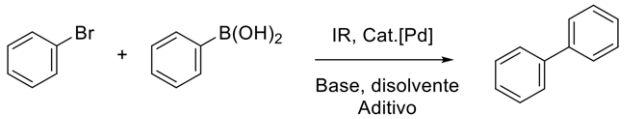
Optimización de la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura

Para lograr una correcta evaluación del sistema catalítico se utilizó una reacción modelo entre el ácido fenilborónico y el bromobenceno, la cual fue establecida en condiciones controladas de carga de catalizador, naturaleza de la base, disolvente, fuente de paladio y ligante utilizado (ver **tabla 1**).

Según se observa en la **tabla 1**, los ensayos 1 a 3 muestran una variación de la carga de catalizador usada. Idealmente un catalizador se busca que se encuentre presente en la menor cantidad posible. Así, se intentó alcanzar una carga de incluso 0.1% en mol de sistema catalítico; sin embargo, se observó que los mejores rendimientos y tiempos fueron registrados a carga de 0.5%, a pesar que los valores de TON y TOF más altos fueron observados a 0.1% se decidió seguir el estudio a 0.5% dado el resultado en cuanto a rendimiento.

El efecto de la base fue estdudido, se realizaron cuatro experimentos empleando K_3PO_4, K_2CO_3, KOAc e KOH (ensayos 2, 4, 5 y 6), los resultados muestran que la fuerza de la base no es un factor importante, ya que el ensayo 6 no muestra el mejor rendimiento al ser la base más fuerte.

Tabla1. Optimización de la reacción de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura[A].



Ensayo	Ligante (% mol)	Fuente Pd	Base	Disolvente	Tiempo (min)[B]	Rendimiento (%)[C]	TON[E]	TOF (h^{-1})[F]
1	1a (1)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	MeOH/H_2O (1:1)	25	95	95	228
2	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	MeOH/H_2O (1:1)	10	99	198	1188
3	1a (0.1)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	MeOH/H_2O (1:1)	20	70	700	2100
4	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_2CO_3	MeOH/H_2O (1:1)	25	99	198	475.2
5	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	KOAc	MeOH/H_2O (1:1)	30	25	50	100
6	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	KOH	MeOH/H_2O (1:1)	15	95	190	760
7	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	MeOH	10	65	130	780
8	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	H_2O	5	99	198	2376
9	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	EtOH	10	70	140	840
10	1b (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	H_2O	10	70	140	840
11	1c (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	H_2O	20	99	198	594
12[D]	1a (0.5)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	H_2O	10	93	186	1116
13 [D]	1a (0.5)	$Pd(PhCN)_2Cl_2$	K_3PO_4	H_2O	10	93	186	1116
14 [D]	1a (0.5)	$Pd(PPh3)_2Cl_2$	K_3PO_4	H_2O	10	99	198	1188
15 [D]	1a (0.25)	$Pd(OAc)_2$	K_3PO_4	H_2O	15	90	360	1440

[A] Bromobenceno (0.5 mmol), ácido fenilborónico (0.6 mmol), base (1 mmol), 3 mL disolvente, reflujo, [B] En base al consumo total de bromobenceno observado en CCF, C Rendimientos de producto puro, [D] Reacción en ausencia de aditivo (TBAB), [E] TON = Relación de moles producidas de producto por cada mol de catalizador, [F] TOF = TON/t (h).

En este sentido el K_3PO_4, resulta tener los mejores resultados en rendimiento, tiempo, TON y TOF, únicamente siendo

el K_2CO_3 quien compite en resultados, pero debido al tiempo mayor que conlleva su uso se decidió continuar el estudio utilizando fosfato como base.

Posteriormente, se estudió el efecto del disolvente para lo cual se emplearon MeOH/H_2O (1:1), MeOH, H_2O y EtOH (ensayos 2, 7, 8 y 9), En este caso se observó que a pesar de que todos los disolventes empleados presentan polaridad importante, el mejor resultado fue obtenido al utilizar H_2O como disolvente, mientras que el etanol y metanol tienen los resultados de menor rendimiento.

Con los datos anteriores, se evaluaron los compuestos **1a-1c** (ensayos 8, 10 y 11) como ligantes en el sistema catalítico, observándose que con el ligante **1b** se obtiene el rendimiento más bajo, mientras que con el ligante **1a**, se obtienen el mejor rendimiento en el menor tiempo de reacción y con ello los mejores valores de TON y TOF.

Al evaluar la reacción sin la presencia del aditivo TBAB (ensayo 12) se observó que la reacción procede en un tiempo de 10 minutos y con un rendimiento del 93%, estos resultados no muestran un cambio significativo en comparación cuando la reacción se realiza con TBAB (ensayo 8), por lo tanto, no es necesario el empleo de un agente auxiliar.

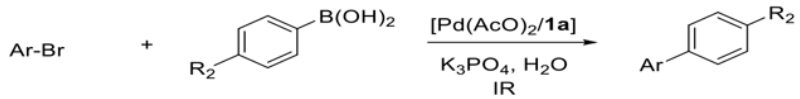
A fin de conocer la influencia de la fuente de paladio se realizaron dos experimentos más, utilizando $Pd(PhCN)_2Cl_2$ $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (ensayos 12 y 13), siendo esta ultima la que mejor resultados obtuvo; sin embargo, debido a que las fosfinas presentan un riesgo mayor en cuanto a manejo y tratamiento de residuos, se determinó continuar utilizando $Pd(OAc)_2$.

Finalmente, y considerando los resultados anteriores y con la finalidad de buscar una carga de catalizador menor a 0.5%, se realizó un experimento bajo las mismas condiones de reacción del ensayo 12 pero utilizando una carga de 0.25% de sistema catalítico obteniendo un 90% de rendimiento en 15 minutos, encontrando con este dato las condiciones óptimas de reacción: 0.25% de carga de sistemas catalítico [$Pd(OAc)_2$/ligante **1a**], K_3PO_4 como base, en H_2O y en ausencia de TABAB.

Sintesis biarilos sustituidos y heteroaromáticos

Una vez que se obtuvieron las condiciones óptimas para la reacción modelo se prosiguió determinar el alcance del sistema catalítico aplicándolo a la síntesis de diversos biarilos sustituidos y heteroaromáticos.

Tabla 2. Síntesis de diferentes biarilos sustituídos y sistemas heteroaromáticos.[A]



5 6 7

Ensayo	Ar	R_2	Producto	Tiempo (min)[B]	Rendimiento (%)[C]	TON[D]	TOF (h^{-1})[E]
1	C_6H_5	H	**7a**	15	90	360	1440.0
2	*p*-$OCH_3C_6H_4$	H	**7b**	15	99	396	1584.0
3	*p*-$CH_3C_6H_4$	H	**7c**	10	99	396	2376.0
4	*p*-ClC_6H_4	H	**7e**	10	95	380	2280.0
5	*p*-$NO_2C_6H_4$	H	**7f**	15	99	396	1584.0
6	*o*-$CH_3C_6H_4$	H	**7g**	35	90	360	617.1
7	*m*-$CH_3C_6H_4$	H	**7h**	20	70	280	840.0
8	1,3-$(CH_3)_2C_6H_3$	H	**7i**	55	63	252	274.9
9	C_6H_5	OCH_3	**7b**	15	90	360	1440.0
10	C_6H_5	Cl	**7e**	15	75	300	1200.0
11	C_6H_5	CF_3	**7j**	15	99	396	1584.0
12	2-C_5H_4N	H	**7k**	55	50	200	218.2
13	3-C5H4N	H	**7l**	40	50	200	300.0
14	2-C_4H_3S	H	**7m**	270(100)	21.2(75)	84.8(300)	18.8(66.6)
15	3-C_4H_3S	H	**7n**	160	55	220	82.5

[A] Bromuro de arilo 6 (0.5 mmol), phenylboronic acid (7) (0.6 mmol), H2O (3 mL), K3PO4 (1 mmol), T = 96 °C, [B] En base al consumo total de bromuro de arilo observado en CCF, [C] Rendimientos de producto puro, Reacción con TBAB. [D] TON = Relación de moles producidas de producto por cada mol de catalizador, [E] TOF = TON/t (h).

Se aplicaron las condiciones óptimas a la reacción entre una variedad de halogenuros de arilo y ácidos fenil borónicos activados y desactivados (**tabla 2** ensayos 1-11), los resultados muestran que el sistema [$Pd(AcO)_2$/ligante **1a**] es un catalizador activo y eficiente en la reacción de acoplamiento produciendo buenos rendimientos del correspondiente producto de acoplamiento.

Los ensayos 3, 6 y 7 muestran al mismo sustituyente (CH_3) en las tres posiciones del anillo. Se observa que las posiciones *orto* y *para* presentan rendimientos del rango del 90%, mientras que la posición *meta* alcanza apenas el 70%. Así mismo, el mayor tiempo de reacción es para el sustituyente en *orto*; sin embargo, los otros dos tiempos no revelan una tendencia clara. Esto puede ser relacionado a un efecto estérico, el cual, únicamente con base en el rendimiento muestra que la posición meta no se ve igualmente afectado a las condiciones óptimas encontradas.

El producto 7i en particular es un acoplamiento impedido por los dos metilos presentes, sin embargo, el sistema catalítico presenta un valor de TON sobre los 250, lo que es un valor medio. Por ello se puede observar que el sistema catalítico tiene una actividad media en acoplamientos con sustratos impedidos.

Por último, se estudió el acoplamiento usando las miams condiones de reacción para la síntesis de biarilos heteroaromáticos, (ensayos 12-15), con los cual se obteniendo los productos **7k-7n**. Los productos **7k** y **7l** tuvieron resultados similares, sin una variación importante debida a la posición del bromo en el anillo.

Por otro lado, los productos **7m** y **7n** presentaron resultados diferentes; **7m** se obtuvo en bajo rendimiento, no obstante, al realizar la reacción en presencia de TBAB, el rendimiento aumento (ensayo 14), mientras que para **7n** se obtuvo un rendimiento ligeramente menor y. Esto muestra que la posición 3 es más activa, pero en presencia de aditivo la posición 2 arroja mejores resultados.

Conclusiones

Se logró la síntesis de tres arilhidrazonas con un fragmento de imidazol (**1a-c**) por medio de una reacción de condensación, empleando IR como fuente energía.

Se encontró que las arilhidrazonas **1a-c** pueden ser precursores catalíticos eficientes en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, mediado por paladio.

Del mismo modo se observa que el sistema catalítico puede ser aplicado a la síntesis de diversos bifenilos sustituídos, observando una tolerancia a los sustituyentes tanto en bromuros de arilo como en ácidos fenilborónicos, así como para diferentes posiciones y en sistemas de bifenilos heteroaromáticos obteniendo actividades importantes.

Se demostró que la IR puede promover eficientemente el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, y que además puede ser considerada como una alternativa económica, accesible y limpia para promover dicho acoplamiento.

Esto abre una nueva oportunidad para el uso de arilhidrazonas como precursores en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura y así alcanzar no solo métodos más eficientes de síntesis, sino la síntesis misma de moléculas con alto valor añadido.

Referencias

Álvarez Casao Y., Monge D., Álvarez E., Fernández R., Lassaletta J. M. (2015). Pyridine–Hydrazones as N, N'-Ligands in Asymmetric Catalysis: Pd(II)-Catalyzed Addition of Boronic Acids to Cyclic Sulfonylketimines. *Organic Letters.* 17: 5104-5107

Bandari R., Höche T., Prage A., Dirnberger K., Buchmeiser M. R. (2010). Ring-Opening Metathesis Polymerization Based Pore-Size-Selective Funcionalization of Glycidyl Methacrylate Based Monolithic Media: Access to Size-Stable Nanoparticles for Ligand-Free Metal Catalysis. *Chemistry a European Journal*. 16: 4650-4658.

Behr A., Neubert P. (2012). Applied Homogeneous Catalysis, 1a Ed. John Wiley & Sons, p. 41-43.

Campagne J.M., Prim D. (2001). Les Complexes de Palladium en Synthèses Organique. Centre National de la Recherche Scientifique., París, p. 312.

Chakraborty R., Mandal E. (2015). Fast and energy efficient glycerol esterification with lauricacid by near and far-infrared irradiation: Taguchi optimization and kinetics evaluation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 50: 93-99.

DaSilva E. T., DaSilva A. A., Moraes A. M., DeSouza L. A., Silva-Lourenco M. C., DeSouza M. V. N., Wardell J. L., Wardell S. M. S. V. (2016). Synthesis and Biological Activities of Camphor Hydrazone and Imine Derivatives. *Scientia Pharmaceutica*. 84 No. 3: 467-483.

Escobedo R. Miranda R., Martínez J., (2016). Infrared Irradiation: Toward Green Chemistry a Review. *International Journal of Molecular Sciencies*, 17: 453.

Hattori T., Tsubone A., Sawama Y., Monguchi Y., Sajiki H. (2015). Palladium on Carbon-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Using an Efficient and Continuos Flow System. *Catalysts.* 5: 18-25.

Hernández A. D., Ortega J. F., Penieres C. J. G., López C. J. G., Álvarez T. C., Ortega A. M. C. (2017). Hydrazones with a imidazol shred. Synthesis and performance as forerunner in a catalytic system for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *En preparación.*

Kaya B., Özkay Y., Temel H. E., Kaplancikli Z. A. (2016). Synthesis and Biological Evaluation of Novel PiperazineContaining Hydrazone Derivatives. *Journal of Chemistry.* 1. DOI: 10.1155/2016/5878410.

Li W., Lv., G., Cheng X., Sang R., Ma X., Zhang Y., Nie R., Li J., Guan M., Wu Y. (2016). Palladium(II)-Schiff base complex immobilized covanlently on h-BN: An efficient and reciclable catalyst for aqueous organic transformations. *Tetrahedron.* 72: 8557-8564.

Lv J. Ji., Wang Z. J., Fenga J. J., Qiu R., Wanga A. J., Xu X. (2016). Facile synthesis of highly active Pd-Cu nanowires catalyst through a simple wet-chemical strategy for ligand-free Suzuki cross coupling reaction. *Applied Catalysis A: General*. 522: 188-193.

Maluenda I., Navarro O. (2015). Recent Developments in the Suzuki-Miyaura Reaction: 2010–2014. *Molecules.* 20: 7528-7557.

Nikolay A. B. (2016). High-turnover aminopyridine-based Pd-catalysts for Suzuki-Miyaura reaction in aqueous media. Catalysis Communications, 79: 17-20.

Nishihara Y. (2012). Applied Cross-Coupling Reactions. 1ª Ed. Springer, p. 8-9.

Ortega J. F., Domínguez V. F. X., Rosas S. A., Penieres C. J. G., López C. J. G., Ortega A. M. C. (2015b). An expedient approach to enhance Mizoroki–Heck coupling reaction by infrared irradiation using palladacycle compounds. *Applied Organometallic Chemistry.* 29: 556-560.

Ortega J. F., Penieres C. J. G., Lagunas R. S., López C. J. G., Álvarez T. C., Ortega A. M. C. (2015a). Infrared irradiation assisted both the synthesis of (Z)-aminomethyl) (aryl) phenylhydrazones via the Mannich coupling reaction and their application to the palladium-catalyzed Heck reaction. *Royal Society of Chemistry Advances.* 5: 80911-80918.

Prakash G., Ramachandran R., Nirmala M., Viswanathamurthi P., Sanmartin J. (2015). Ruthenium(II) bis(hydrazone) complexes derived from 1,3,4-oxadiazoles: Synthesis, crystal structure and catalytic application in N-alkylation reactions. *Inorganica Chimica Acta.* 427: 203-210.

Shakdofa M. M. E., Shtaiwi M. H., Morsy N., Abdel-Rassel T. M. A. (2014). Metal complexes of hydrazones and heirbiological, analytical and catalytic applications: A review. *Main Group Chemistry*. 13: 187-218.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Caracterización físico-química de materiales microporosos y evaluación de sus propiedades catalíticas

Sánchez Viveros José Manuel[1*], Zacahua Tlacuatl Gregorio[2], Hernández Pérez Isaías[3], Chávez Rivas Fernando[1]

[1]ESFM-IPN, Departamento de Física, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.
[2]ESIQIE-IPN, Laboratorio de Posgrado, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.
[3]UAM, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

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

Recibido:
16/junio/2017

Aceptado:
31/agosto/2017

Palabras clave
Fotocatálisis, absorción atómica, rayos X

Keywords
Photocatalysis, atomic absorption, X-ray

RESUMEN

Se presenta la caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía de absorción atómica de zeolitas calcinadas, provenientes de Etla, Oaxaca. También se lleva a cabo un estudio de prueba catalítica en la fotodegradación del colorante negro reactivo 5. El análisis de las señales de difracción de rayos X de las zeolitas, muestran corrimientos hacia ángulos mayores y/o menores de las fases, esto se asocia a cambios del volumen de la celda. Por medio de absorción atómica se identificó que los elementos Ca, Mg, Fe, Si y Al están presentes en las zeolitas. El estudio de las propiedades catalíticas de las zeolitas, se basó en la reacción de fotodegradación del colorante, a través de espectroscopía de UV-vis, particularmente fue monitoreada la disminución de las bandas características de absorción, en 595 y 310 nm. Se encontró que las muestras calcinadas a temperaturas altas tienen mayor eficiencia fotodegradante, ya que el tratamiento térmico mejora el proceso de catálisis de la reacción hasta la temperatura de 500 °C, mientras que a temperaturas mayores su efecto es contrario.

ABSTRACT

In this work, X-ray diffraction and atomic absorption spectroscopy of calcined natural zeolites, from Etla, Oaxaca, is reported. Photodegradation reaction of reactive black 5 dye is studied with goal to have a catalytic test. Patterns X-ray diffraction of zeolites shows that peaks shifts towards major and/or minor angles, this indicate that there are changes in volume of unit cell. By using atomic absorption spectroscopic it is identified the chemical elements of Ca, Mg, Fe, Si and Al as characteristic constituents of the zeolites. Study of catalytic properties of the natural zeolites was carried out in the degradation photoreaction of dye, through UV-vis spectroscopy the reduction of characteristic absorption bands was monitored at 595 and 310 nm. It was found that calcined zeolites at high temperatures have higher photodegradation efficiency, due to the thermal treatment that improves catalysis process of chemical reaction until the temperature of 500 °C, while at higher temperatures its effect is reverse.

Introducción

Las zeolitas naturales son minerales cristalinos que están basados en estructuras de aluminosilicatos, los cuales tienen cavidades y canales bien definidos, que alojan moléculas de agua, iones alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca, Mg) en su interior; el contenido de cationes en las zeolitas, hace posible el intercambio iónico con otros cationes metálicos como la plata, oro, cobre níquel, entre otros, lo que posibilita que exista una apreciable recuperación de materiales valiosos (Wang y Peng, 2010). Debido a su gran porosidad (microporos), las zeolitas tienen una gran área superficial interna, que contribuye a mejorar su capacidad de adsorción, haciendo que su utilidad sea ampliamente conocida y sea ocupada para adsorber metales pesados como arsénico, plomo, cromo (Erdem et al., 2004). En el área de catálisis, su uso esta mermado, debido al alto contenido de impurezas como feldespatos, óxidos de hierro, cuarzo, etc.; esta desventaja es considerable, por el hecho de que es necesario implementar procesos físico-químicos para purificar el mineral, provocando que su precio se eleve en el mercado y, no pueda competir con los catalizadores convencionales como el titanio, platino y paladio, que tienen ventajas superiores a las zeolitas naturales (Bosch y Shifter, 2003).

Por otro lado, el estudio de la degradación de tintes orgánicos de origen textil es de vital importancia, por el hecho de que impacta negativamente al medio ambiente y afecta el entorno sociodemográfico. Las industrias textiles son responsables de la contaminación de mantos acuíferos (ríos, lagos, lagunas, mares) por el vertido descontrolado de sus desechos. En la actualidad se descargan más de 150 millones de m^3 de aguas residuales al año (Ip et al., 2010), mientras que la producción anual de tintes es de 700 mil toneladas a nivel mundial. Aproximadamente el 2% (>14000 ton) proceden de procesos de fabricación (Easton, 1995); y alrededor del 9% (> 63000 ton), son derivados de la industria del color, los cuales se vierten continuamente en efluentes naturales, dando un total de casi 80 mil toneladas (Brown, 1987).

En los últimos años ha crecido el interés de buscar mejores métodos para degradar compuestos recalcitrantes, ya que los métodos tradicionales como: coagulación, osmosis inversa, floculación y adsorción con carbón activado; además de ser costosos, sólo generan un cambio de fase del contaminante, pero no logran transformarlo en un componente menos reactivo (Gohardshadi et al., 2011; Pandey et al., 2007). Los tratamientos biológicos no son muy eficientes, porque la estructura del tinte es muy compleja y, se propicia la formación de compuestos intermediarios tales como las aminas aromáticas (Singh y Arora, 2011), que son muy tóxicas y producen cáncer de vejiga (Yazdanbakhsh et al., 2011). La fotocatálisis heterogénea es considerada como la alternativa del futuro de bajo costo, para la remediación de aguas contaminadas (Li et al., 2004).

Los colorantes azo se identifican por tener uno o más grupos azo, que consisten en dos átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace (-N=N-), que corresponden a la clase más grande empleada en la industria textil. Adicionalmente, estos compuestos orgánicos, son los más problemáticos en la contaminación de ríos, lagos y mares (Lucas y Peres, 2006); por esa razón, en este estudio, se seleccionó el colorante negro reactivo 5 (RB5, por sus siglas en inglés) como contaminante representativo, con el propósito de removerlo del agua con ayuda conjunta de zeolitas naturales, radiación UV y radicales •OH.

En este trabajo, se determinan las características físico-químicas de materiales microporosos, de la familia de las zeolitas naturales, a través de las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía (AAS), además se describen sus propiedades de catálisis, cuando se emplea como catalizador en la reacción de óxido-reducción, del colorante orgánico textil RB5, en presencia de radiación ultravioleta (λ = 365, 302 y 254 nm, respectivamente).

Metodología

Materiales

Las zeolitas en forma de rocas, se extrajeron del yacimiento de Etla, Oaxaca, México. Posteriormente se molieron en un mortero de cerámica hasta obtener polvos finos, los cuales fueron tamizados en una malla No. 150 (105 µm de diámetro de partícula), y se clasificaron en cuatro conjuntos; tres de ellos, se sometieron a tratamientos térmicos de 250, 350 y 500°C, respectivamente, quedando uno solo como referencia (la muestra sin calcinar, 25 °C), el tiempo del proceso de calentamiento de las tres muestras, fue de cuatro horas en atmósfera de aire y presión atmosférica de la ciudad de México (P = 585 mmHg). El colorante RB5 (Figura 1) fue obtenido de la compañía química Sigma Aldrich (No. CAS: 17095-24-8).

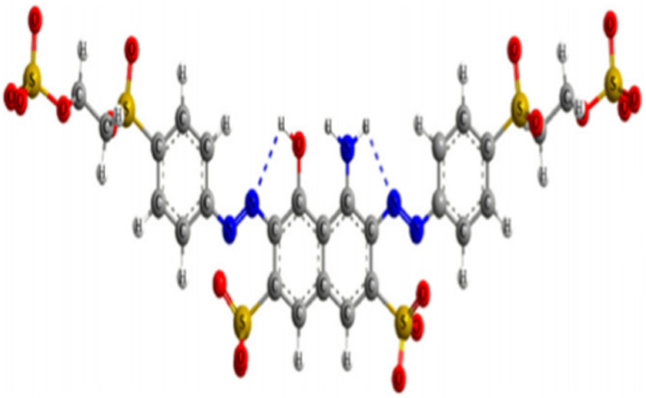


Figura 1. Estructura molecular del colorante negro reactivo 5 (Ip et. al., 2010).

Caracterización

La técnica analítica de DRX se utilizó para determinar el contenido de las fases mineralógicas de las zeolitas naturales, además fue llevado a cabo un análisis elemental por medio de espectroscopía de absorción atómica, mientras que la evaluación de sus propiedades catalíticas fue monitoreada con la reacción de descomposición del RB5 por espectroscopía UV-vis.

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las zeolitas se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Rigaku modelo Miniflex 600, con un monocromador de grafito, usando radiación tipo CuKα (λ = 1.5406 Å), con un potencial eléctrico de 40 kV e intensidad de corriente de 15 mA; el tamaño de paso se fijó en 0.001° y la velocidad de barrido fue de 2°/min, en un intervalo de la posición angular de 5° a 40°.

Espectroscopía de absorción atómica

La determinación composicional química de los materiales se llevó a cabo con un espectrómetro de absorción atómica Pekín Elmer Analyst 200. Previo al análisis, las zeolitas se tuvieron que cribar con una malla No. 150 (U.S Standar Sieve), los polvos obtenidos fueron activados en un horno a una temperatura de 300 a 350 °C durante 3 horas, además las mediciones fueron hechas por triplicado y, se reportan en porcentaje de óxidos metálicos, la preparación de las muestras se basa en el método de determinación de metales en arcillas descrito en (Sánchez, 2017).

Evaluación catalítica

El empleo de zeolitas naturales calcinadas a 250, 350 y 500 °C y la muestra referencia, en la reacción de oxidación del colorante orgánico RB5, fue llevado a cabo en un reactor intermitente; el cual fue irradiado durante 3 horas, con diferentes fuentes de luz UV (λ = 365, 302 y 254 nm).

Espectroscopía UV-vis

Para seguir el curso de la reacción de fotocatálisis se empleó un espectrómetro UV-vis Varian, Cary 1G, con lámpara de Tungsteno y Deuterio, en un rango de longitud de onda de 900 a 190 nm, con velocidad de barrido constante de 600 nm/min, y una precisión de λ ± 0.2 nm (Zhan et. al., 1998).

Reacción de fotodegradación

Las condiciones del sistema de reacción consisten en preparar una disolución de colorante RB5 de 100 ppm en un volumen de 250 mL de agua destilada, agregando 50 mg de muestra de zeolita, manteniendo agitación constante de 360 rpm; el pH se fijó en un rango de 2.5 a 3 al adicionar 7 gotas de HCl 2 N; para comenzar y activar la reacción, se agregaron 0.5 mL de H_2O_2 e inmediatamente se prendieron las 2 lámparas UV (Figura 2).

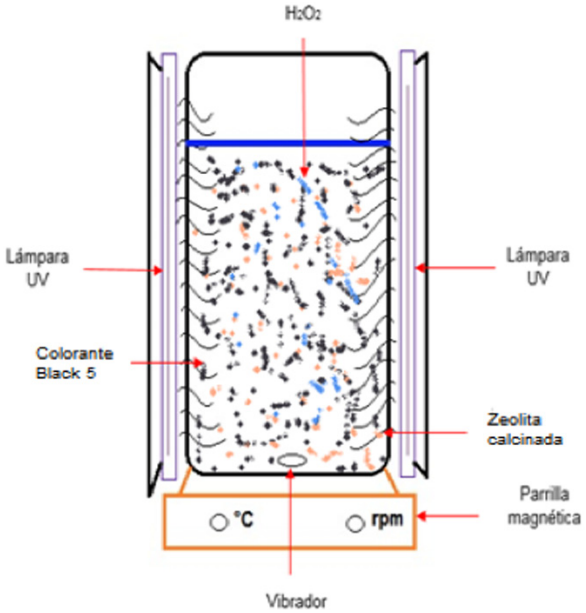


Figura 2. Esquema elemental del reactor foto-catalítico.

Resultados y discusión

Caracterización estructural

El difractograma de rayos X de la muestra de referencia y las muestras calcinadas a 250, 350 y 500 °C, se presenta en la Figura 3. En base a las cartas de difracción del ICDD

(International Centre for Diffaction Data) se identificó que el conjunto de muestras zeolíticas son cristalinas y está compuesto por las fases de clinoptilolita (025-1349), mordenita (60-239) y cuarzo–α (033-1161).

El patrón de difracción contiene una componente amorfa acentuada en el rango de 18 a 32° (2θ), que tiene forma de bulto no uniforme, situada debajo de las señales de difraccion, principalmente está constituida de SiO_2 (vidrio), que al no tener un orden regular de sus átomos, no puede difractar los rayos X; mientras que la clinoptilolita, mordenita y cuarzo–α, si lo pueden hacer, por que su estructura cumple la ley de Bragg, es decir, sus átomos llevan un orden periódico, y esto, se evidencia cuando aparecen bandas estrechas, afiladas e intensas, en el difractograma de la muestras.

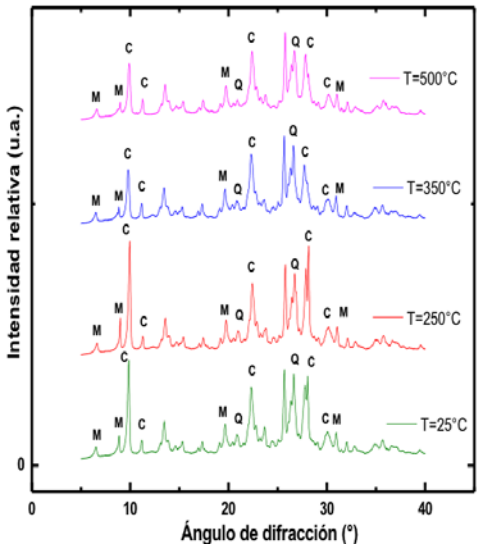


Figura 3. Patrones DRX de las muestras zeolíticas a 25, 250, 350 y 500 °C, respectivamente. Con las fases identificadas como: M = Mordenita, C = Clinoptilolita y Q = Cuarzo–α.

Las fases cristalinas mayoritarias corresponden a la clinoptilolita y mordenita; y la fase no zeolítica asociada al cuarzo–α se halla en menor proporción, las señales de difracción no señaladas se asocian a otras fases tales como: feldespatos y heulandita (Zacahua, 2011). No fue posible determinar señales asociadas a óxidos de hierro, aunque hay evidencia experimental de la presencia de estas especies en las zeolitas (Sánchez, 2017), debido a pruebas fotocatalíticas realizadas previamente con esos materiales.

A las temperaturas de 250 y 350 °C no hay efectos considerables en la intensidad de las señales, pero a la temperatura de 500 °C, se muestra una disminución en la intensidad de las señales principales de la clinoptilolita.

Los procesos térmicos aplicados a la muestra original (sin calcinar) ocasionan varios efectos, tales como: a) transformación de una fase hacia otra, b) colapso estructural, y c) aumento de la componente amorfa o disminución de la fase cristalina (Crucciani, 2006).

El ancho de la línea base en 2θ = 18 – 32° de la muestra tratada a 500 °C, incrementa respecto a la muestra referencia, esto es, indicativo de un proceso de amorfización de la estructura cristalina de la zeolita. También se observan ligeros cambios en las posiciones angulares de las señales (ver Figura 4), esto se puede relacionar principalmente con la remoción de moléculas de agua, que se encuentran adsorbidas en la superficie del mineral y adentro de la celda unitaria, ubicadas en los canales y cavidades de la zeolita, es decir, el material sufre un proceso de deshidratación (Gottardi y Galli, 1985), lo que ocasiona una disminución en el volumen o una contracción de la celda.

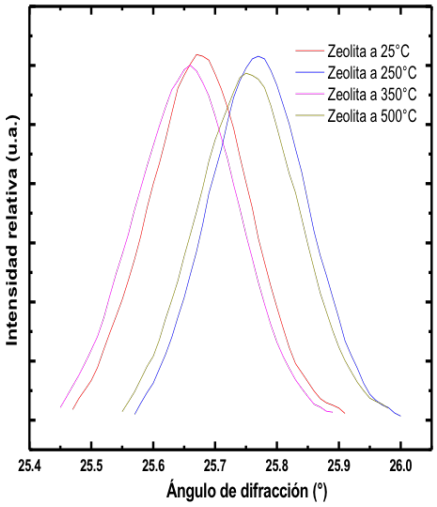


Figura 4. Movimiento relativo de la señal en 2θ = 25.63° de la fase mordenita, en función del tratamiento térmico aplicado.

En la Figura 4, se aprecia los cambios de la posición de una señal de la fase mordenita en función de la calcinación, los desplazamientos de las muestras calcinadas ocurren hacia a ángulos mayores y menores con respecto a la muestra referencia, indicando que ocurren variaciones en el volumen de la celda unitaria, debido a los procesos de deshidratación-hidratación que sufre el material.

En la Tabla 1 se muestran los desplazamientos relativos de dos señales correspondientes a la fase mordenita; Δ2θ representa la variación relativa, obtenidas de la resta de las posiciones máximas de las señales de las muestras calcinadas, con respecto al punto central de la señal de la muestra referencia.

Tabla 1. Desplazamientos de señales de la fase mordenita, en función de la temperatura de calcinación.

Muestra	Pico 1 (°)	Δ2θ (°)	Pico 2 (°)	Δ2θ (°)
Zeolita de referencia	6.51	-	25.67	-
Zeolita a 250 °C	6.61	0.10	25.77	0.10
Zeolita a 350 °C	6.49	-0.02	25.66	-0.01
Zeolita a 500 °C	6.59	0.08	25.75	0.08

La posición relativa de las dos señales se fija en la muestra referencia. Para la zeolita tratada a 250 °C, ocurre un corrimiento de las señales hacia a ángulos mayores, con un Δ2θ = 0.1° como promedio; cuando se trata de la zeolita a 350 °C, las señales regresan a su posición original, y para la muestra a 500 °C, el desplazamiento de las señales, fue el mismo que se obtuvo para la muestra de 250 °C, pero con Δ2θ ligeramente menor, todo esto indica, que ocurren cambios en la celda de la mordenita.

Análisis químico

La composición elemental de las muestras zeolíticas se presenta en forma de óxidos en la Tabla 2, todos los valores son reportados en porciento en peso (%wt). Como se puede apreciar, las muestras contienen al Silicio, en un orden del 50%wt, en forma de SiO_2, y también Aluminio del orden de 13%wt, en forma de Al_2O_3. Las zeolitas cuentan con un carácter alcalinotérreo, debido a la presencia de átomos de calcio y magnesio, cuya composición es baja (~ 2%wt) al igual que los átomos de hierro (~2.5%wt); esto es así, porque el mineral está compuesto de las fases cristalinas de la clinoptilolita y la mordenita, las cuales están basadas exclusivamente en tetraedros de silicio y aluminio unidos a átomos de oxígeno, por esa razón son los componentes mayoritarios.

Las proporciones de hierro, calcio y magnesio son minoritarias (alrededor del 2%wt), ya que se encuentran como cationes en los poros y canales de la estructura, y ayudan a compensar la carga negativa del tetraedro $[AlO_4]^-$ con el objetivo de mantener neutra la red de la zeolita (Sánchez et al., 2016). Las pequeñas variaciones de las concentraciones de los metales, en las cuatro muestras de zeolitas, puede deberse a que son altamente no homogéneas.

Tabla 2. Composición química de las muestras zeolíticas obtenidas por la técnica de absorción atómica.

Composición	Zeolita de referencia	Zeolita a 250 °C	Zeolita a 350 °C	Zeolita a 500 °C
SiO_2 (%wt)	51.77	51.18	59.61	55.30
Al_2O_3 (%wt)	12.60	12.52	13.89	13.80
Fe_2O_3 (%wt)	2.57	2.55	2.39	2.52
CaO (%wt)	2.34	1.94	1.76	1.81
MgO (%wt)	1.65	1.45	1.60	1.30

Reacción fotocatalítica del RB5

El espectro UV-vis del colorante RB5 tiene 2 bandas características de absorción (ver Figura 9), localizadas en 595 y 310 nm. La banda en 595 nm en la región visible, es característica del cromóforo que contiene el sistema π conjugado, enlazados por dos grupos N=N (azo), responsable de la propiedad del color. La banda de absorción en 310 nm en la región UV, es característica de la estructura aromática del naftaleno, que es asociada a la transición π-π* de los electrones (Gültekin y Ince, 2006; Song et. al., 2007).

La Figura 5 se construye tomando los valores de absorbancia en 595 nm en función del tiempo, seguido de esto, se transforman a valores de concentración (C) y se dividen entre el valor de la concentración inicial (C_0), que corresponde a 100 ppm de RB5, en el tiempo t = 0. La razón C/C_0 indica, cómo se va consumiendo el colorante en función del tiempo (t) de la reacción de decoloración del RB5.

De la Figura 5 se observa que, la línea roja con cuadros abiertos disminuye un 2% en 3 horas, esto indica que la radiación UV por sí sola (λ = 254 nm) no es lo suficientemente energética para descomponer la molécula del colorante. Por otra parte, cuando se emplea H_2O_2 (línea azul con círculos cerrados), la reducción de la concentración es del 8%, mientras que la acción conjunta del H_2O_2/UV contribuye con un descenso del10%, lo que muestra que el peróxido es más reactivo que la luz en la degradación del RB5.

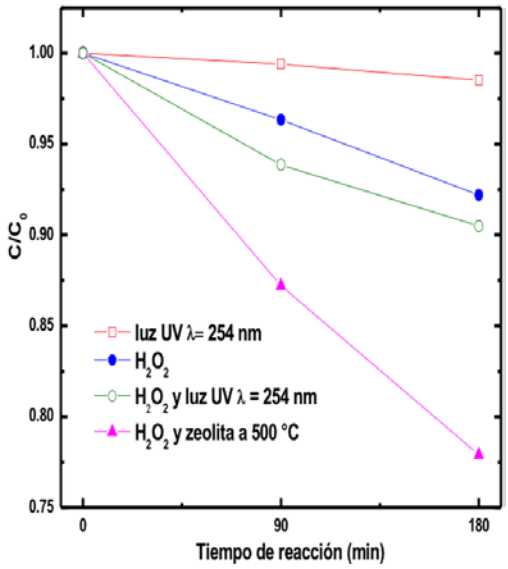


Figura 5. Perfiles de la variación de la concentración (C/C_0) en función del tiempo, para la banda de 595 nm, usando diferentes parámetros en la reacción.

El empleo del sistema H_2O_2/zeolita (línea rosa con triángulos cerrados), mejora el proceso de degradación, alcanzando un 22% de la disminución de la concentración del RB5, lo que sugiere que la zeolita actúa como ente catalítico, acelerando la reacción y promoviendo una mayor degradación del compuesto orgánico, en comparación con los otros sistemas.

Las bandas de absorción de UV-vis obtenidas, usando la muestra tratada térmicamente a 500 °C, como agente catalizador, se expresan en función de los perfiles *t vs* C/C_0, los cuales se exponen en la Figura 6.

La tendencia de los perfiles disminuye en funcion del tiempo de reacción, la línea verde con triángulos cerrados (lámpara de 254 nm) muestra un descenso del 65%, la línea azul con circulos abiertos (lámpara de 302 nm) alcanza un 32% de reducción y, finalmente la línea rosa con cuadros cerrados (lámpara de 365 nm) disminuye en un 31%, cuyo valor difiere 1% respecto del anterior. Todas las muestras zeolíticas se ven favorecidas con la lámpara de 254 nm, cuya energía es mayor que las otras dos lámparas.

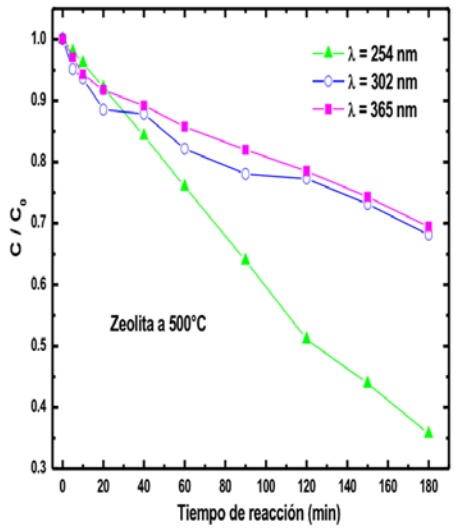


Figura 6. Perfiles de la variación de la concentración (C/C_0) en función del tiempo, para la muestra calcinada a 500 °C, usando lámparas con λ = 254, 302 y 365 nm.

La reacción de oxidación del RB5 (proceso llamado decoloración), fue monitoreada en la banda de absorción en 595 nm (ver Fig. 9). A partir de los máximos de la banda de 595 nm, se construyen los perfiles *t vs* C/C_0 (ver Fig. 7) donde se observa que la reacción química, es más eficiente utilizando la muestra calcinada a 500 °C, con respecto a las muestras de 350, 250 y 25 °C; porque se obtiene una disminución máxima del 65% (56% para la zeolita a 350°C, 52% para la zeolita a 250 °C y 29% para la zeolita de referencia). El uso de zeolitas modificadas térmicamente, en presencia de luz UV y radicales HO•, propicia la aceleración de la reacción de oxidación del RB5.

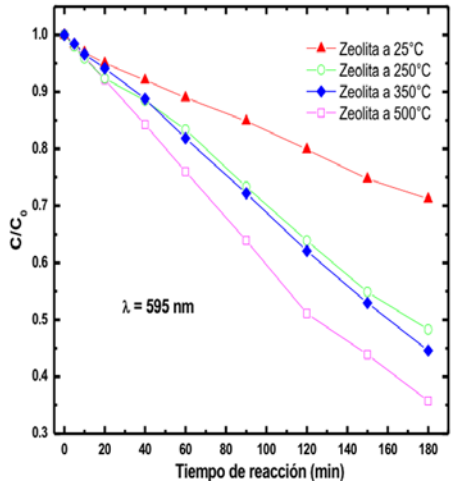


Figura 7. Perfiles de la variación de la concentración (C/C_0) en función del tiempo, para la banda de absorción en la región visible a 595 nm, usando una lámpara de 254 nm.

La disminución de la banda de absorción en la región UV en 310 nm (proceso llamado degradación) se muestra en la Fig. 9. Tomando los puntos máximos de esa banda en función del tiempo, se grafican los perfiles *t vs* C/C_0 (ver Figura 8), de acuerdo al gráfico, se logra un descenso de la concentración alrededor del 39% usando la muestra a 500 °C; mientras que las muestras zeolíticas a 25, 250 y 500 °C consiguieron una reducción del 16, 29 y 31%, respectivamente.

La banda en 595 nm disminuyó muy rápidamente, indicando la ruptura completa del enlace azo (– N=N –), por otra parte, la banda en 310 nm decreció lentamente, debido a que el anillo aromático del naftaleno se fragmenta parcialmente en compuestos intermediarios como el benceno, en lugar de romperse totalmente el anillo para formar pseudo-productos con cadenas lineales.

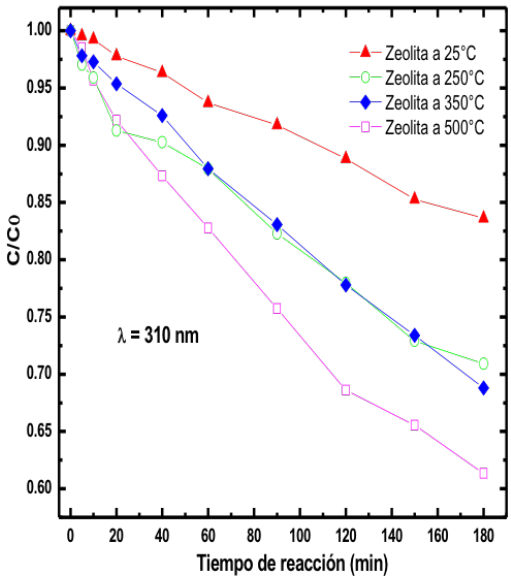


Figura 8. Perfiles de la variación de la concentración (C/C_0) en función del tiempo, para la banda de absorción en la región UV a 310 nm, usando lámpara una de 254 nm.

Durante el proceso de fotocatálisis, la estructura orgánica compleja del contaminante se rompe en componentes intermediarios más pequeños. El sitio cercano al enlace azo (C– N=N –) es atacado durante el proceso de degradación del colorante, el cual es asistido por la muestra tratada a 500 °C, luz UV y radicales •OH. La destrucción fotocatalítica de los enlaces C-N y N=N conduce a la eliminación del color (Zhan, 1998), esto se refleja en el cambio de coloración de la disolución del RB5, la cual al comienzo de la reacción tiene un tono negro marrón, y al final de la reacción, se torna café claro.

La Figura 9 muestra los cambios temporales en el espectro de absorbancia UV-vis del colorante RB5, donde se tomaron muestras a 0 y 3 horas de reacción. Para hacer una comparación de las velocidades de reacción del componente azo y de la parte aromática, se midió la absorbancia de la solución de RB5 a 595 y 310 nm, en función del tiempo de reacción. Las 2 bandas principales de absorbancia, desaparecen progresivamente bajo la acción mutua de la radiación UV, H_2O_2 y la muestra de zeolita a 500 °C.

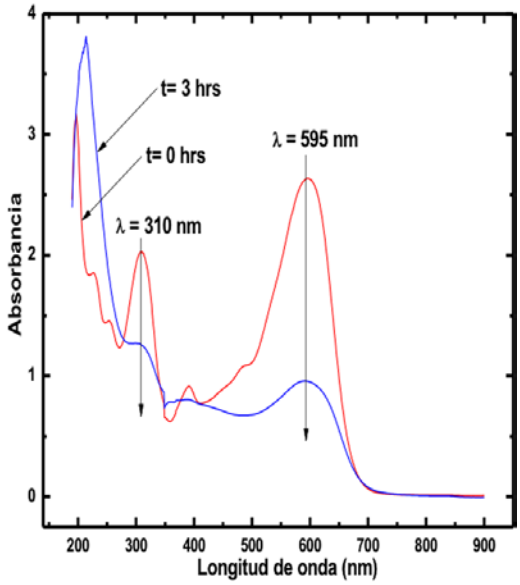


Figura 9. Espectro UV-vis de la solución acuosa del colorante RB5, tomado a t = 0 y 3 hr de irradiación con luz UV (λ = 254 nm), pH = 3, usando la muestra calcinada a 500 °C.

Conclusiones

El tratamiento térmico a 250, 350 y 500 °C, así como la molienda mecánica de las muestras de zeolitas fue llevado a cabo, del cual se obtuvieron las siguientes conclusiones:

El patrón de difracción de rayos X de las zeolitas, muestran que son materiales cristalinos y sus fases principales corresponden a clinoptilolita, mordenita y cuarzo–α. Hay efectos importantes, debido a la calcinación, como el desplazamiento de las señales de difracción y el cambio de intensidad de algunas de ellas, indicando que ocurren cambios estructurales en las fases cristalinas.

De acuerdo al análisis por absorción atómica, se confirma la presencia de átomos de hierro, sodio, magnesio, potasio y calcio, que se encuentran en concentraciones del 2%wt, además de contar con elementos de silicio y aluminio en

altas concentraciones (50 y 13%wt, respectivamente), ya que forman el armazón estructural de las zeolitas.

Los resultados de espectroscopía UV-vis, para monitorear la reacción química de óxido-reducción del colorante orgánico RB5, en presencia de zeolitas naturales, radiación UV y H_2O_2, señalan que se favorece conjuntamente la reducción de las bandas de absorción en 310 y 595 nm; indicando la degradación y decoloración de la molécula orgánica. El tratamiento térmico de las muestras zeolíticas, mejora las propiedades catalíticas del material, esto se evidencia, en el incremento de la velocidad de reacción al tener valores de más del 60% de disminución de la banda en 595 nm y 40% de reducción de la banda en 310 nm, haciendo que el proceso sea más eficiente con la zeolita a 500 °C respecto a la zeolita de referencia.

Agradecimientos

J. M. Sánchez Viveros agradece a los laboratorios de análisis químico de la ESIQIE-IPN y materiales de la UAM Azcapotzalco, así como el apoyo económico proporcionado por CONACyT y el IPN a través del proyecto SIP20170051.

Referencias

Bosch P., Shifter I. (2003). La zeolita una piedra que hierve. *La ciencia para todos*, 3ª Ed., Fondo de Cultura Económica, 55: 59 – 63.

Brown D. (1987). Effects of colorant in the aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13: 139 – 147.

Crucciani G. (2006). Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *J. Phys. Chem. Solids*, 67: 1973 – 1994.

Easton J. R. (1995). Colour in dyehouse effluent, the dye maker's view, in: P. Cooper (Ed.), Society of dyers and colourists, England.

Erdem E., Karapinar N., Donat R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid and Interface Sci.,* 280: 309 – 314.

Gohardshadi K., Hadadian M., Karimi M. (2013). Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 16: 1109 – 1113.

Gottardi G., Galli E. (1985). Natural zeolites. Springer, Berlin, Alemania.

Gültekin I., Ince N.H. (2006). *Ultrason. Sonochem*. 13 (3): 208 – 214.

Ip A. W. M., Barford J. P., McKay G. (2010). A comparative study on the kinectics and mechanisms of removal or Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Journal Engineering Chemical*, 157: 434 – 442.

Li J., Xu Y., Liu Y., Wu D., Sun Y. (2004). *China Particuology*, 2: 266–269.

Lucas M. S., Peres J. A. (2006). Decolorization of the azo dye reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments,* 71: 236 – 244.

Pandey A., Singh P., Lyengar L. (2007). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodet. Biodegra.,* 59: 73–84.

Sánchez Viveros J. M. (2017). Caracterización de zeolitas naturales y su aplicación en la degradación del colorante negro reactivo 5. Tesis de Maestría, ESFM-IPN, México.

Sánchez Viveros J. M. Espinoza Tapia J. C., Colín Luna J. A. Zacahua Tlacuatl G., Chávez Rivas F., Hernández Pérez I. (2016). Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química,* 2: 42 – 48.

Singh K., Arora S. (2011). Removal of synthetic textile dyes from wastewater: a critical review on present treatment technologies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*., 4: 807 – 878.

Song S., Xu L., He Z., Chen J., Xiao X., Yan B. (2007). *Environ. Sci. Technol.,* 41: 5846 – 5853.

Yazdanbakhsh M., Tavakkoli H., Hosseini S. M. (2011). *Desalination*, 281: 388–395.

Wang S., Peng Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Engin. Journal,* 156: 11 – 24.

Zacahua Tlacuatl G. (2011). Obtención de membranas porosas por el método de extrusión, Tesis de Doctorado, ESIQIE-IPN, México.

Zhan H., Chen K., Tian H. (1998). *Dyes Pigments,* 37 (3): 241–247.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis y caracterización de hidrotalcitas de Zn/Al a diferentes condiciones de reacción

Ramírez Cuevas Brenda, Castro Sotelo Laura Verónica*, Manríquez Ramírez María Elena

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractiva, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738. México.

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

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
29/agosto/2017

Palabras clave
Hidrotalcitas de Zn/Al, microondas

Keywords
Hydrotacites Zn/Al, microwaves

RESUMEN

Se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita (CTH) de Zn/Al a diferentes relaciones metálicas molares (x=0.2, 0.25 y 0.30) usando el método de coprecipitación a pH constante (8, 10 y 12) haciendo uso de microondas para reducir los tiempos de síntesis de 5 y 10 minutos. Los espectros de difracción de rayos X demostraron la presencia de CTH y en la mayoría de los casos la presencia de ZnO en las capas tipo brucita. Por las técnicas de MEB y EDX las muestras corroboraron las relaciones metálicas molares propuestas. Se cuenta con material con alto potencial de actividad fotocatalítica, pues en todas las muestras calcinadas a 500°C se observa la pureza del ZnO.

ABSTRACT

Layered double hydroxide (LDH) of Zn/Al were synthesized at different molar metal ratios (x = 0.2, 0.25 and 0.30) using the co-precipitation method at constant pH (8, 10 and 12) using microwaves to reduce the synthesis times of 5 and 10 minutes. X-ray diffraction spectra demonstrated the presence of LDH and in most cases the presence of ZnO in the brucite-type layers. By SEM and EDX techniques the samples corroborated the proposed molar metal relations. There is material with high potential of photocatalytic activity, because in all samples calcined at 500 ° C the purity of ZnO is observed.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares o compuestos tipo hidrotalcita (CTH), hidrotalcitas o arcillas aniónicas, son una familia de materiales inorgánicos cuya composición química puede ser expresada mediante la siguiente fórmula:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2](A^{m-})_{\frac{x}{m}} \cdot nH_2O$$

Donde:

M^{2+} es un catión divalente, M^{3+} un catión trivalente y A es un anión de compensación con carga m^- como CO_3^{2-}, SO_4^{2-} Cl^- ó NO_3^-, la relación molar $M^{3+}/ M^{2+} + M^{3+}$ queda entonces dada por x (Sommer et al., 2006).

El estudio de las HDL ha atraído mucha atención como precursores de catalizadores y catalizador debido a varios cationes metálicos que pueden ser incorporados tanto en su estructura como en las regiones intercalares (Wimonsong et al., 2013).

Debido a la gran variedad de áreas de aplicación que tienen estos materiales se pueden mencionar a la catálisis, medicina, química ambiental, entre otras. Además de que los óxidos obtenidos por calcinación de estas comprenden varias propiedades significativas, tales como gran área superficial, alta estabilidad térmica, y partículas metálicas después del tratamiento de reducción, de igual forma tienen una amplia gama de aplicaciones como adsorbentes, intercambiadores de iones y catalizadores para diversas síntesis catalíticas (Kloprogge et al., 2004).

Debido a que los compuestos tipo hidrotalcita son muy poco frecuentes en la naturaleza, es necesario sintetizarlos. Sin embargo, estos materiales resultan prometedores por su facilidad de síntesis en soluciones acuosas a partir de sales de los cationes a utilizar, además de poder almacenar gran cantidad de aniones en el espacio interlaminar, favoreciendo a una preparación sencilla de catalizadores metálicos por medio de un simple tratamiento térmico (Sommer et al., 2006).

La cristalinidad de la hidrotalcita precipitada es una propiedad que puede incrementarse adicionalmente por el tratamiento hidrotérmico (Montanari et al., 2009).

Un método eficaz es el de la irradiación con microondas que reduce el tiempo de síntesis y mejora algunas propiedades estructurales de los sólidos (Sommer et al., 2006).

Varios factores son importantes en la precipitación de las hidrotalcitas, tales como la naturaleza de los cationes, los aniones, el pH, la temperatura, el envejecimiento, así como el método de precipitación (Kloprogge et al., 2004).

Por lo tanto, en este trabajo se estudia la caracterización de las hidrotalcitas y sus óxidos mixtos, estableciendo correlaciones entre las diferentes relaciones metálicas molares a dos tiempos de irradiación de microondas, variando de igual forma el pH del medio; recordando que estos materiales requieren un pH básico para su preparación. Sin embargo, el pH óptimo depende de los cationes que se usan (Kloprogge et al., 2004).

Metodología

Se usaron las cantidades estequiométricas de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ [solución A] e NaOH (todos con pureza del ≥98% Sigma Aldrich). Se utilizaron diferentes relacione metálicas molares de 0.20, 0.25 y 0.30. Usando una solución de NaOH [0.86 M] como agente controlador [solución B]. El pH de síntesis se mantuvo constante a los valores de 8, 10 y 12, usando el agua destilada como medio de reacción y de lavado. La solución A y B se adicionó gota a gota con agitación controlada a temperatura ambiente (20°C) y presión atmosférica. Una vez terminada la adición se introdujo a un horno de microondas convencional con una frecuencia de 2450 MHz y una potencia de 1450 W durante 5 o 10 min. Posteriormente la mezcla se lavó con H_2O caliente (70 °C) de 4 a 5 veces. El producto sólido se secó en una estufa a 70 °C durante 12 h. Las muestras se calcinaron a 500 °C durante 4 h usando una corriente de aire controlada en un horno tubular; para la identificación de las muestras calcinadas se antepuso la letra C, por ejemplo, CM02. Los sólidos frescos y calcinados obtenidos se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: para DRX se realizaron en un difractómetro Rigaku MiniFlex 600; para conocer la morfología de los materiales, la muestra se colocó en un portamuestra donde previamente se pega una cita negra adhesiva y se dejan caer los polvos de la muestra usando un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7800F a diferentes aumentos con un voltaje de 30 kV y WD de 10 mm. Las micrografías y los microanálisis se capturaron a distintas magnificaciones para poder apreciar detalles importantes de su morfología y su análisis por EDX. En la Tabla 1 se detallan las condiciones de síntesis de las diferentes muestras.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En todos los espectros de difracción se aprecia la presencia de los compuestos tipo hidrotalcita de Zn/Al.

En general, las muestras con la relación metálica molar de 0.2 se obtienen hidrotalcitas de menor cristalinidad y se puede asociar una cantidad importante de ZnO formada sobre la superficie de las capas tipo brucita (Seftel, 2008). A medida que se aumenta la relación metálica molar de 0.25 a 0.30 con pH de 8 y 10, se obtienen CTH libres de ZnO. En las muestras a pH de 12, no importa la relación metálica a que se sinteticen los materiales siempre se obtienen mezclas de CTH y ZnO.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de las hidrotalcitas.

Item	Relación metálica molar	pH síntesis	Tiempo (min)
M-01	0.2	8	5
M-02	0.25	8	5
M-03	0.3	8	5
M-04	0.2	8	10
M-05	0.25	8	10
M-06	0.3	8	10
M-07	0.2	10	5
M-08	0.25	10	5
M-09	0.3	10	5
M-10	0.2	10	10
M-11	0.25	10	10
M-12	0.3	10	10
M-13	0.2	12	5
M-14	0.25	12	5
M-15	0.3	12	5
M-16	0.2	12	10
M-17	0.25	12	10
M-18	0.3	12	10

El tiempo de exposición del hidrotratamiento de 5 y 10 minutos con las microondas fue suficiente para que se obtuvieran los CTH, sin embargo, a medida que se aumenta el tiempo de irradiación se obtienen señales características más anchas y de mayor intensidad, lo que podría indicar una ligera disminución de su cristalinidad.

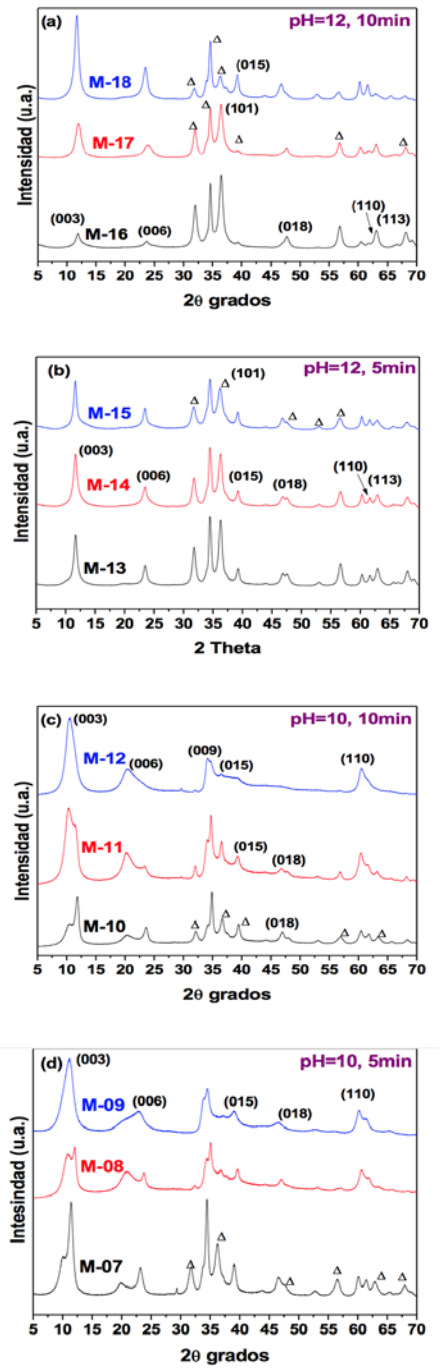


Figura 1. DRX de los CTH de Zn-Al, Δ fase de ZnO.

En todas las Figuras 1(a), 1(b), (1c) y 1(d) es factible identificar a las principales señales características de los CTH; correspondientes a los índices de Miller (003), (006), (015), (018), (110) y (113); así mismo se identificaron a las señales características del ZnO. En las Figuras 2(a) y 2(b) se tienen los espectros de las muestras sintetizadas a un pH de 8, indicando que a relaciones

metálicas molares de x=0.3 solo se obtienen los CTH y a bajas relaciones metálicas de x=0.2 hay una presencia de la mezcla de CTH y los óxidos de zinc, siendo más notorio este fenómeno a mayor tiempo de exposición de microondas.

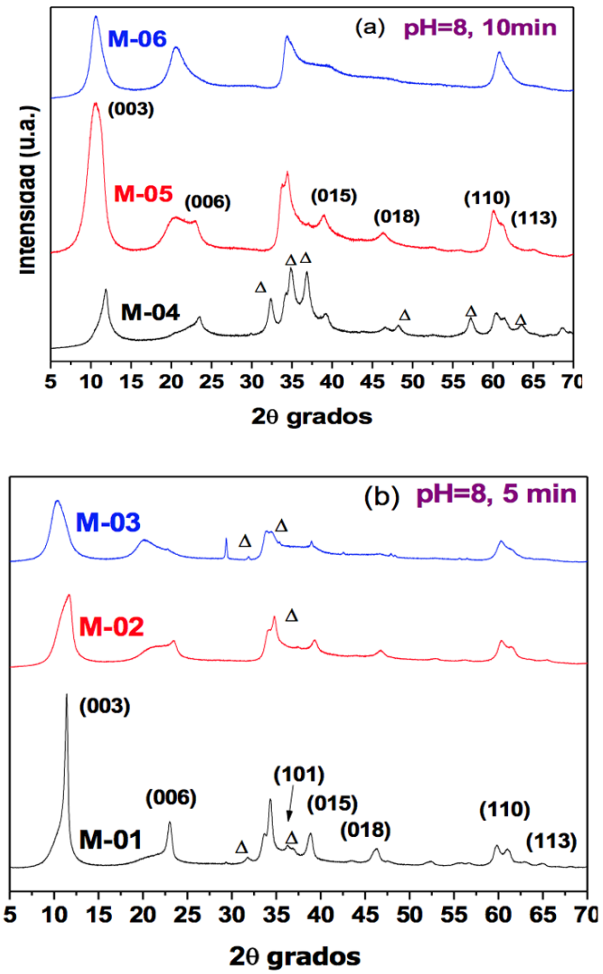


Figura 2.DRX de los CTH de Zn-Al a pH de 8, Δ fase de ZnO.

En la Figura 3 se presentan los resultados de los DRX de las muestras calcinadas a 500 °C durante 4 horas, donde se puede apreciar la destrucción de los CTH en todas las muestras; aún cuando solo se presentan 6 de las 18 muestras, pues solo se presentan las muestras MC-01, 02, 03, 16, 17 y 18. En todas las muestras se denotan las señales características del ZnO que corresponden a los índices de Miller (100), (101), (102), (110), (103) y (112), siendo más cristalinos a un pH de 8. Según Seftel et al., en las muestras que recibieron un tratamiento de calcinación a 500°C no se tiene la formación de cristales de Al_2O_3 y muy presumiblemente el aluminio se encuentra como AlO(OH).

Microscopia electrónica de barrido

Para determinar la composición de las partículas observadas en las micrografías por MEB (Figura 4), el análisis elemental se realizó para diferentes muestras, para corroborar la relación metálica molar de las mismas y conocer la morfología de los CTH. En la Figura 4 se presenta la micrografía de la muestra M-18, a diferentes escalas, en la Figura 4(a) se observa un material de aglomerados de diferentes tamaños a 2000X que denota la zona en la cual se tomó de manera puntual el análisis elemental; mientras que en la Figura 4(b) a 50000X se aprecian los CTH de forma irregular (lo que algunos autores llaman hojuelas) donde la parte más blanca y brillosa corresponde al material de óxido de zinc, que se perciben en los espectros de DRX. En la Tabla 2 se presentan los resultados de EDX, donde se corrobora la composición elemental teórica y experimental.

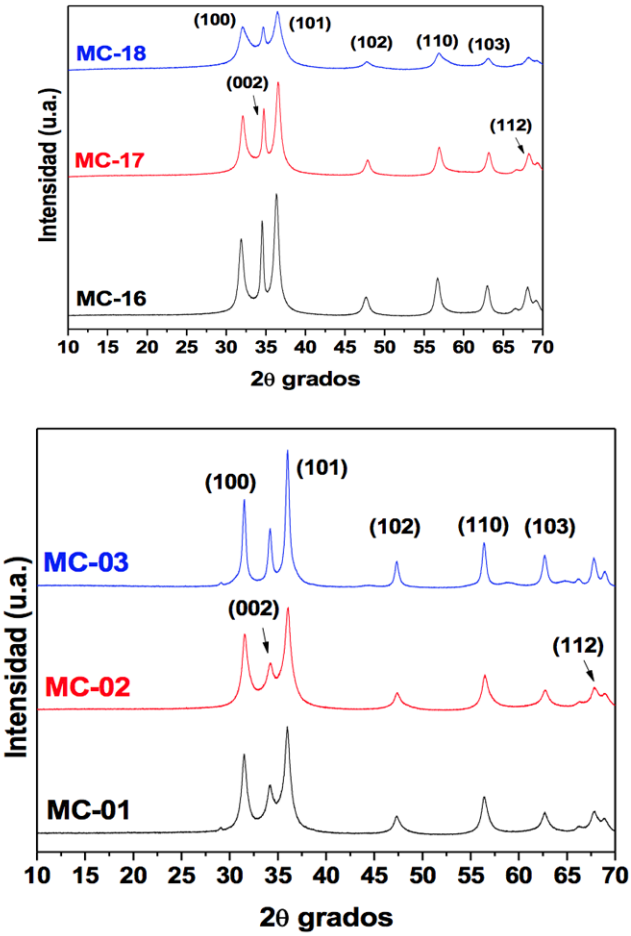


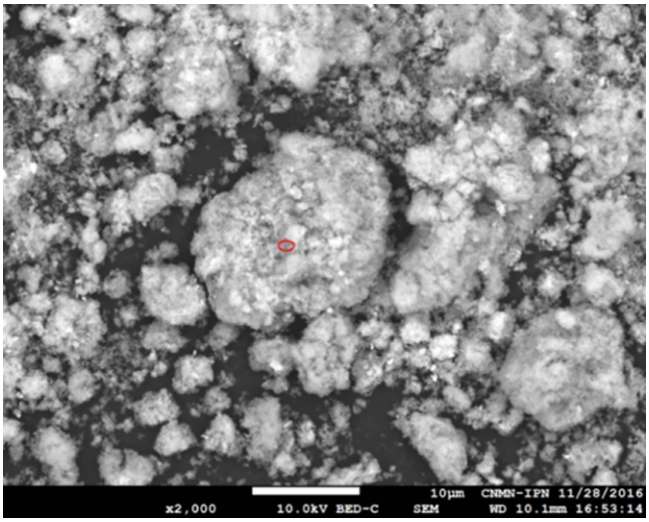
Figura 3.DRX de los óxidos mixtos de Zn-Al de los CTH

Las formulas químicas no se pueden calcular debido a que los productos obtenidos son mezclas de CTH y ZnO.

Tabla 2. Relación atomica por EDX.

Item	x[a] teórica	x[a] experimental
M-01	0.2	0.13
M-09	0.3	0.29
M-18	0.3	0.29

[a]x = $M^{3+}/M^{2+} + M^{3+}$



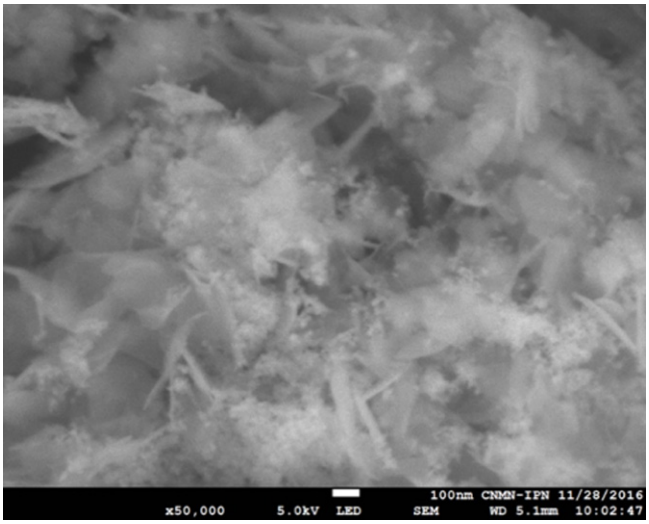


Figura 4. Micrografia por MEB de la muestra M-18.

Conclusiones

Se obtuvieron compuestos tipo hidrotalcita de Zn/Al en todos los pH y a todas las relaciones metálicas molares propuestas, aun a 5 y a 10 minutos de tratamiento con microondas usando el método de coprecipitación a diferentes valores de pH constantes. Fue posible detectar la presencia del ZnO en las muestras con relaciones metálicas molares menores (x=0.2) y menos fases del ZnO en las muestras con una relación metálica de x=0.3. Una vez calcinadas las muestras se destruye la fase hidrotalcita y únicamente se detecta la fase ZnO en todas las muestras. Es importante remarcar el significado que podrán tener las muestras calcinadas derivadas de CTH, pues estas muestras son material altamente potencial con actividad fotocatalítica debido a la formación de las fases del ZnO, puesto que es bien conocido que reportaran mayores áreas superficiales en los materiales derivados de óxidos mixtos de Zn/Al que el material puro de óxido de zinc.

Agradecimientos

Este estudio fue posible con el apoyo económico proporcionado por el proyecto SIP-20171120 del IPN y los servicios realizados en el Centro de Investigación de Nanociencias del Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

Carriazo D., Del Arco M., García-López E. (2011). Zn, Al hydrotalcites calcined at different temperaturas: preparation, characterization and phootocatalytic activity in gas. Solid regime. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 342-343: 83-90.

Kloprogge J. T., Hickey L, Frost R. L. (2004). The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of solid State Chemistry* 177. 4047-4057.

Montanari T., Sisani M., Nochetti M. (2010). Zinc-aluminium hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol, *Catalysis Today* 152: 104-109.

Seftel E. M., Popovici E., Mertens M. (2008). Zn-Al layered doublé hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials,* 113: 296-304.

Wimonsong P., Llorca J., Nitisoravut R. (2013). Catalytic activity and characterization of fe-Zn-Mg-Al hydrotalcites in biohydrogen production. *International journal of hydrogen energy* 38: 10284-10292.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Compuestos N-carbenos heterocíclicos como catalizadores para producir hidrógeno a partir de glicerol

Zariñán Jiménez Martha Georgina[1], Miranda Olvera Alma Delia[1*], Domínguez Esquivel José Manuel[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200. México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte No.152, Col. San Bartolo Atepehuacan. Del. Gustavo A. Madero, CDMX, C.P. 07730. México.

*Autor para correspondencia: admiranda@correo.azc.uam.mx

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
18/julio/2017

Palabras clave
Complejos NHC, Glicerol, Hidrógeno

Keywords
NHC complexes, Glycerol, Hydrogen

RESUMEN

El hidrógeno juega un papel importante en la industria debido a sus diversas aplicaciones. Existen varios procesos para producir hidrógeno, entre los cuales el reformado con vapor es el más rentable; sin embargo, es necesario desarrollar procesos alternativos para reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Una forma alternativa y viable de obtener hidrógeno es generarla a partir de glicerol, que se produce excesivamente en el mercado porque es un subproducto del biodiesel. Por otra parte, la reacción de los líquidos iónicos con metales para preparar complejos N-carbenos heterocíclicos (NHC), ofrecen una oportunidad en aplicaciones industriales ya que ofrecen un mínimo impacto sobre el medio ambiente. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de los complejos (NHC) Pt y (NHC) Ni en la reacción en fase acuosa del glicerol; la reacción se llevó a cabo a temperaturas relativamente bajas y altas presiones en comparación con otros métodos.

ABSTRACT

Hydrogen plays an important role in the industry due to its diverse applications. There are several processes to produce hydrogen, among which steam reforming is the most profitable; however, it is necessary to develop alternative processes to reduce dependence on fossil fuels. An alternative and viable way to obtain hydrogen is to generate it from glycerol, which produced excessively in the market because it is by product of biodiesel. In the other hand, the reaction of ionic liquids with metals was used to prepare N-heterocyclic carbene (NHC) complexes, offering an opportunity for industrial applications with minimal impact on the environment, they used as catalysts. In this work, the catalytic activity of the complexes (NHC) Pt and (NHC) Ni was evaluated in the reaction in aqueous phase of the glycerol; the reaction was carried out at relatively low temperatures and at high pressures compared with other methods.

Introducción

El hidrógeno juega un papel importante en la industria del petróleo y como vector de energía. Para refinar el petróleo, la saturación de la olefina en una fracción específica y la reducción de impurezas o heteroátomos tales como azufre y nitrógeno son operaciones que deben realizarse para aumentar la estabilidad y reducir la corrosividad de las fracciones. La saturación de olefinas y la eliminación de impurezas se realizan por hidrogenación de hidrocarburos por adición de H_2 a los compuestos orgánicos, responsables de la contaminación y la insaturación (Pio y de Freitas, 2008). Además, el H_2 ha sido identificado como el vector de energía renovable ideal para suministrar energía sustentable, debido a su aplicación en celdas de combustible, generando energía eléctrica con alta eficiencia (Laborde et al., 2010).

Existen varios procesos para producir H_2. Nikolaidis y Poullikkas (Nikolaidis y Poullikkas, 2016) compararon 14 diferentes procesos de producción (convencionales y renovables) de H_2 desde el punto de vista técnico y económico, entre sus conclusiones esta que el método de reformado con vapor es actualmente el proceso más rentable para la producción de H_2. Sin embargo, es necesario desarrollar procesos alternativos para reducir la dependencia de los combustibles fósiles para que los productos básicos puedan enfrentar el aumento de la demanda de hidrógeno, como consecuencia del aumento de la población y el agotamiento de los combustibles fósiles en los próximos años.

Una alternativa para reducir la dependencia de los combustibles fósiles para la producción de hidrógeno es obtenerlo a partir de biomasa. La biomasa es uno de los más abundantes recursos renovables. Está formada por la fijación dióxido de carbono en la atmósfera durante el proceso de fotosíntesis y, por lo tanto, es neutro en carbono en su ciclo vital (Meng et al., 2006). Es una fuente de energía primaria derivada de plantas y animales tales como cultivos energéticos y residuos de cultivos, madera de bosques y residuos forestales, hierba, residuos industriales, animales y residuos municipales y una serie de otros materiales. Los métodos termoquímicos y biológicos son los dos modos para la producción de hidrógeno a partir de biomasa (Nikolaidis y Poullikkas, 2016).

Por otra parte, la producción de combustibles alternativos a partir del biodiesel (biomasa) y el etanol ha aumentado en los últimos años. Estos combustibles son vitales para proteger daños asociados con el uso de combustibles fósiles. Debido al aumento de la producción de biodiesel, el exceso de glicerol crudo ha resultado en el mercado y el precio se ha desplomado en los últimos años. Por lo tanto, es imperativo encontrar usos alternativos para el glicerol (Adhikari, 2009; Adhikari et al.,2007; Rovetto y Antonini, 2011). Debido a la demanda de hidrógeno, a la necesidad de reducir su producción a partir combustibles fósiles y darle un uso alternativo al glicerol (que prácticamente se ha convertido en un desecho industrial), se propone utilizar el glicerol como fuente de producción de H_2.

Entre los procesos de obtención de H_2 a partir de glicerol, se encuentran: reformado con vapor (bajas presiones, T>400 °C), reformado en fase líquida o acuosa (altas presiones, T<300 °C), oxidación parcial o gasificación (con o sin catalizador, T» 1000 °C), reformado autotérmico (oxidación parcial + reformado con vapor, 550 °C<T<850 °C) y reformado con agua supercrítica (P >221 atm, T>374°C) (Rovetto y Antonini, 2011; Barbelli et al., 2009) realizaron una discusión sobre cada uno de estos procesos y condiciones de funcionamiento utilizadas para la producción de hidrógeno. En el Reformado en Fase líquida o Acuosa (RFA); reportado por Dumesic y colaboradores (Cortright, Davda y Dumesic, 2002) en donde producen hidrógeno a partir de alcoholes y azucares; mencionan que la ventaja de este proceso en comparación con los demás, además de ser en fase líquida (a diferencia de los demás procesos que son en fase gaseosa, excepto en el reformado con agua supercrítica), es que el proceso también produce menos cantidad de CO. Los catalizadores, empleados normalmente en el Reformado en Fase Acuosa de Glicerol (RFA-G) para producir hidrógeno, que presentan mejores resultados son a base de metales como Ni y Pt soportados en alúmina (Vaidya y Rodrigues, 2009; Valiente Torres, 2013; Adhikari et al., 2009).

Hasta el momento no se ha encontrado reportado, en la literatura revisada, catalizadores homogéneos empleados para el RFA-G, se propone sintetizarlos ya que al estar en la misma fase que los reactivos puede aprovechar las ventajas que tienen sobre los catalizadores heterogéneos tales como: puede beneficiarse de los efectos del ligando, mejor accesibilidad al catalizador, mejor uniformidad de las especies activas, mejor transferencia de masa, la cantidad del catalizador puede ajustarse al flujo, etc.

Una alternativa de catalizadores homogéneos son los complejos de líquidos iónicos (Carbenos N-heterocíclicos). Los líquidos iónicos se definen generalmente como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100 °C. Estos líquidos están compuestos en su mayoría por un catión voluminoso, de baja simetría con débiles interacciones intermoleculares y bajas densidades de cargas y, un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Los líquidos iónicos empleados como

medios de reacción, en combinación con catalizadores metálicos, han resultado en sistemas catalíticos con altas actividades y selectividades, ofreciendo una promisoria oportunidad para aplicaciones industriales con mínimos impactos sobre el medio ambiente (Chirinos et al., 2012; Gallo et al., 2015).

Metodología

Síntesis y purificación de ligantes tipo líquidos iónicos

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de ^{1}H y ^{13}C) se determinarán en el espectrofotómetro JEOL-Eclipse (300 MHz) empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los valores de los desplazamientos químicos se presentarán en partes por millón (ppm). Se empleará cloroformo o dimetilsulfóxido deuterado como disolventes. También se realizará el análisis de espectrometría FTIR, el producto será analizado en forma de película sobre ventanas de CsI, empleando un espectrofotómetro FTIR ThermoNicolet Avatar 330 en un rango de longitudes de onda de 600 - 4000 cm^{-1}. La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se realizará en un equipo Perkin Elmer modelo DSC-7, con las siguientes condiciones; atmosfera inerte (N_2) 99.99% de pureza, rango de temperatura 50-450 °C y velocidad de calentamiento de 10°C/min para líquidos iónico.

Síntesis de Cloruro 1,3-dietanolimidazolio

En un matraz de 2 bocas se colocó el formaldehido con HCl y agitación a 50 °C después de una hora el matraz se coloca en baño de hielo y se agrega la etanolamina gota a gota, la reacción se deja a temperatura ambiente, pasada una hora de haber agregado la amina se adiciona el glioxal gota a gota, finalmente se incrementa la temperatura a 40 °C y se deja así durante 24h. Se obtuvo un producto homogéneo de color obscuro a el cual se le adicionó acetato de etilo para extraer lo que no haya reaccionado por decantación, se evapora el acetato de etilo restante en rotavapor. El rendimiento fue del 98%.

Síntesis de Cloruro 1,3-diisopropilimidazolio

En un matraz de 2 bocas se colocó el formaldehido con HCl y agitación a 50 °C después de una hora el matraz se coloca en baño de hielo y se agrega la propilamina gota a gota, la reacción se deja a temperatura ambiente, pasada una hora de haber agregado la amina se adiciona el glioxal gota a gota, finalmente se incrementa la temperatura a 40 °C y se deja así durante 24h. Se obtuvo un producto homogéneo de color obscuro a el cual se le adicionó acetato de etilo para extraer lo que no haya reaccionado, luego se evapora el acetato de etilo restante. El rendimiento fue del 95%.

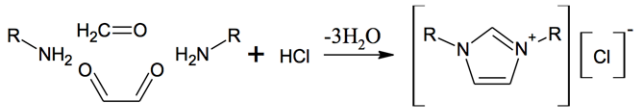


Figura 1. Ruta sintética general para síntesis de líquidos iónicos

Síntesis y purificación de complejos N-carbenos heterocíclicos con metales

La síntesis de complejos de los metales se realizará bajo una atmósfera inerte de nitrógeno seco utilizando técnicas estándar de Schlenk. A un tubo que contiene LI (1 mol) se adiciona una mezcla de $PtCl_4$ (1.0 mmol) en acetonitrilo (10 mL) se calentará a 60°C durante 5 h. El acetonitrilo se remueve calentando en un rotavapor a 70 °C a presión reducida, después de la eliminación del disolvente, quedará un sólido que se lava con éter dietílico (2 x 2 mL) y se seca al vacío. La concentración de platino se determina por comparación de la intensidad de la línea espectral en la muestra frente a la de un estándar.

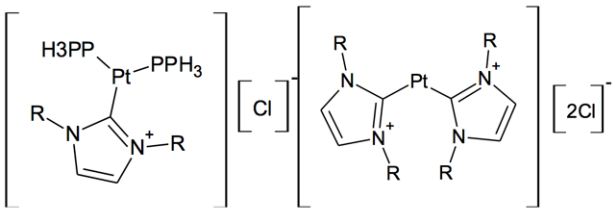


Figura 2. Complejos NHC-Pt, para la reacción catalítica de reformado de glicerol

Reacción catalítica para la obtención de hidrógeno

Todos los reactivos son adicionados a un reactor tipo batch de 250 mL. El catalizador se adicionará a la mezcla molar 1:3 de glicerol y agua, la mezcla se agitará con un agitador magnético luego se calentará a la temperatura de 250 °C por cierto tiempo (optimización de reacción), la reacción se realizará bajo atmósfera de nitrógeno, será monitoreado el tiempo, la presión y temperatura. Concluida y monitoreada la reacción se dejará enfriar a temperatura ambiente. Los reactivos (estándares) y productos se analizarán por cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo marca Agilent equipado con un FID y columna capilar.

Resultados y discusión

Evaluación catalítica de los complejos NHC en reacción de reformado de glicerol

Una reacción sin catalizador a 250 °C con relación molar 1:3 glicerol-agua, una reacción sin catalizador a 250°C con relación molar 1:4 glicerol-agua (blancos). Las reacciones anteriores se repetirán a las mimas condiciones, pero con catalizador (4 diferentes). La presión se fijará en base a la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción, así mismo se optimizara el programa de detección cromatográfica, aunque se partirá de las siguientes bases: temperatura de la columna 300°C, manteniendo una velocidad de calentamiento de 25°C/ min, con flujo de 0.1 mL/min, se utilizara una columna HP-PONA Methyl Siloxano capilar de 50m x 200 µm nominal, manteniendo una rampa de temperatura inicial de 50°C por 1 min, 200°C por 12 min y 300°C por 18 min.

Conclusiones

Se han sintetizado complejos de N- carbeno heterocíclicos con dos metales Níquel y platino y fueron evaluados en la reacción catalítica para la producción de hidrógeno a partir de Glicerol, bajo condiciones de temperaturas relativamente bajas y altas presiones en comparación con otros métodos

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al proyecto 177007 del programa CONACyT-SENER Hidrocarburos. MGZJ agradece al programa de Maestría CONACyT-México por el apoyo.

Referencias

Adhikari S., Fernando S., Steven R., G., Filip To S. R., Mark B., Steele P. H., Haryanto A. (2007). A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy, 32*: 2875 – 2880.

Adhikari S., Sandun D. F., Haryanto A. (2009). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management, 50*: 2600–2604.

Ahmed S., Papadias D. (2010). *Hydrogen from Glycerol: A Feasibility Study.* Washington DC: Argonne National Laboratory.

Barbelli M. L., Buffoni I. N., Pompeo F., Santori G. F., Nichio N. N. (n.d.). *Hidrógeno a partir del Reformado de Glicerina.* Argentina.

Chirinos J., Ibarra D., Morillo A., Zárraga J. (2012). Líquidos iónicos en catálisis: avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas. *Ciencias Exactas, Naturales y de la Salud*(6), 78-101.

Cortright R. D., Davda R. R., Dumesic J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*(418), 964-967 .

Gallo M., Velarde M. V., Alonso D. P. A., Miranda A. D., Dominguez J. M. (2015). DFT study of the energetic and noncovalent interactions between ionic liquids and hydrofluoric acid. *The Journal of physical Chemistry B , 119*(15), 5002–5009.

Laborde M. A., Lombardo E. A., Noronha F. B., Filho J. L., Marcos M. P. (2010). *Potenciaes del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica.* Argentina: CYTED.

Meng Ni Y.C., Leung D., K.H. Leung M., Sumathy K. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 87: 461–472.

Nikolaidis P., Poullikkas A. (2016). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 597–611.

Pio Alvisi P., de Freitas Cunha Lins V. (2008). Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant. *Engineering Failure Analysis, 15*, 1035–1041.

Rovetto L. J., Antonini S. E. (2011). *Utilización de Glicerol para la Generación de Hidrógeno.* Argentina: Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía.

Vaidya P. D., Rodrigues A. E. (2009). Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review. *Chem. Eng. Technol, 32*(10), 1463–1469.

Valiente T A. (2013). *Valorización de glicerina mediante reformado en fase acuosa con catalizadores basados en níquel.* Zaragoza: Universidad de Zaragoza.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Rehidratación de óxidos mixtos Mg(Al)O sintetizados por combustión y su influencia catalítica en la reacción de cianoetilación de alcoholes

Morán Velázquez Adrián, Santana Cruz Alejandra*, Flores Moreno Jorge Luis, Soto Portas María Lídice, Aduna Espinosa Enrique

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: sca@correo.azc.uam.mx

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
2/septiembre/2017

Palabras clave
Óxidos Mixtos, combustión, cianoetilación de alcoholes

Keywords
Mixed oxides, combustion, cyanoethylation of alcohols

RESUMEN

La síntesis de los óxidos mixtos se realizó mediante el método de combustión, en el cual una solución de nitratos con un combustible se hace reaccionar a temperaturas elevadas, en este caso glicina como combustible y nitratos de Mg^{2+} y Al^{3+} con relaciones molares 2 y 3, la reacción ocurre en una mufla a una temperatura de 450°C. El proceso de obtención de hidróxidos dobles laminares (HDL) mediante rehidratación de óxidos mixtos, ocurrió en un reactor de lecho fijo en forma de U. Las técnicas de caracterización utilizadas fueron, difracción de rayos-X, fisisorción de N_2 (área BET), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDX) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Este material en su forma de HDL presenta sitios básicos de Brönsted y ácidos de Lewis, por lo que puede ser evaluada en la reacción de cianoetilación de alcoholes. En cuanto a la reacción de cianoetilación, se presentaron conversiones mayores al 90% a las 2 h, siendo ligeramente mejor el sólido con relación Mg/Al = 2.

ABSTRACT

The synthesis of mixed oxides was made by the combustion method, in which a solution of nitrates with a fuel react at high temperature, around 500 °C, for this work glycine is used as fuel and nitrates of Mg^{2+} and Al^{3+} with molar ratios of 2 and 3. The reaction was made in a muffle at a temperature of 450 °C. The process of obtaining layered double hydroxides (LDH) by rehydration of mixed oxides was made in a fixed bed reactor. The characterization techniques were: X-ray diffraction (XRD), nitrogen absorption (BET surface), scanning electronic microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This material in its form LDH presents basic sites of Brönsted and acid sites of Lewis, whose presence can be evaluated in the cyanoethylation of alcohols reaction. For the cyanoethylation reaction, there were conversion greater than 90% at 2 h, being slightly better with Mg/Al=2 ratio.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares o hidrotalcitas (HDL) pueden ser encontradas en la naturaleza, pero son escasas. Por lo tanto, son usualmente sintetizadas. Dos métodos clásicos son co-precipitación y sol-gel. Sin embargo, muchas variaciones pueden ser encontradas en la literatura (descomposición-recristalización, método de urea y radiación de microondas), estos procedimientos requieren grandes cantidades de agua y consumen tiempo (Dávila et al., 2008).

La primera fórmula exacta de las hidrotalcitas, $[Mg_6\ Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O]$ y otros compuestos isomorfos fueron presentados por el profesor de mineralogía de la universidad de Florencia, E. Manasse, que fue también el primero en reconocer que los iones carbonato son indispensables para este tipo de estructura. La opinión de la época persistente por muchos años afirma que su composición correspondía a la de hidróxidos mixtos (Cavani, Trifirò y Vaccari, 1991).

Su estructura es similar a la de la brucita $Mg(OH)_2$ en el cual el Mg se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo, estos octaedros se arreglan adyacentes unos a otros formando láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+}, se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con las moléculas de agua.

Cuando las hidrotalcitas se someten a un tratamiento térmico, la coordinación de los iones es parcialmente reducida de octaédrica a tetraédrica, la estructura de los HDL se colapsa a temperaturas entre 200 y 400 °C, debido a la descarbonatación y deshidroxilación de las capas en su estructura, se evidencia la deformación por medio en las constantes de red, a temperaturas de entre 350 y 550 °C la estructura se contrae, y a temperaturas entre 550 y 700 °C conduce a la formación de óxidos mixtos con nuevas fases cristalinas (Cherepanova et al., 2015; Lanoş et al., 2008). Cuando estos óxidos mixtos se colocan en una solución conteniendo aniones, CO_3^{2-} por ejemplo, ocurre una transformación de fase y se observa la regeneración de la estructura laminar correspondiente a las hidrotalcitas. Este comportamiento es referido en la literatura como efecto memoria.

Recientemente el método de combustión ha emergido como una importante técnica para la síntesis y procesamiento de cerámicos avanzados, entre ellos óxidos mixtos de Mg y Al. De acuerdo a la naturaleza de los reactantes, elementos o compuestos y la exotermicidad, la síntesis por combustión tiene distintas variantes entre ellas: síntesis por combustión autopropagada a altas temperaturas (Suryanarayana 1999, síntesis por combustión a baja temperatura (Xie et al., 2000), síntesis de solución en combustión, (Patil, Aruna y Mimani, 2002).

La síntesis de óxidos mixtos de Mg y Al para formar una estructura tipo espinela ($MgAl_2O_4$) mediante el método de solución en combustión ha sido reportada, variando el tipo de combustible (Lanoş y Lazau, 2008) o incluso usando mezcla de combustibles (Bai et al., 2011; Robert Ianoş et al. 2008). Cambiar el tipo de combustibles le proporciona características fisicoquímicas diferentes al material.

En literatura se ha reportado la síntesis exitosa de óxidos mixtos por el método de solución en combustión usando sacarosa como combustible. Dado que la entalpía requerida para la formación de enlaces Mg-O es menor a aquella necesitada para la formación de enlaces Al-O, en ausencia de combustible o con deficiencia de él, se generan defectos en la creación de los óxidos mixtos, generando fases de óxido de magnesio, pero con la cantidad adecuada de combustible y debido a que la capacidad calorífica del óxido de magnesio es relativamente baja (47-53 J/ K mol), este material requiere poca energía para incrementar su temperatura, en consecuencia se incrementa la vibración en la red y esto permite la incorporación de átomos de Al, un óxido mixto es el resultado, precursor para la formación de hidrotalcitas por hidratación (Dávila et al., 2008).

En la literatura se puede encontrar que óxidos mixtos de Mg y Al, son transformados con relativa facilidad a su forma de hidrotalcitas por su efecto memoria y su estabilidad estructural (Cherepanova et al., 2015), si la estructura no es regenerada de manera correcta se presenta la forma periclasa típica de los óxidos mixtos de Mg y Al, en las hidrotalcitas frescas, la región interlaminar está ocupada normalmente por aniones como carbonatos e hidróxidos, sin embargo, se ha encontrado mejor actividad catalítica cuando la región interlaminar está ocupada por aniones OH^-, esto se logra rehidratando.

El proceso de rehidratación se puede llevar a cabo por distintos métodos, como reconstrucción en fase líquida o intercambio directo de iones en un HDL ya sintetizada (Miyata, 1983), el método usual consiste en poner un flujo de agua descarbonatada en una corriente de N_2 en diferentes periodos de tiempo.

En la reconstrucción se aíslan los óxidos mixtos de carbonatos en una corriente inerte, normalmente de nitrógeno, y se rehidratan para contener solamente OH^- (Pfeiffer et al.,

2010 with different Mg/Al molar ratios (2.0, 2.5, 3.0, 3.5, and 4.0) este tipo de material se conoce como meixnerita, materiales tipo meixnerita o hidrotalcitas activadas (Campanati et al., 2004).

Este trabajo pretende explorar el método de solución en combustión como una alternativa en la síntesis de materiales tipo meixnerita, un derivado de las hidrotalcitas con mayor potencial básico y su aplicación en la reacción de cianoetilación de alcoholes.

Metodología

Síntesis de óxidos mixtos de Mg y Al

La preparación de los óxidos mixtos se realizó con el método de solución en combustión reportado por Dávila y colaboradores (Dávila et al., 2008). Como precursores se usaron nitrato de aluminio nonahidratado [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] y nitrato de magnesio hexahidratado [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], como combustible se utilizó glicina [$C_2H_5NO_2$] (Bera, Hegde y Patil 2001), la cantidad de combustible deseada se calcula con el método reportado en la literatura (Jain, Adiga y Pai, 1981), de manera general se ocupando un ligero exceso que compensa posibles pérdidas. Una vez obtenida la solución que contiene al combustible y las sales metálicas, se evaporó el exceso de agua hasta que el líquido adquirió un aspecto de gel. Posteriormente el gel se introdujo en una mufla precalentada a 450 °C, la mezcla hizo autoignición al cabo de unos segundos liberando una gran cantidad de gases, su volumen aumentó y se formó un sólido de textura espumosa. Para remover los posibles restos carbonosos se necesitó moler el material y hacer un tratamiento térmico a 450 °C en una mufla durante 12 h que los eliminó.

Obtención de óxidos mixtos rehidratados

La obtención de óxidos mixtos rehidratados se hizo en un reactor de lecho fijo en forma de U equipado de una placa porosa para colocar el sólido en estudio. Durante el proceso de rehidratación, el reactor se introducirá en un horno tubular para mantener al sólido a 80 °C. El agua de rehidratación (X, Y, Z… mL) se introducirá por un extremo del reactor, este flujo lo mantendrá con un porcentaje de humedad relativa y gracias al flujo de nitrógeno ésta es arrastrada en forma de vapor y llevada hacia el sólido.

Técnicas de caracterización

La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD) se llevó a cabo en un difractómetro Philips X'PERT PRO, las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 80 en 2θ. Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. El área superficial se obtuvo por medio de fisisorción de nitrógeno en un equipo BELSTROP-max, (BEL-JAPAN). Para caracterizar la morfología a cada paso, se llevó a cabo el análisis en un microscopio electrónico de barrido (SUPRA 55V (Zeiss)) y en el mismo equipo se realizó la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en la reacción de cianoetilación de alcoholes, la cual permite al mismo tiempo evaluar los sitios básicos de Brönsted y ácidos de Lewis. Las condiciones de reacción fueron similares a las reportadas en la literatura (Valente et al., 2011). Típicamente 20 mL de metanol son agregados a 5.319 mL de acrilonitrilo con 200 mg de catalizador, en agitación constante a 50 °C, idealmente el catalizador debe tener intercalada solamente por moléculas de agua, se toman alícuotas periódicamente y son analizadas por medio de un cromatógrafo de gases.

Resultados y discusión

Análisis estructural

A partir de aquí y en posteriores referencias, la nomenclatura usada para la identificación de los óxidos mixtos recién sintetizados será X-Mg(Al)O, para el material después de tratamiento térmico X-Mg(Al)O-T y para los óxidos mixtos después de ser rehidratados X-Mg(Al)O-RT, donde X representa la relación molar Mg^{2+}/Al^{3+} y T representa el tiempo sometido a la humedad relativa usada en la rehidratación, así para un sólido rehidratado por 120 min y relación molar 2 será 2-Mg(Al)O-R120.

Óxidos mixtos sintetizados

En la Figura **1** se pueden ver un par de ejemplos de los patrones de difracción de los óxidos mixtos sintetizados con relación molar Mg/Al = 3 y 2 (superior e inferior respectivamente), éstos coinciden con los óxidos mixtos de magnesio aluminio Mg(Al)O reportados en la literatura (JCPDS-45-0946), cuyos planos característicos son el 111, 200 y el 220. El patrón de difracción es idéntico al obtenido con la fase periclasa del MgO, esto se debe a la gran dispersión de los átomos de Al dentro de la estructura.

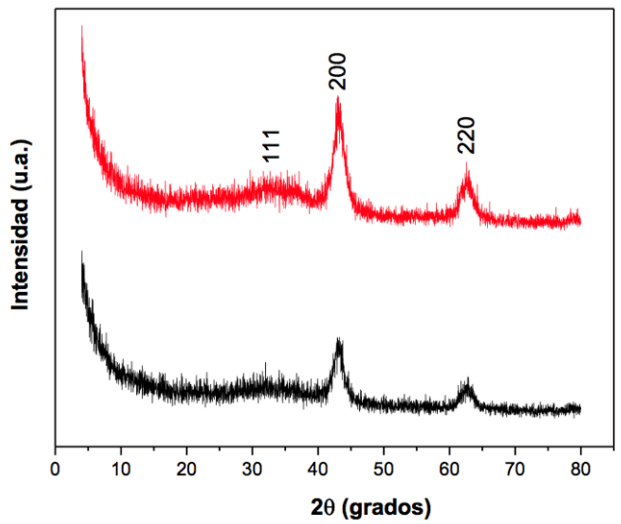


Figura 1. Difractogramas de los sólidos 2-Mg(Al)O y 3-Mg(Al)O antes de tratamiento térmico.

El tamaño promedio de cristal es obtenido usando la ecuación de Scherrer, para conocer este tamaño de partícula en los óxidos mixtos solamente es necesario usar el pico de difracción obtenido en el plano 200, este tamaño es mayor al obtenido en la literatura por co-precipitación (Pavel et al., 2008). El tamaño de partícula es nanométrico, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaño de partícula de los óxidos mixtos determinados con la ecuación de Scherrer en el plano 200.

Relación molar Mg/Al	D (nm)
3	4.5
2	5.1

Óxidos mixtos rehidratados

La rehidratación de óxidos mixtos conduce de manera espontánea a un compuesto tipo HDL, mediante difracción de rayos-X es posible comprobar este cambio de estructura, el difractograma obtenido (Figura 2) contiene los picos característicos de esta estructura.

Con el método de rehidratación se obtuvo un porcentaje de humedad relativa de alrededor de 52% para todos los casos.

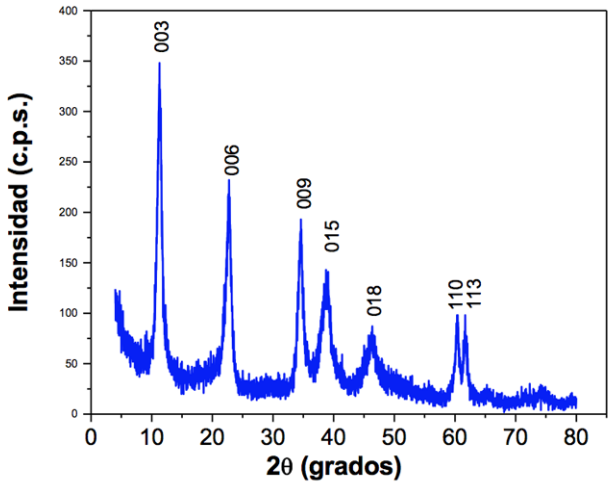


Figura 2. Difractograma de los óxidos mixtos 3-Mg(Al)O-R luego de rehidratación.

Análisis de grupos funcionales por espectroscopia de infrarrojo

El análisis se hizo antes y después de la rehidratación y se presentan en la figura 3 para el sólido con relación molar 3 y en la figura 4 para sólidos con relación molar de 2. Los grupos funcionales y la ubicación en un espectro de infrarrojo, perteneciente a este tipo de compuestos son (Tabla 2):

Tabla 2. Grupos funcionales presentes en compuestos tipo HDL.

Grupo funcional	Ubicación de la banda (cm^{-1})
Estiramiento de los grupos OH^-	3460
Estiramiento de los grupos CO_3^{2-}	1360
Torsión de grupos OH^-	1646
Grupos M-O donde M = Mg o Al	800-400

En la literatura se pueden encontrar ejemplos de HDL calcinadas, que conducen a la formación de óxidos mixtos (Kirm et al. 2004) que tienen bandas de vibración en el rango perteneciente a OH^-, en la figura 3 el óxido 3-MgAl-T (inferior), muestra solamente las bandas pertenecientes a este tipo de compuesto, es decir, no existen bandas pertenecientes a la glicina utilizada como combustible, la remoción de restos carbonosos fue efectiva. Posterior a la rehidratación (superior) existe una disminución en la banda de estiramiento de grupos CO_3^{2-} (1360), se puede asumir un desplazamiento de este tipo de iones debido a la rehidratación y posterior inserción de grupos OH dentro de la estructura.

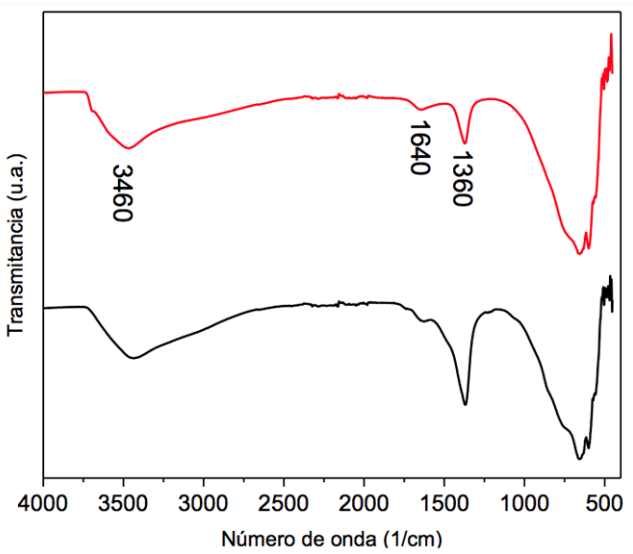


Figura 3. Espectro de infrarrojo del sólido 3-MgAl-T y 3-MgAl-R52

En el espectro del sólido con relación molar 2, Figura **4**, aparecen una vez más los grupos funcionales pertenecientes a este tipo de compuestos, en el sólido originalmente sintetizado (parte superior), posterior a la rehidratación hay incrementos en las bandas pertenecientes al estiramiento de grupos OH y CO_3^{2-}, aunque son menos importantes en comparación con los sólidos rehidratados, el agua de rehidratación podría contener aniones CO_3^{2-}, o bien durante la manipulación del material, debido a la afinidad de los HDL con este tipo de iones la contaminación puede suceder.

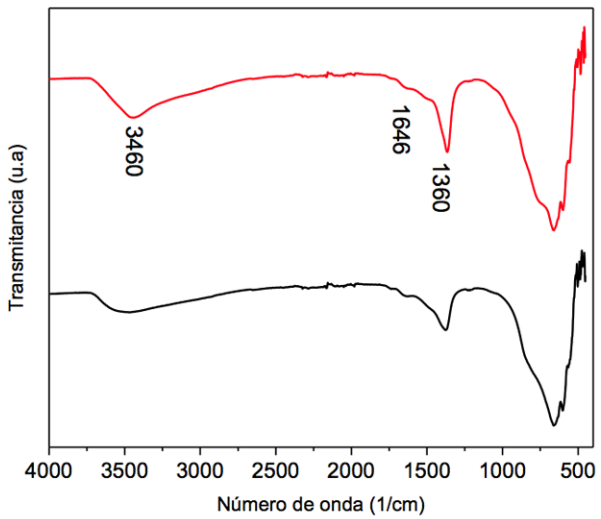


Figura 4. Espectro de infrarrojo del sólido 2-MgAl-T y 2-MgAl-R con 2.7 mL.

Fisisorción de N_2 (área BET)

Los resultados de fisisorción de N_2 para ambos Mg(Al) O-T, arrojaron un gráfico presentado en la Figura 5, dicho grafico muestran una isoterma del tipo IV y lazo de histéresis del tipo H3 de acuerdo a la IUPAC, que corresponde a aglomerados de poros de placa paralela, ambos resultan ser mesoporosos, siendo el sólido con relación molar de 2 el que tiene mayor área y menor tamaño de poro, una relación razonable existe en los resultados cristalográficos y los resultados de fisisorción pues la reducción de tamaño de poros puede relacionarse con la disminución de los parámetros cristalograficos y por tanto, mayor área superficial, los resultados de fisisorción se resumen en la Tabla 3. Resumen de resultados fisisorción de N_2 Tabla 3.

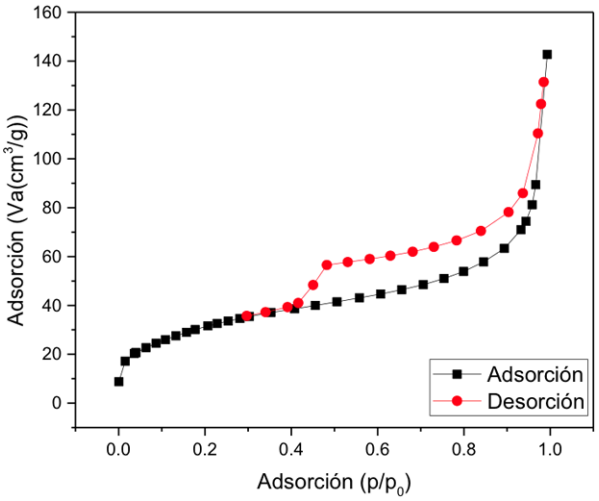


Figura 5. Grafico fisisorción de N_2 para óxidos mixtos.

Debido al cambio de estructura no se puede esperar una relación directa entre las propiedades del óxido y el HDL, ambos sólidos rehidratados tienen un área superficial similar, sin embargo, el sólido con relación molar de 3 tiene un tamaño de poro considerablemente mayor, llegando a ser macroporoso, un mejor ordenamiento a nivel atómico puede generar áreas superficiales relativamente altas, aun cuando sus poros son de mucho mayor tamaño que el de relación molar de 2, ambos tienen áreas superficiales similares, siendo ligeramente mayor el de relación molar de 2, que se refleja en sus propiedades catalíticas (Figura 6).

Los sólidos vuelven a presentar lazos de histéresis H3 de geometría característica de estructuras con poca curvatura en sus poros (Sing y Williams 2004).

Tabla 3. Resumen de resultados fisisorción de N_2.

Relación Mg^{2+}/Al^{3+}	2	3
	Óxidos mixtos	
a_s, BET (m^2/g)	115.45	70.165
Diámetro de poro promedio (nm)	7.2998	15.548
	HDL	
a_s, BET (m^2/g)	48.86	40.86
Diámetro de poro promedio (nm)	19.63	56.17

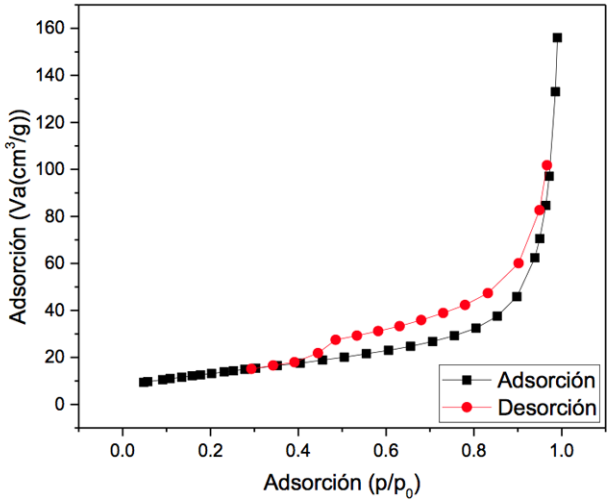


Figura 6. Gráfico de fisisorción de N2 para sólidos rehidratados.

Microscopía electrónica de barrido

La morfología observada en los óxidos mixtos, es claramente diferente, creando una superficie altamente porosa en los óxidos mixtos preparados por combustión, cuando los reactivos son mezclados moléculas de glicina están uniformemente distribuidas en la solución, en el paso de reacción, esta glicina hace combustión generando gases, éstos forman poros dentro de la estructura, bajo la misma magnificación su estructura es similar, formando aglomerados que asemejan agujas, con una clara diferencia en la porosidad del preparado por combustión (Figura 7).

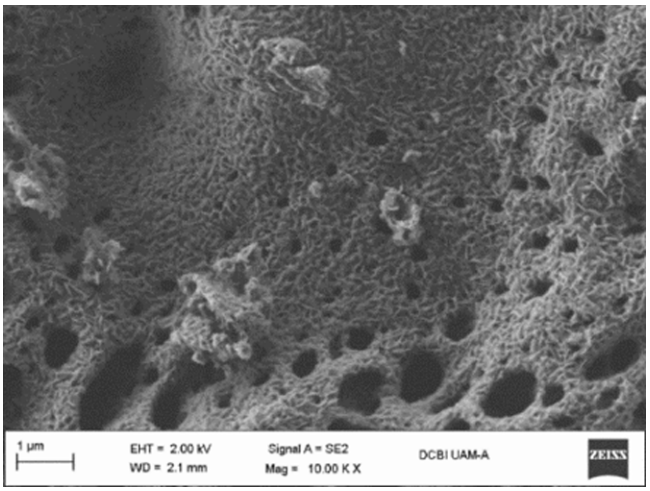


Figura 7. Óxido mixto 3-Mg(Al)O sintetizado por combustión.

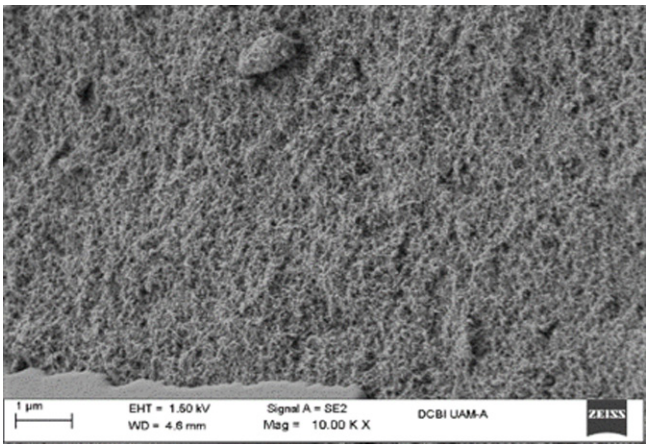


Figura 8. Óxido mixto 3-Mg(Al)O generado en la calcinación de un HDL preparado por coprecipitación.

En sólidos usados como catalizadores es importante obtener un área superficial grande, esto se logra disminuyendo el tamaño de partícula catalítica, sin embargo, también es importante tener una buena difusión dentro de la molécula, esto se logra obteniendo un sólido con tamaño de cristal nanométrico y poco poroso, debido a que la porosidad puede dificultar la difusión de los reactivos dentro de la superficie.

El análisis elemental EDX revela de manera general los compuestos presentes en los sólidos estudiados Mg, Al, C, O, pero no H. El análisis FTIR ha revelado anteriormente la presencia de una estructura tipo HDL, con carbonatos intercalados dentro de la estructura, es por ello que se toma como composición teórica la fórmula de los HDL.

Para una relación molar Mg/Al de 3, la fórmula teórica es $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_{3*}4H_2O$, (Tabla 4) y para una relación molar de 2, la fórmula experimental $Mg_{0.675}Al_{0.324}(OH)_2(CO_3)_{0.162}{\cdot}0.77H_2O$, (Tabla 5) fue obtenida en la literatura (Pfeiffer et al., 2010) with different Mg/Al molar ratios (2.0, 2.5, 3.0, 3.5, and 4.0, de esta manera es posible obtener las composiciones teóricas esperadas y compararlas con las obtenidas experimentalmente por medio de EDX.

Tabla 4. Tabla comparativa %peso de HDL vs %peso óxido mixto rehidratada relación molar de 3.

Elemento	Masa del elemento en HDL	%Peso sin H	De EDX (%Peso)
Mg	145.83	25.15	25.80
Al	53.96	9.31	16.99
O	367.99	63.47	54.86
C	12.01	2.07	2.35

Tabla 5. Tabla comparativa %peso de HDL vs %peso óxido mixto rehidratada relación molar de 2.

Elemento	Masa del elemento en HDL	%Peso sin H	De EDX (%Peso)
Mg	16.41	22.17	18.76
Al	8.74	11.81	11.41
O	46.91	63.39	54.95
C	1.95	2.63	8.16

A pesar de que las composiciones son locales, se puede ver una similitud en las composiciones, en el caso del aluminio para la relación molar de 3, el porciento peso es significativamente mayor, esto puede ser explicado gracias a la conformación de las HDL, en el proceso de formación una lámina tipo brucita comienza a vibrar debido a la adición de energía, esta vibración permite la inserción de un átomo de aluminio dentro de la estructura, de esta manera el área analizada pudo corresponder a una zona rica en aluminio, sin embargo, el análisis EDX del mismo sólido en su forma de óxido mixto arroja una proporción molar Mg/Al = 3.64, por su parte para el sólido con relación molar de dos, en el análisis EDX arroja una relación molar Mg/Al = 2.47. El carbono C también es proporcionalmente mayor en ambas muestras, debido a que el análisis se hizo sobre un soporte de carbono.

Efecto del agua de rehidratación sobre óxidos mixtos con relación molar Mg/Al = 3

En relación a la cantidad de agua de hidratación, la figura 9 muestra cuatro difractogramas en orden descendente de sólidos sintetizados con relación molar Mg/Al = 3, tiempo de rehidratación, de abajo a arriba en minutos, 87, 116, 144 y 160, el difractograma 1, tiene presencia mayoritariamente de una difracción tipo óxidos mixtos, mientras que en el 2 comienza a presentar picos característicos una estructura HDL, el siguiente difractograma presenta la mejor estructura, con picos intensos y bien definidos, llegando a cierto punto la estructura comienza a corromperse, como puede verse en el último difractograma, es decir, la cantidad de agua de rehidratación tiene un efecto claro en la estructura del sólido rehidratado, tiempos pequeños de rehidratación no tienen un efecto reconocible y su estructura general sigue siendo de óxidos mixtos, pero se incrementa la cantidad el tiempo paulatinamente la intensidad de los picos aumenta, es decir el agua de rehidratación tiene un doble efecto, el primero consiste en la transformación de la estructura tipo periclasa y el segundo la reformación a una tipo HDL.

En relación a la estructura laminar se puede inferir que el reacomodo de los átomos forma las láminas con carga parcialmente positiva, que permite la retención de aniones, cuando ambas cargas son balanceadas se obtiene un sólido con alta cristalinidad, los difractogramas 3 y 4 escalados a la misma dimensión son prácticamente iguales.

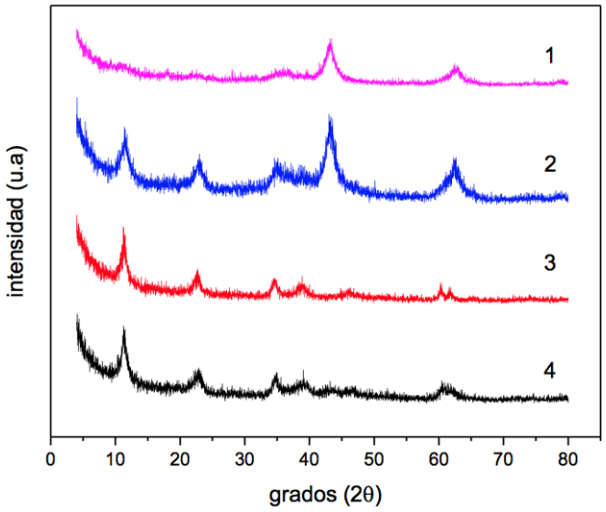


Figura 9. Difractogramas 3-Mg(Al)O-R, tiempo de rehidratación, de abajo hacia arriba en minutos, 87, 116, 144 y 160.

La tabla 6, se muestra el porcentaje de conversión obtenido en la reacción de cianoetilación de metanol con distintos tiempos de rehidratación, para observar la tendencia de la conversión con respecto al tiempo de rehidratación, la estructura determina las propiedades, es claro que una cristalinidad mejor tiene mejores resultados dentro de la reacción, si bien este no fue el objetivo del trabajo.

Tabla 6. Conversiones sólidos obtenidos por combustión.

Número	Tiempo de rehidratación (min)	Conversión
1	87	4.5
2	116	0.9
3	144	98.8
4	160	58.6

Tabla 7. Conversiones sólidos obtenidos por combustión.

Número	Tiempo de rehidratación (min)	Conversión
5	116	0
6	145	14
7	174	99.54
8	188	86.29

Efecto del agua de rehidratación sobre óxidos mixtos con relación molar Mg/Al = 2

En cuanto a relación molar de Mg/Al = 2 mostrados en la figura 10, con tiempo de rehidratación, de abajo hacia arriba en minutos, 116, 145, 174 y 188 el grado de rehidratación tiene repercusión en la cristalinidad. Un hecho importante aparece, aunque la intensidad varia, todos poseen picos de difracción bien definidos, la formación de un compuesto HDL no es garantía de obtener buenas conversiones (Tabla 7).

Se debe recordar la función para la que fue creado el catalizador, promover la reacción proporcionando sitios básicos de Brönsted y ácidos de Lewis, la primera es proporcionada por los OH dentro de la unidad octaédrica tipo brucita y la acides es proporcionada por la presencia de átomos trivalentes en las láminas, el grupo funcional OH, es intercalado en el catalizador por medio de la rehidratación, que incrementa la cantidad de sitos activos, de esta manera, el mejor equilibrio entre estas dos funciones puede generarse aun cuando la cristalinidad no sea estrictamente la mejor, dicho de otra manera, la reacción alcanzará mejores resultados cuando el equilibrio de sus propiedades ácidas y básicas sea el adecuado.

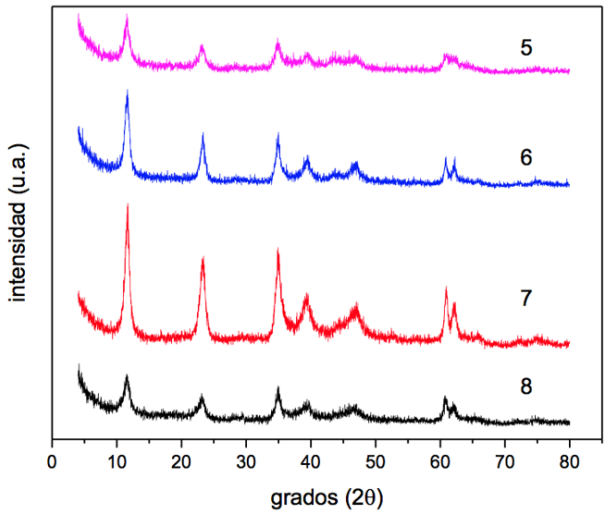


Figura 10. Difractogramas 2-Mg(Al)O-R, tiempo de rehidratación, de arriba hacia abajo en minutos, 116, 145, 174 y 188.

Observando el avance de reacción a través del tiempo (Figura 11), es posible percibir que la relación molar de 2 tiene mejores resultados, ambos sólidos alcanzan una conversión de más del 95% a los 120 min.

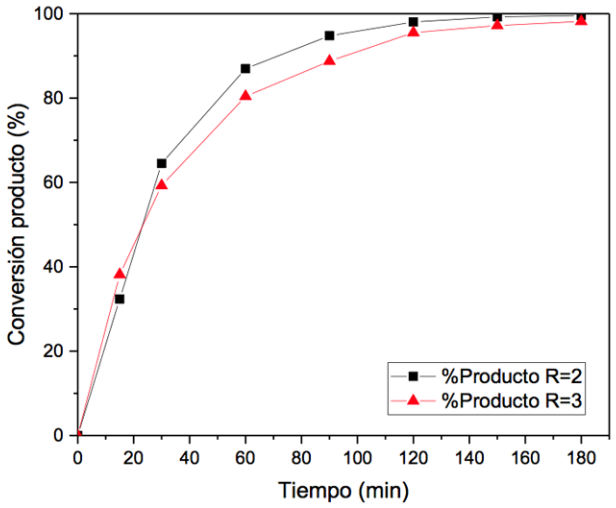


Figura 11. Porcentaje de conversión, sólidos 2-Mg(Al)O-R2.7 y Mg(Al)O-R2.25.

Confrontando los difractogramas obtenidos, se puede advertir que la relación molar de 2 obtiene mejores cristalinidades, sin embargo, esto no es reflejo de mejores conversiones, un cambio de apenas 0.45 mL provoca un cambio importante en la conversión, no así en su estructura, la misma idea prevalece, la reacción tendrá mejores conversiones cuando haya un buen equilibrio entra aniones y la carga positiva en las láminas, responsables de la actividad catalítica del material.

Las velocidades de reacción fueron determinadas para ambos sólidos con las mejores conversiones, se muestra la comparación con sólidos preparados por coprecipitación en la misma reacción (Tabla 8).

Tabla 8. Comparación conversiones obtenidas con sólidos preparados por combustión y coprecipitación con mismas relaciones molares.

		Velocidad de reacción x 10^3 (mol/g cat min)	
Relación molar Mg/Al	Tiempo de rehidratación (min)	Combustión	Coprecipitación
2	174	6.01	13
3	144	5.52	24

Conclusiones

El método de combustión es un método rápido para la obtención de óxidos mixtos Mg(Al)O nanométricos con relaciones molares Mg^{2+}/Al^{3+} = 2 y 3. Dichos óxidos mixtos son mesoporosos para ambas relaciones molares.

Mediante rehidratación de los Mg(Al)O se obtuvieron sólidos nanométricos tipo HDL resultando en sólidos mesoporosos para la relación molar de 2 y macroporosos para la relación molar de 3.

Se alcanzan conversiones mayores al 90% a las 2 h en la reacción de cianoetilación, con velocidades de reacción menores a las preparadas por coprecipitación.

Agradecimientos

Al equipo de trabajo del laboratorio del área de química de materiales (edificio W).

Referencias

Bai, Jiahai, Juncheng Liu, Chengfeng Li, Guochang Li, Qingyang Du. (2011). "Mixture of Fuels Approach for Solution Combustion Synthesis of Nanoscale MgAl2O4 Powders." Elsevier 22: 72–76.

Bera, Parthasarathi, M S Hegde, and K C Patil. (2001). "Combustion Synthesized Ce1-xPtxO_2-D a Novel Room Temperature H_2–O_2 Recombination Catalyst." Current Science 80 (12): 1576–78.

Campanati M. S., Franceschini O., Piccolo A., Vaccari A., Zicmanis. (2004). "Catalytic Condensation of Aromatic Aldehydes with Acetone on Activated Mg-Al Mixed Oxides." Catalysis Communications 5 (3): 145–150.

Cavani F., Trifirò A., F. Vaccari. (1991). "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications." Catalysis Today 11 (2) (December): 173–301.

Cherepanova S. V., Natalya N. Leont'Eva, A. B., Arbuzov V. A., Drozdov O. B., Belskaya., Antonicheva N. V. (2015). "Structure of Oxides Prepared by Decomposition of Layered Double Mg-Al and Ni-Al Hydroxides." *Journal of Solid State Chemistry*.

Dávila V., Lima E., Bulbulian S., Bosch P. (2008). "Mixed Mg(Al)O Oxides Synthesized by the Combustion Method and Their Recrystallization to Hydrotalcites." *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (3): 240–246.

Cavani F., Trifirb F., Vaccari A., Dipartimento. (2008). "Hydrotalcite-Type Anlonlc Clays: Preparation, *Properties And Applications*."

Ianoş R, Lazău I. (2008). "Application of New Organic Fuels in the Direct $MgAl_2O_4$ Combustion Synthesis." European *Journal of Inorganic Chemistry*: 931–938.

Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. (2008). "Solution Combustion Synthesis of $MgAl_2O_4$ Using Fuel Mixtures." *Materials Research*

Jain S. R., Adiga K. C, Pai Verneker. V. R. (1981). "A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures." *Combustion and Flame* 40 (C): 71–79.

Kashinath P. C., Aruna, S. T., Mimani T. (2002). "Combustion Synthesis: An Update." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (6): 507–512.

Kirm I., Medina F., Rodríguez X., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J. (2004). "Epoxidation of Styrene with Hydrogen Peroxide Using Hydrotalcites as Heterogeneous Catalysts." *Applied Catalysis* A: General 272 (1-2): 175–185.

Miyata S. (1983). "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds." *Clays and Clay Minerals* 31 (4): 305–311.

Pavel O. D., Birjega R., Che M., Costentin G., Angelescu E., Serban S. (2008). "The Activity of Mg/Al Reconstructed Hydrotalcites by 'Memory Effect' in the Cyanoethylation Reaction." *Catalysis Communications* 9 (10): 1974–1978.

Pfeiffer, Heriberto, Martínez D. L., Lima E., Flores J., Vera M. A., Valente J. S. (2010). "Influence of Mg/Al Ratio on the Thermokinetic Rehydration of Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides." *Journal of Physical Chemistry C*.

Sing K. S. W., Williams R. T. (2004). "Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous

Materials." *Adsorption Science and Technology* 22 (December 2015): 773–782.

Suryanarayana C. (1999). Non-Equilibrium Processing of Materials. *Pergamon Materials Series*. Elsevier Science.

Valente J. S., Pfeiffer H., Lima E., Prince J., Flores J. (2011). "Cyanoethylation of Alcohols by Activated Mg-Al Layered Double.

Xie K., Zhan P., Yan W., Jin L., Zhan W. (2000). "Size-Controllable Gly-Nitrate Low Temperature Combustion Synthesis of Nanocristaline LaxSr1-xMnO_3.".

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis del derivado de Teofilina-Triazol-Galactosa (TTG) utilizando un catalizador heterogéneo óxido mixto Cu/Al

Sánchez Dolores Miguel Ángel, Bautista Hernández Claudia Isbeth*

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, CP 02200, México.

*Autor para correspondencia: cla_isb_6@hotmail.com

Recibido:
20/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
Óxido mixto CuAl, Teofilina-Triazol-Galactosa, química "click"

Keywords
Mixed oxide Cu/Al, Theophylline-Triazol-Galactose, chemistry "click"

RESUMEN

El compuesto Teofilina-Triazol-Galactosa (TTG) es un nuevo derivado molecular que posee 3 núcleos orgánicos con gran actividad farmacológica. En este trabajo se reporta la síntesis del compuesto TTG, por medio de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar azida-alquino tipo "click", usando el óxido mixto Cu/Al como catalizador heterogéneo. El nuevo compuesto TTG, el cual se caracterizó mediante infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN), es una molécula con potencial actividad bilógica.

ABSTRACT

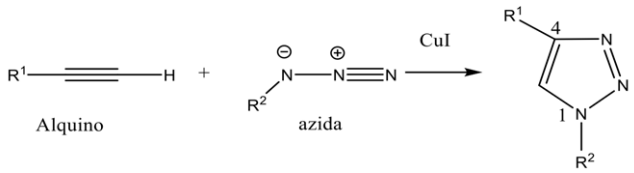
The compound Theophylline-Triazol-Galactose (TTG) is a new derivative that has 3 organic nuclei with great pharmacological activity. This work reports the synthesis of the compound TTG in a "click" type 1,3-dipolar azide-alkyne cycloaddition reaction, using the mixed oxide Cu/Al as heterogeneous catalyst. The new compound TTG, which was characterized by infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR), is a molecule with a potential biological activity.

Introducción

La teofilina pertenece a la familia de los alcaloides purínicos (cafeína, teobromina, etc.) (Melnik et al., 2014) que poseen propiedades farmacológicas de gran importancia, en particular la teofilina posee un efecto broncodilator y es utilizado como agente terapéutico para enfermedades respiratorias como el asma o la enfermedad obstructiva crónica COPD (Adharvana et al., 2016).

Los 1,2,3-triazoles son compuestos heterocíclicos con 3 átomos de nitrógenos en un anillo de 5 miembros. Estos compuestos poseen una alta actividad biológica y se encuentran presentes tanto en productos naturales como sintéticos (Tomé, 1994). Existen una gran cantidad de derivados de triazol con diversos usos en la síntesis química, medicina, agroquímica, y en aplicaciones industriales como foto-estabilizadores de polímeros, agentes blanqueadores fluorescentes, anticancerígenos, inhibidores de la corrosión, etc. (Stanovnik et al., 2002).

(Sharpless et. al., 2002; Meldal et. al., 2002) fueron los pioneros al desarrollar una técnica que permite obtener el 1,4-disustituido 1,2,3-triazol de forma selectiva mediante el uso de catalizadores de Cu(I) en la reacción de cicloadición azida-alquino (**Esquema 1**). Esta reacción es altamente conocida como CuAAC por sus siglas en inglés (Cu(I)-catalyzed alkyne–azide cycloaddition).



Esquema 1. Representación de la reacción CuAAC.

Los carbohidratos son biomoléculas polifuncionales que pertenecen a una clase natural de compuestos químicos que juegan roles muy importantes en procesos bioquímicos. En particular la D-galactosa es un monosacárido vital en funciones biológicas del humano.

Es posible construir derivados de 1,2,3-triazoles de alto peso molecular, de forma rápida y eficiente, mediante la formación de enlaces carbono-heteroátomo, incluyendo núcleos de biomoléculas como los carbohidratos, en su forma de triazoles (Wang et al., 2015).

También se encuentra descrito la síntesis de compuestos teofilina-triazol-nucleósido con propiedades anticáncer y antimicrobiana (Adharvana et al., 2016).

Los óxidos mixtos corresponden a una fase de los hidróxidos dobles laminares (LDH), materiales tipo hidrotalcita (HT), una clase de arcilla aniónica que contiene iones intercambiables (Cavani et al., 1991). Estos materiales han sido estudiados ampliamente por sus propiedades y utilizados en diversas áreas como la catálisis heterogénea, remoción de contaminantes, etc. (Teik-Thye et al., 2008). Al calcinar el material seco de los LDHs a una temperatura que va de 500 a 600 °C se induce la formación de los óxidos mixtos, cuya estructura compactada consiste en pequeños cristales con una gran área superficial y estabilidad térmica. Recientemente hemos sintetizado, caracterizado y utilizado el óxido mixto Cu/Al, como catalizador en reacciones de cicloadición 1,3, en sistemas etanol-agua (Negrón et al., 2016).

La síntesis de nuevos compuestos conformados por dos o más moléculas biológicamente activas reciben una importante atención por los químicos sintéticos debido a su potencial actividad como fármacos. Con el objetivo de contribuir en la generación de un nuevo compuesto con tres núcleos con una alta actividad bilógica, en este trabajo se sintetizó el compuesto Teofilina-Triazol-Galactosa (TTG).

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 y 100 MHz, respectivamente, empleando $CDCl_3$ como disolvente. La difracción de rayos X se obtuvieron empleando el instrumento Philips X'Pert con radiación Cu-Kα (45kV, 40 mA). Las imágenes SEM-EDS y los espectros de emisión se obtuvieron utilizando un microscopio Zeiss SUPRA 55 VP.

Síntesis del catalizador heterogéneo óxido mixto Cu/Al

El precursor del óxido mixto es el LDH, el cual se obtuvo por el método de coprecipitación (Lwin et al, 2001). La primera solución consiste en 166 ml de agua en el que se disolvieron 10.83g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ y 5.80g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, la segunda con 150 ml de agua desionizada y 7.95 g (0.5 M) de Na_2CO_3, ambas soluciones se adicionaron de forma simultánea en un recipiente con agitación vigorosa a 40 °C por 15 minutos, el precipitado resultante se filtra y se lava con agua desionizada hasta obtener un pH<9 y eliminar excesos de iones Na^+ y iones

NO_3^-, se seca a 90 °C durante 12 horas, obteniéndose un polvo fino de color azul que corresponde al LDH Cu/Al.

Para obtener el óxido mixto Cu/Al se aplica un tratamiento térmico al LDH Cu/Al en una mufla tubular bajo las siguientes condiciones de operación: una rampa de temperatura de 2 °C/min hasta 540 °C y con flujo de nitrógeno durante 6 horas, obteniéndose así el óxido mixto Cu/Al como un sólido café oscuro.

Síntesis del derivado propargilado

1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purin-2,6-diona

En un matraz de bola de 100 ml, 2 g (11.1 mmoles) de teofilina y 1.9 g (13.7 mmoles) de K_2CO_3 se disolvieron en 30 mL de DMF. La mezcla de reacción se agito por 20 min y posteriormente se agregó 1.68 mL (22 mmoles) de bromuro de propargilo y la mezcla se agitó por 2 horas más. El crudo de reacción se diluyó con 20 mL de agua fría y se filtró a vacío realizando lavados con éter de petróleo, al precipitado formado, el cual se recristalizó con cloroformo y éter de petróleo.

Síntesis del precursor de la azida orgánica

2,3,4,6-tetra-O-acetil-α-D-galactopiranosil bromuro

En un matraz bola de 100 mL, 2.5 g (13.88 mmol) de D-galactosa se disolvió en 12.5 mL de anhídrido acético y se adicionó 2.5 mL de HBr-HOAc. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 5 h. Posteriormente se adicionó 12.5 mL más de HBr-HOAc y la mezcla se agitó por 6 h más. Terminado el tiempo de reacción se adicionó 50 mL de CH_2Cl_2 a la mezcla y ésta se vertió en agua fría. La fase orgánica se separó y la fase acuosa fue extraída con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas se juntaron y la fase orgánica resultante se lavó con solución saturada de $NaHCO_3$ (3 x 15 mL) y NaCl (1 x 15 mL), se secó sobre Na_2SO_4 anhidro y se filtró. El disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (70:30 v/v) y el producto se recristalizó con THF/Hexano.

Síntesis de la azida orgánica

2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D–galactopiranosil azida

En un matraz bola de 50 mL, 2g (4.86 mmol) de la galactosa bromada se disolvió en 10 mL de DMF y se adicionó 0.95 g (14.59 mmol) de NaN_3. La mezcla de reacción se agitó a 70 °C bajo atmósfera de N_2 durante la una noche (16h). Una vez completada la reacción se adicionó solución saturada de NH_4Cl (15 mL) y se extrajo con AcOEt (3 x 15 mL). La fase orgánica se lavó con solución saturada de NH_4Cl (2 x 15 mL), NaCl (1 x 15 mL), se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (75:25 v/v) y el producto se recristalizó con éter de petróleo/ CH_2Cl_2.

Síntesis de la Teofilina-Triazol-Galactosa

En condiciones térmicas clásicas

En un matraz de bola de 100 mL, 220 mg (1 mmol) de la teofilina propargilada**,** 447.6 mg (1.2 equivalentes) del azida galactosa, 45 mg del óxido mixto Cu/Al y 45 mg de ascorbato de sodio se disolvieron en 10 mL de una solución de EtOH/H_2O (4:1 v/v). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 2 horas. Una vez completada la reacción se adicionó una solución saturada de NaCl (15 mL) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). La fase orgánica se lavó con solución saturada de NaCl (2 x 15 mL), se secó sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna eluyendo con AcOEt/etanol (97:3 v/v) y el producto se recristalizó con éter de petróleo/ CH_2Cl_2.

Asistido por reactor de microondas

En un tubo para microondas, 55 mg (0.25 mmoles) de la teofilina propargilada, 112 mg (1.2 equivalentes) de azida galactosa, 40 mg (0.20 mmoles) de ascorbato de sodio y 40 mg del óxido mixto Cu/Al se disolvieron en 3 mL de una mezcla EtOH/H_2O (4:1), la mezcla de reacción se hace reaccionar en un reactor de microondas a 70 °C, 30 Watts de potencia y máxima agitación por 30 minutos. El crudo de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 y se lavó con solución saturada de NaCl, se eliminaron residuos acuosos con Na_2SO_4 anhidro, el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna eluyendo con AcOEt/etanol (97:3 v/v) y el producto se recristalizó con éter de petróleo/ CH_2Cl_2.

Resultados y discusión

Caracterización del óxido mixto Cu/Al

Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos (Figura 1), muestran los patrones de difracción característicos de la fase malaquita de los Hidróxidos dobles laminares Cu/Al, y de la fase tenorita característico de los óxidos mixtos Cu/Al.

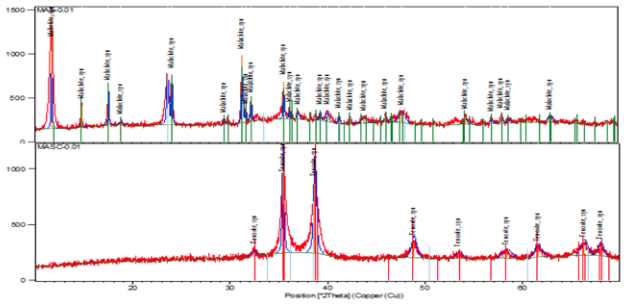


Figura 1. Difractogramas LDH Cu/Al (arriba), fase de óxido mixto Cu/Al (abajo).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se observa en la figura 2 la micrografía del material LDH Cu/Al donde se identifica la morfología y estructura laminar característica de los hidróxidos dobles laminares (LDH). Por otro lado, en la figura 3 se observa la imagen del material en su fase como óxido mixto, estructura compactada del LDH.

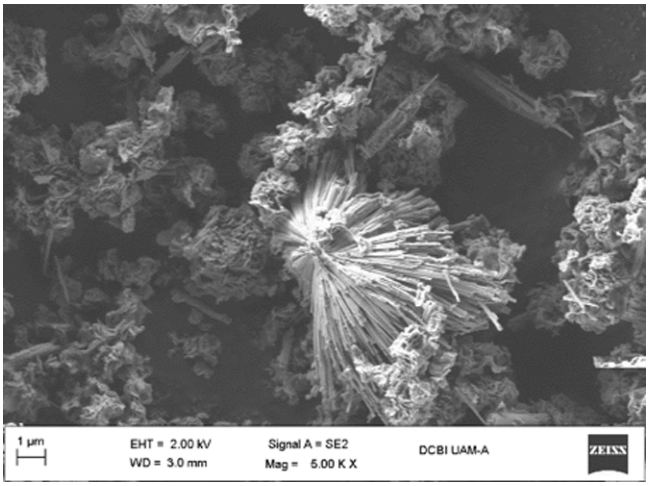


Figura 2. Micrografía del LDH Cu/Al.

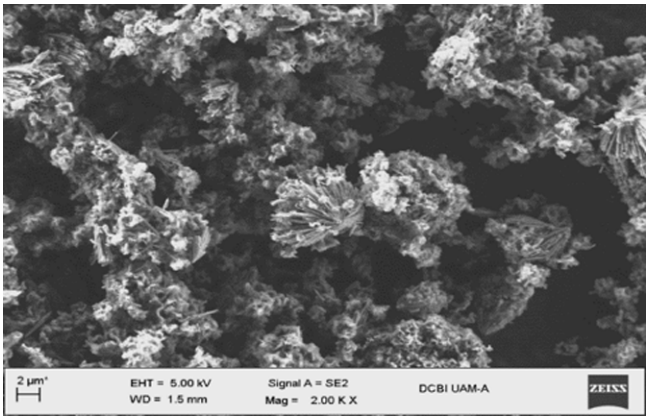
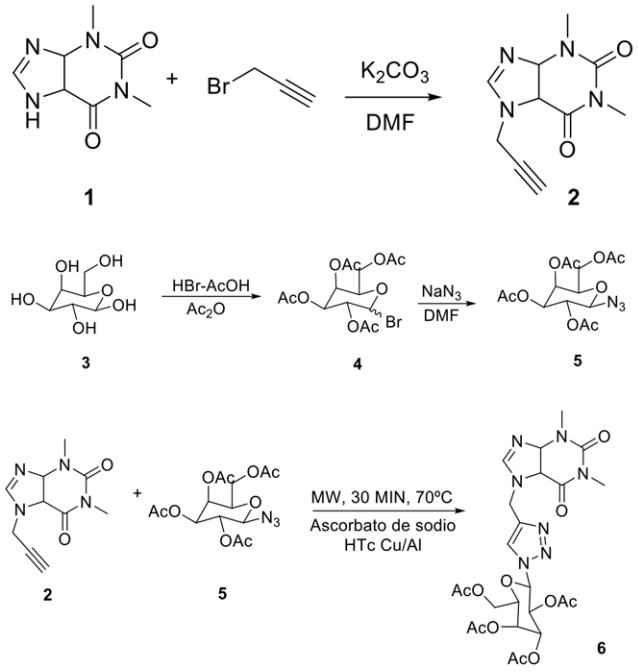


Figura 3. Micrografía del Óxido Mixto Cu/Al.

Síntesis y caracterización del compuesto Teofilina-Triazol-Galactosa

Con la finalidad de comprobar la capacidad catalitica del óxido mixto Cu/Al en la reacción CuAAC se sintetizaron los correspondientes precursores derivados de azida y alquino. Por una parte se hizo reaccionar la teofilina **1** con K_2CO_3 y bromuro de propargilo para obtener el alquino terminal **2** (derivado propargilado) con un rendimiento del 83%. Por otro lado la D-galactosa **3** se hizo reaccionar con anhídrido acético y HBr-HOAc para dar lugar al precursor bromado **4** (80%), el cual se hizo reaccionar con NaN_3 en DMF para obtener la azida de la galactosa **5** con un 70% de rendimiento**.** Una vez obtenidos el derivado propargilado y la azida orgánica se hicieron reaccionar en la reacción CuAAC usando el óxido mixto Cu/Al como catalizador, en condiciones térmicas clásicas y asistido por reactor de microondas obteniéndose el producto TTG (**6**) con un excelente rendimiento de 85%.



Esquema 2. Proceso para la obtención del TTG.

1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purin-2,6-diona (2)

Sólido blanco, p.f. = 215 °C, 83%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, *J* en Hz): δ 2.62 (1H, t, *J* = 2.59, H12), 3.42 (s, 3H, N1-CH_3), 3.61 (s, 3H, N3-CH_3), 5.18 (d, 2H, *J* = 2.47, H10), 7.85 (s, 1H, H8). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 155.22, 151.62, 148.91, 140.46, 106.72, 76.14, 75.42, 36.48, 29.84, 28.01. IR ṽ= cm^{-1} 3244, 3112, 2948, 2126, 1703, 1605.

2,3,4,6-tetra-O-acetyl-α-D-galactopiranosil bromuro (4)

Sólido blanco, p.f. = 77-78 °C, 80%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, *J* en Hz): δ 2.03 (3H, s, OCH_3), 2.08 (3H, s, OCH_3) 2.13 (3H s, OCH_3), 2.17 (s, 3H, OCH_3), 4.13 (1H, dd, *J* = 6.77, 11.43), 4.20 (1H, dd, *J* = 6.35, 11.44), 4.51 (1H, t, *J* = 6.60), 5.07 (1H, dd, *J* = 3.96, 10.65), 5.42 (1H, dd, *J* = 3.29, 10.64), 5.54 (1H, dd, *J* = 1.02, 3.19), 6.72 (1H, d, *J* = 3.35). IR ṽ= cm^{-1} 2987, 1740, 1368, 1211.

2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β- D –galactopiranosil azida (5)

Sólido blanco, p.f. = 93-94 °C, 70 %. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, J en Hz): δ 2.01 (3H, s, OCH_3), 2.09 (3H, s, OCH_3) 2.12 (3H s, OCH_3), 2.19 (s, 3H, OCH_3), 4.03(1H, t, *J* = 6.76), 4.17 (1H, dd, *J* = 4.26, 9.38), 4.21 (1H, dd, *J* = 4.88, 9.4) 4.62 (1H, d, *J* = 8.74), 5.05(1H, dd, *J* = 3.36, 10.36), 5.18 (1H, dd, *J* = 8.79, 10.33), 5.44 (1H, dd, *J* = 1.02, 3.19). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 170.44, 170.17, 170.06, 169.43, 88.31, 72.85, 70.72, 68.02, 66.83, 61.24, 20.73, 20.71, 20.67, 20.57. IR ṽ= cm^{-1} 2981, 2948, 2124, 1735, 1375.

Teofilina-Triazol-Galactosa (6)

Sólido blanco, p.f.= 110 °C, 85 %. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, *J* en Hz): δ 1.85 (3H, s, CH_3), 2.02 (3H, s, CH_3), 2.06 (3H, s, CH_3), 2.25 (3H, s, CH_3) 3.45 (3H s, CH_3), 3.59 (3H, s , CH_3), 4.13-4.25 (3H, señales sobrepuestas, H17, H18), 5.25 (1H, dd, *J* = 3.36, 10.32, H15), 5.49 (1H, t, *J* = 9.34, H14), 5.56 (1H, d, *J* = 3.23, H16), 5.59-5.70 (2H, sistema AB, H10) 5.81 (1H, d, *J* = 9.25, H13), 7.79 (1H, s, H8), 8.08 (1H, s, H12). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 170.35, 170.02, 169.82, 168.98, 155.49, 151.66, 148.90, 142.67, 141.25, 122.30, 106.58, 86.43, 74.20, 70.57, 67.95, 66.73, 61.17, 53.47, 41.35, 29.84, 28.04, 20.73, 20.67, 20.53, 20.21. IR ṽ= cm^{-1} 2958, 1747, 1702, 1654, 1547, 1369, 1211, 1043.

Conclusiones

Se logró la síntesis del derivado Teofilina-Triazol-Galactosa mediante la reacción de cicloadición azida-alquino usando al óxido mixto Cu/Al como catalizador heterogéneo. La reacción se realizó mediante 2 metodologías, la primera bajo condiciones térmicas clásicas en un lapso de 2 horas con un 85% de rendimiento y la segunda, asistido por un reactor de microondas con un 80% de rendimiento en tan sólo 30 minutos. Además, el compuesto TTG posee en su estructura tres núcleos de gran importancia biológica, por lo cual es un candidato perfecto para estudiar sus propiedades farmacológicas.

Agradecimientos

A los Laboratorios de Difracción de Rayos X y Divisionales de Resonancia Magnética Nuclear y Microscopía Electrónica de la UAM-A y a los Proyectos CONACyT 181448 y Divisional CB010-13 UAM-A, así como a la beca SNI de ayudante.

Referencias

Adharvana C. M., Radhakrishnnam R. R., Ravindar K., Munichandra B. T., Rajendra W., Shobha D., Ravichandar M., Baburao K., Lakshmana S. P. (2016). Design, synthesis, anticancer, antimicrobial actvities and molecular docking studies of theophyline containing 1,2,3-triazoles with variant nucleoside derivatives. European *Journal of Medicinal Chemistry*. 123: 379-396.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11: 173-301.

Lwin Y., Yarmob M. A., Yaakob Z., Mohamad A. B., Wan Daud W. D. W. (2001). Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides. *Materials Research Bulletin*, 36: 193–198.

Meldal M., Tornøe C. W., Christense C. (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. J. *Org. Chem*., 67: 3057–3062.

Melnik M., Sprusansky O., Musil P. (2014). Bio-Medical Aspects of Purine Alkaloids. *Advances in Biological Chemistry*, 4: 274-280.

Negrón S. G. E., González O. R., Urquiza C. C. I., Ángeles B. D., Lomas R. L., Gutiérrez C. A., Lara V. H., Santillan R., Morales S. J. A. (2016). Cu-Al mixed oxde catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Advances*, 6: 63660- 63666.

Sharpless K. B., Fokin V. V., Rostovtsev V. V., Green L. G. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem*., Int. Ed., 41, 2596–2599.

Stanovnik B., Svete J., Kocar T., Recnik S. (2002). Transformations of 3-aminopyridazines. Synthesis of 4-oxo-4Hpyrimido[1,2-b] pyridazine and 1-(substituted pyridazin-3-yl)-1H-1,2,3-triazole derivatives. ARKIVOC, viii: 143-156.

Teik T. L., Kok H. G., Zhili D. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: *A review. Water Research*, 42: 1343–1368.

Tomé A. C. (2004). Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations Vol. 13: Five-Membered Hetarenes with Three or More Heteroatoms. *Science of Synthesis*. P.415-418.

Wang G., Mangunuru H. P. R., Yerabolu J. R., Liu D. (2015). Synthesis of a series of glucosyl triazole derivatives and their self-assembling properties. *Tetrahedron Letters*, 56: 82–85.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de un interruptor molecular basado en un pseudo rotaxano

Jiménez Barrera Humberto[1*], Pérez Martínez Diego[1], Morales Serna José Antonio[1], Garza Olguín Jorge[1], Lomas Romero Leticia[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, San Rafael Atlixco 186, Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C. P. 09340, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

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

Recibido:
21/junio/2017

Aceptado:
1/septiembre/2017

Palabras clave
Máquina molecular, catálisis, acoplamiento C-C

Keywords
Molecular machine, catalysis, C-C coupling

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el diseño y la síntesis de un interruptor molecular que responde a estímulos externos para realizar tareas específicas, comportándose como una máquina molecular. El interruptor molecular está constituido por 1,2,3-triazoles y a-ciclo dextrinas. Las propiedades fisicoquímicas de las estructuras determinan el comportamiento activo del interruptor molecular. La síntesis empleada permite el fácil acceso a estructuras capaces de llevar a cabo tareas complejas. El interruptor molecular sintetizado permitió modular la síntesis de inonas y diinos conjugados, inhibiendo la producción de una u otra especie al modificar la polaridad del disolvente. Los resultados indican que, en disolventes no polares, la a-ciclodextrina es desplazada hacia la porción de la piridina en el pseudo rotaxano, lo cual inhibe la formación de la inona y, a su vez, promueve la formación del compuesto producto del homoacoplamiento del alquino.

ABSTRACT

The present work describes the design and synthesis of a molecular switch which responds to external stimuli in order to perform specific tasks, i.e. acting as a molecular machine. This molecular switch is formed by 1,2,3-triazole and a-cyclodextrin moieties. The physicochemical properties of the structures determined the active behavior of the molecular switch. This synthesis allows easy access to structures capables of perform complex tasks. This molecular machine was capable of modulate the synthesis of ynones and conjugated diynes, inhibiting the synthesis of one of the species by changing the polarity of the solvent. These results indicate that, in non-polar solvents, a-cyclodextrin moves towards the pyridine portion in the pseudo-rotaxane, inhibiting the formation of the ynone and, consecuently, promoting the formation of the alkyne homocoupling product.

Introducción

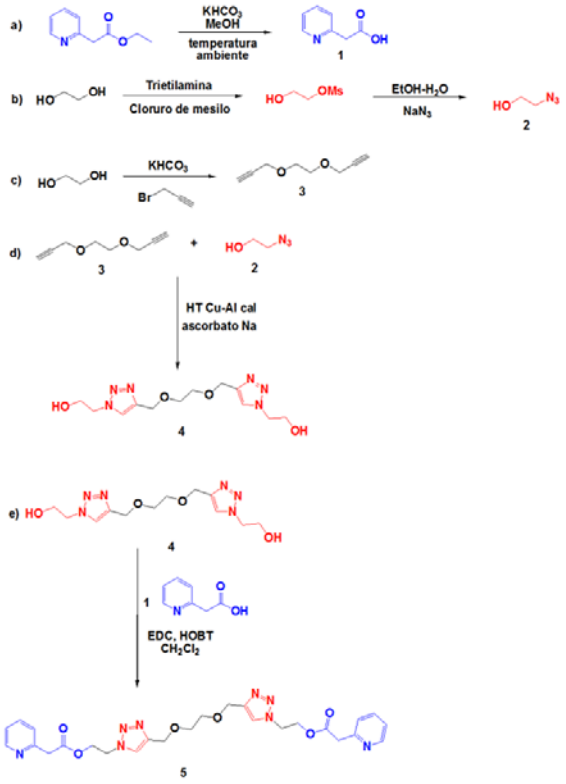
Moléculas interconectadas, tales como los pseudo rotaxanos, rotaxanos y catenanos, consisten de dos o más componentes que no están conectados entre sí por un enlace covalente, sino a través de interacciones supramoleculares o enlaces mecánicos que previenen la disociación de la arquitectura interconectada (Blanco et al., 2015). Las propiedades estructurales de esas estructuras supramoleculares, han sido estudiadas para entender y controlar el movimiento mecánico de sus componentes, y así poder utilizarlos como interruptores moleculares (Leigh, 2016).

Inspirados en el funcionamiento de la naturaleza, se ha buscado desarrollar interruptores supramoleculares que realicen tareas complejas y específicas, las cuales mimetizan de forma primitiva el comportamiento de las enzimas (Blanco et al., 2014). Estos interruptores son considerados máquinas moleculares artificiales que responden a estímulos externos para realizar un trabajo específico, la catálisis de transformaciones orgánicas.

En este trabajo se presenta, un interruptor molecular cuyos componentes responden y se mueven ante el cambio en la polaridad del medio. Lo anterior, es posible gracias a las características intrínsecas de α-ciclodextrina (Liu et al., 2010; Kida et al., 2013) y de los 1,2,3-triazoles (González-Olvera et al., 2011), presentes en el pseudo rotaxano. La evaluación catalítica se centró en la síntesis de inonas y bialquinos, (Turgis et al., 2013; Wu et al., 2016; Islas et al., 2017), los cuales pueden ser obtenidos de manera selectiva como consecuencia del trabajo realizado por nuestra máquina molecular artificial.

Metodología

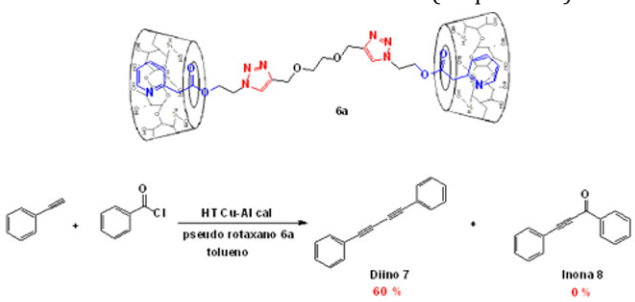
Los HDLs Cu/Al se sintetizaron siguiendo los protocolos previamente descritos por nuestro grupo de trabajo (González et al., 2016). El pseudo rotaxano se diseñó y se sintetizó como se muestra en el esquema 1. La primera etapa del trabajo se enfocó en la síntesis del hilo conductor **5**, a partir del ácido 2-piridinilacetico **1**, la 2-azidoetanol **2** y el 1,2-bis(propin-2-iniloxi) etano **3** (Esquema 1). Posteriormente, se estudiaron las interacciones del hilo conductor con dos moléculas de α-ciclodextrina en disolventes de polaridad opuesta, demostrándose la formación del pseudo rotaxano **6** (Esquemas 2 y 3. 3).



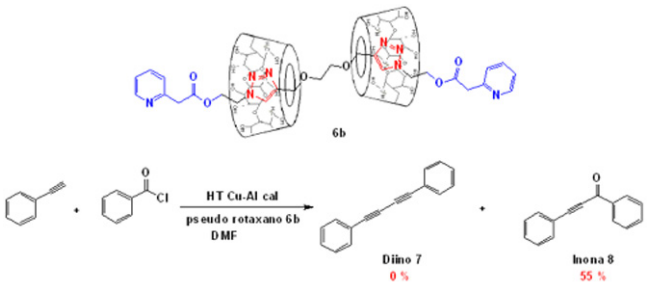
Esquema 1. a). Síntesis del compuesto **1 b)**. Síntesis del compuesto **2 c)**. Síntesis del compuesto **3 d)**. Síntesis del precursor del pseudo-rotaxano **4 e)**. Síntesis del precursor del pseudo-rotaxano **5**.

Resultados y discusión

El pseudo rotaxano **6**, fue utilizado como un interruptor molecular que catalizó de forma selectiva el homoaclopamiento de alquinos o la síntesis de inonas a partir de cloruros de ácido y alquinos. El homoacoplamiento de alquinos se lleva a cabo cuando el pseudo rotaxano **6a** se encuentra en tolueno, disolvente que favorece las interacciones entre las α-ciclodextrina y las piridinas (Esquema 2). Las inonas se obtuvieron cuando el pseudo rotaxano **6b** se encuentra en DMF, disolvente que permite tener a las piridinas del hilo conductor libres de interacciones con la α-ciclodextrina (Esquema 3).



Esquema 2. Actividad catalítica del pseudo rotaxano **6a** en tolueno.



Esquema 3. Actividad catalítica del pseudo rotaxano **6b** en DMF.

Conclusiones

Las interacciones supramoleculares de un hilo conductor y una α-ciclodextrina, determinaron la selectividad catalítica de un interruptor molecular basado en un pseudo rotaxano. El trabajo específico realizado por este interruptor molecular permitió sintetizar diinos o inonas.

Agradecimientos

A CONACyT por la beca de proyecto MOD.ORD./99/2015 FON.INSP./288/2016

Referencias

Blanco, V., Leigh, D. A., Marcos, V., Morales-Serna, J. A., Nussbaumer, A. L. (2014). A Switchable [2] Rotaxane Asymmetric Organocatalyst That Utilizes an Acyclic Chiral Secondary Amine. *J. Am. Chem. Soc*., 136: 4905–4908.

Blanco. V., Leigh, D. A. & Marcos, V. (2015). Artificial switchable catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 44: 5341–5370.

González O., R., Urquiza C. C. I., Negrón S. G. E., Ángeles B. D., Lomas R. L., Gutiérrez C. A., Lara V. H., Santillán R., Morales S. J. A., (2016). Cu–Al mixed oxide catalysts for azide–alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol–water. *RSC Adv.,* 6: 63660–63666.

Kida T., Iwamoto T., Asahara H., Hinoue T., Akashi M., (2013). Chiral Recognition and Kinetic Resolution of Aromatic Amines via Supramolecular Chiral Nanocapsules in Nonpolar Solvents. *J. Am. Chem. Soc*., 135: 3371-3374.

Islas R. E., Cárdenas J., Gaviño R., García R. E., Lomas R., L., Morales S. J. A., (2017). Phosphinito palladium (II) complexes as catalyst for the synthesis of 1,3-enynes, aromatic alkynes and ynones. *RSC Advances* 7: 9780-9789.

Leigh D. A., (2016). Genesis of the Nanomachines: The 2016 Nobel Prize in Chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 55: 14506-14508.

Liu S., Gan H., Hermann A. T., Rick S. W., Gibb B. C., (2010). Kinetic resolution of constitutional isomers controlled by selective protection inside a supramolecular nanocapsule. *Nat Chem*., 10: 847-52.

Turgis R., Billault I., Acherar S., Augé J., Scherrmann M. C., (2013). Total synthesis of high loading capacity PEG-based supports: evaluation and improvement of the process by use of ultrafiltration and PEG as a solvent. *Green Chem.,* 15: 1016–1029.

Wu Y., Pan M., Dai Y., Liu B., Cui J., Shi W., Qiu Q., Huang W., Qian H., (2016). Design, synthesis and biological evaluation of LBM-A5 derivatives as potent P-glycoprotein-mediated multidrug resistance inhibitors. *Bioorg. Med. Chem.,* 24: 2287–2297.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Conversión de CO_2 a carbonatos cíclicos en presencia de hidróxidos dobles laminares Mg/Cr

Farrera Borjas Ismael del Angel[1], Gutiérrez Carrillo Atilano[1], Lara Corona Víctor Hugo[1], Morales Serna José Antonio[1], Lomas Romero Leticia[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Reynosa Tamaulipas Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:
26/junio/2017

Aceptado:
1/septiembre/2017

Palabras clave
Conversión de CO_2, Carbonatos cíclicos, Hidróxidos laminares

Keywords
CO_2 conversion, Cyclic carbonates, lamellar hydroxides

RESUMEN

En este trabajo, se describe el uso de hidróxidos dobles laminares (HDLs) Mg/Cr y sus óxidos mixtos correspondientes, como catalizadores en la reacción de cicloadición de CO_2 a óxido de estíreno. El proceso catalítico desarrollado es altamente eficiente con rendimientos del 90% a una presión de 1.5 bar. En dichas condiciones de presión es posible promover la formación del carbonato cíclico sin modificar la estructura del catalizador, permitiendo su reutilización por tres ciclos más de reacción. La metodología planteada permite el uso de derivados con diversos grupos sustituyentes en el anillo del epóxido, obteniendo los productos correspondientes en rendimientos que van desde 80% hasta el 90%.

ABSTRACT

This work describes the use of Mg/Cr layered double hydroxides (LDH) and their corresponding mixed oxides, as catalysts in the cycloaddition reaction of CO_2 from styrene oxide. The catalytic process developed is highly efficient with 90% at 1.5 bar; In these pressure conditions, it is possible to promote the formation of the cyclic carbonate without modifying the catalyst structure, allowing its reuse for three more cycles of reaction. The methodology proposed allows the use of derivatives with various substituent groups in the epoxide ring, obtaining the corresponding products in yields that go from 80% to 90%.

Introducción

La emisión de gases de efecto invernadero, sigue representando uno de los problemas más serios en los países con alta actividad industrial, por lo que se buscan medidas que contrarresten dicha problemática (McGee, 2017). En este contexto, la captura y transformación de CO_2 en productos con valor agregado es crucial para resolver problemas del medio ambiente. La tarea sumamente compleja de satisfacer la demanda energética de un país en pleno crecimiento económico, sin aumentar sus emisiones de CO_2, requiere de cambios e innovaciones tecnológicas. Por lo anterior se ha visualizado la posibilidad de transformar el CO_2 en productos terminales con valor agregado como los carbonatos orgánicos cíclicos, los cuales son de interés industrial como disolventes y materias primas para síntesis de polímeros.

En 2015, México se comprometió a reducir sus emisiones de CO_2 en 25-40% para el año 2030, tarea ambiciosa que necesita de la participación de diferentes grupos de investigación interdisciplinarios. Nuestro grupo está interesado, en desarrollar sistemas catalíticos basados en hidróxidos dobles laminares para la transformación de CO_2 en carbonatos orgánicos cíclicos. En la actualidad los HDL son utilizados como catalizadores heterogéneos, en un gran número de transformaciones químicas, debido a las propiedades fisicoquímicas únicas de dichos materiales (Castro et al., 2016; Chassaing et al., 2016). El proceso de calcinación de los HDL permite obtener mezclas homogéneas de óxidos mixtos con elevada superficie específica (Wang et al, 2016). Estos óxidos mixtos son de gran interés debido a su alta eficiencia catalítica y a su capacidad para sustituir bases orgánicas e inorgánicas en diversos procesos catalíticos (González et al., 2016). En el presente trabajo se evaluaron tanto a los HDLs como a sus óxidos mixtos en la transformación de CO_2 en carbonatos cíclicos. En el presente trabajo se evaluaron tanto HDL como sus óxidos mixtos en la transformación de CO_2 con epóxidos para la generación de productos de valor agregado como los carbonatos cíclicos que tienen una aplicación diversa como disolventes apróticos polares, monómeros de poliuretanos, policarbonatos e intermediarios de reacción.

Metodología

En un reactor de acero inoxidable se introduce 0.05 mol de KI, 1 mmol de óxido de estireno, 5 ml de Acetonitrilo, 10% mol de Etanol y HDLsMg/Cr, con agitación y temperatura constante de 100 °C, después del tiempo de reacción de 24 horas, se filtró para recuperar el catalizador y se purificó en cromatografía por columna por gradiente éter de petróleo – acetato de etilo, el producto es concentrado con ayuda de un rotavapor a alto vacío, se obtiene un sólido blanco estable al medio ambiente.

Resultados y discusión

Los HDLs Mg/Cr se sintetizaron siguiendo los protocolos previamente descritos por nuestro grupo de trabajo (González et al., 2016). El proceso catalítico para la reacción mostrada en el esquema 1, se realizó en un reactor de acero inoxidable, el cual permitió variar temperatura y presión.



Esquema 1. Transformación de CO_2 en carbonato cíclico.

En la primera etapa del trabajo, el proceso catalítico se evaluó en función de la presión de CO_2, observándose un rendimiento del 90% cuando la reacción ser llevó a cabo a 1.5 bar. Bajo estas condiciones, el catalizador es estable y puede ser recuperado para su posterior reúso con la misma eficiencia, tres ciclos más. En la segunda étapa del trabajo, se incrementó la presión de CO_2 para observar sí los rendimientos eran constantes o sí disminuía como consecuencia de la degradación del producto. También nos interesaba saber a qué presión el catalizador es degradado y por lo consiguiente dejar de ser activo. Los ensayos a diferentes presiones demuestran que después de los 50 bar el rendimiento disminuye por degradación de los carbonatos cíclicos. También se observó que a altas presiones el catalizador se destruye.

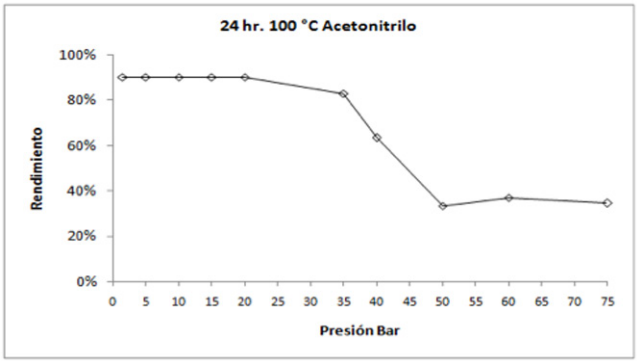
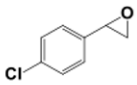
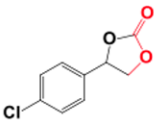
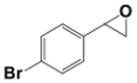
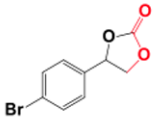
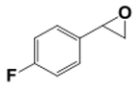
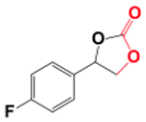
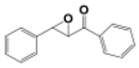
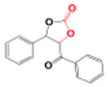
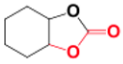


Figura 1. Rendimiento de reacción en función de la presión a un tiempo de 24 horas y 100 °C.

Tabla 1. Evaluación del proceso catalítico con diferentes epóxidos.

Ensayo	Epóxido	Carbonado	Rendimiento %	
			HDLs Cr/ Mg	Óxidos mixtos Cr/Mg
1			90	90
2			91	92
3			90	90
4			80	82
5			80	81

Con las mejores condiciones de reacción, el proceso catalítico fue evaluado con diferentes epóxidos. En la tabla 1 se observan los resultados obtenidos tanto para la reacción en presencia de LDHs como para la reacción catalizada por la mezcla de óxidos mixtos Mg/Cr. En ambos casos los rendimientos son excelentes.

Conclusiones

En el presente trabajo, se ha demostrado que los HDLs Mg/Cr y sus óxidos mixtos son catalizadores eficientes para la transformación de CO_2 en carbonatos cíclicos. Los mejores rendimientos (90%) fueron obtenidos al llevar a cabo la reacción a1.5 bar a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. El incremento de la presión da como resultado una notable disminución de la concentración del producto deseado y la destrucción del catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por su apoyo económico para el desarrollo del presente proyecto.

Referencias

Wang C., Ikhlef D., Kahlal S., Saillard J. Y., (2016). Metal-catalyzed azide-alkyne “click” reactions: Mechanistic overview and recent trends. *Coord. Chem*. Rev. 316, 1.

McGee M., Monthly (2017). CO_2.Earth. Recuperado el 27 de Mayo de 2017, dehttps://www.co2.earth/monthly-CO_2.

González O. R., Urquiza C. C. I., Negrón S. G. E., Ángeles B. D., Lomas R. L., Gutiérrez C., A., Lara V. H., Santillan R., Morales S. J. A., (2016). Cu–Al mixed oxide catalysts for azide–alkyne 1, 3-cycloaddition in ethanol–water. *RSC Adv*., 6, 63660.

Chassaing S., Bénéteau V., Pale P., (2016). When CuAAC: ‘Click Chemistry’ goes heterogeneous. *Catal. Sci. Technol*.6, 923.

Castro V., Rodríguez H., Albericio F., (2016). CuAAC: An Efficient Click Chemistry Reaction on Solid Phase. *ACS Comb. Sci*.18, 1

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi)benceno promovida por el óxido mixto Cu(Al)O

Pérez Martínez Diego, Vergara Arenas Blanca Ivonne, Lomas Romero Leticia*, Morales Serna José Antonio, Gutiérrez Carrillo Atilano

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:
28/junio/2017

Aceptado:
1/septiembre/2017

Palabras clave
Óxido mixto, hidróxido doble laminar, 1,2,3-triazoles

Keywords
Mixed oxide, layered double hydroxide, 1,2,3-triazoles.

RESUMEN

El óxido mixto Cu(Al)O, el cual se obtuvo por calcinación del hidróxido doble laminar (HDL) Cu-Al, promueve la formación de 1,2,3- triazoles a partir de la reacción de cicloadición alquino-azida (reacción tipo Huisgen) con excelentes rendimientos usando una mezcla EtOH-H_2O como disolvente y calentamiento por microondas. El rendimiento de la reacción es el resultado en los procesos catalíticos homogéneo y heterogéneo, como consecuencia de la captura de Cu(II) del material por el ascorbato de sodio.

ABSTRACT

Cu(Al)O mixed oxide, which is obtained by the calcination of Cu-Al 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-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 Cu(II) from the material by sodium ascorbate.

Introducción

Las hidrotalcitas pertenecen a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas. Si estos materiales son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares (HDL), siendo su fórmula general: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}A^{n-1}{}_{n/x})\cdot mH_2O$, donde M(II) es el catión divalente, M(III) es el catión trivalente y A^{n-1} es el anión interlaminar y su estructura es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$. Una característica importante de este tipo de materiales es el llamado efecto memoria, donde la temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre la estructura de las hidrotalcitas, provocando diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas (Baskaran et al., 2015). Una hidrotalcita tratada térmicamente sufre los siguientes cambios: (i) a temperaturas menores de 150°C expulsa las moléculas de agua interlaminar sin alterar la estructura laminar; (ii) entre 300 y 500 °C, tiene lugar la deshidroxilación de las láminas y descomposición del carbonato, que trae consigo el colapso del arreglo laminar; y (iii) entre 500 y 600°C se forma una solución sólida de óxidos metálicos mixtos (van Bokhoven et al., 2001). Estos últimos se puede rehidratar tomando su estructura original de HDL, a esto se le conoce como efecto memoria (Figura 1).

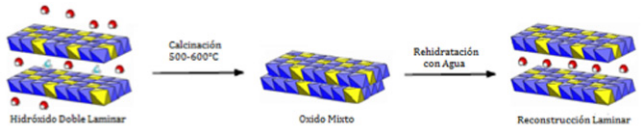


Figura 1. Efecto memoria de HDL.

En el presente trabajo, nosotros describimos el uso del óxido mixto Cu(Al)O en la síntesis de 1,2,3 triazoles, con la intención de demostrar que la reacción de Huisgen puede ser catalizada por un material sólido en donde el Cu se encuentra en estado de oxidación II (Hassana y Müller, 2015).

Los triazoles son moléculas de gran interés en la química heterocíclica, desde su primera síntesis realizada por Von Pechmann en 1888. Estas moléculas, están presentes en diferentes estructuras químicas de uso industrial o con actividad biológica. La síntesis de estos compuestos, se realiza por una cicloadición de compuestos 1,3-dipolares, con sustratos que contienen triples enlaces C-C (Huisgen, 1963). Este tipo de síntesis nos lleva a una rama importante la química "click", la cual fue descrita por K. Barry Sharpless en 2001, como la forma de generar compuestos químicos de forma rápida y eficiente, al unir pequeñas unidades entre sí (Rostovtsev et al., 2002).

Metodología

Síntesis de HDL Cu-Al y el óxido correspondiente

En un vaso de precipitado de 500 mL se colocaron 11.6 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2\cdot 2.5\ H_2O$) y 9.37 g de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_2\cdot 9H_2O$) disueltos en 90 mL de agua desionizada. A esta disolución se agregaron 100 mL de carbonato de sodio 0.5M. El gel verde formado fue calentado a 40 °C en un horno de microondas (90W, 250 psi) por 5 minutos. Posteriormente, se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en una estufa a 120 °C durante 18 horas. El sólido obtenido es de color verde y fue calcinado a 540 °C por 6 horas, obteniendose 7 g de un sólido negro estable al aire. 50 miligramos del material calcinado fue rehidratado con una mezcla de Etanol-Agua (3:1) en un horno de microondas calentando a 80 °C por 30 minutos, se secó en una estufa a 120 °C durante 18 horas. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, infrarrojo, y microscopia electrónica de barrido. Posteriormente el material fue calcinado a 500°C y caracterizado una vez más (González et al., 2016).

Procedimiento general para la síntesis de los 1,2,3-triazoles derivados de (*E*)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi)benceno

A una mezcla de cloruro de bencilo **1a-1e** (1 mmol), alquino **2** (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), ascorbato de sodio (10% mmol) y catalizador (50 mg), se le agregó una mezcla de etanol-agua (2:1 v/v). Lo anterior se llevó a cabo, en un tubo para microondas provisto de una barra magnética. La mezcla de reacción se calentó por microondas a 100 °C durante 1 h. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener los productos deseados.

Resultados y discusión

Los materiales preparados se caracterizaron por difracción de rayos X, método Brunauer-Emmett Teller (BET), infrarrojo y microscopia electrónica. Los parámetros obtenidos por rayos X se muestran en la figura 2. La HDL muestra reflexiones Cu-Al asociadas con una estructura cristalina cuyos planos son: (1 1 0), (0 0 2), (1 1 1), (1 1 2), (0 2 0), (1 0 1) and (1 1 3) (Figura 2, línea negra). El material calcinado presenta una estructura de óxidos mixtos con planos de reflexión en (110), (111), (202), (022), (113), (311) y (220) (Figura 2, línea verde).

La adsorción de N_2 (BET) fue utilizada para cuantificar el área superficial, tamaño y volumen de poro (Tabla 1). Se encontró que el HDL posee una mayor área superficial y menor tamaño de poro que el correspondiente óxido mixto.

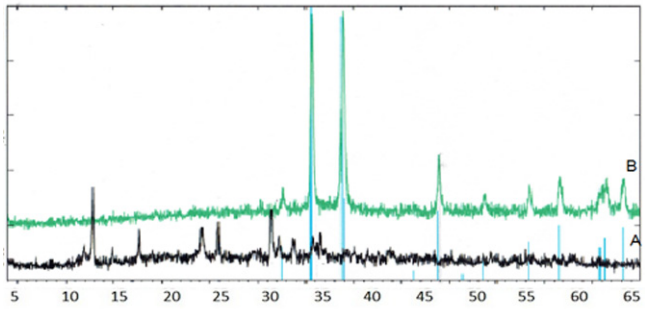


Figura 2. Difracción de rayos X para HDL (línea negra) y su óxido mixto (línea verde).

Tabal 1. Propiedades de los materiales obtenidos por adsorción-desadsorición de N_2.

Ensayo	Parámetro	HDL	Óxido Mixto
1	SBET (m^2g^{-1})	74	63
2	Volumen del poro (cm^3g^{-1})	0.44	0.42
3	Tamaño del poro (Å)	161	174

En el espectro de infrarrojo (Figura 3) se observan para ambos materiales bandas entre 500-800 cm^{-1} que corresponden a la vibración de enlaces metal-oxígeno. La ausencia de las bandas en 1321 y 1397 cm^{-1} (CO_3^{2-}) en el espectro del óxido mixto confirma que el proceso de calcinación tuvo éxito. La presencia de H_2O en la HDL se demuestra por la banda de 3200 cm^{-1} (O-H).

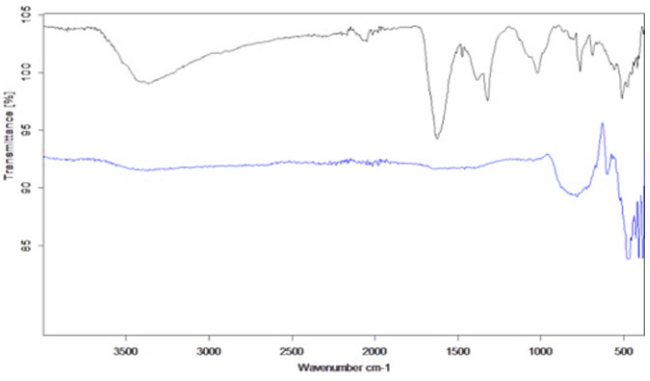
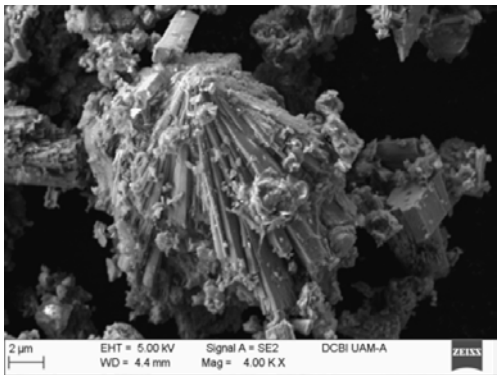


Figura 3. Espectro de infrarrojo para HDL (línea negra) y óxido mixto (línea azul).

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica muestran estructuras tipo hojuelas para el HDL y aglomerados para el óxido mixto (Figura 4a y 4b).

a)



b)

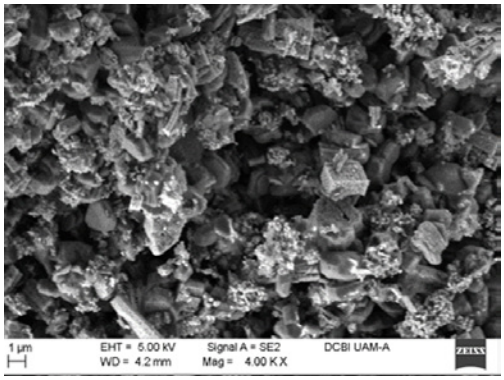


Figura 4. Iimágenes obtenidas por microscopía electrónica: a) HDL y b) óxido mixto.

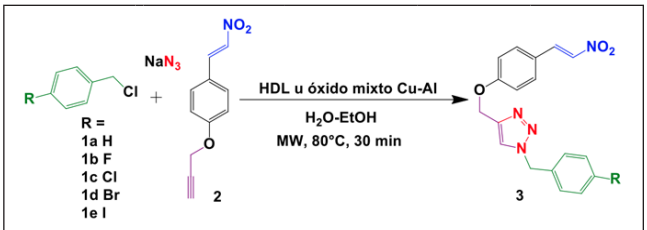
Una vez sintetizados y caracterizados el HDL y su óxido mixto, nuestro trabajo se centró en la evaluación catalítica de dichos materiales en la síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de (E)-1-(2-nitrovinil)-4-(prop-2-in-1-iloxi) benceno (Tabla 2).

Como se observa en la tabla 2, el uso de ascorbato de sodio fue determinante para que los rendimientos de las reacciones incrementaran notablemente cuando la reacción se realizó en presencia de ambos materiales. A partir de esos resultados se deduce que durante el desarrollo de la reacción existe la presencia de Cu(I) como consecuencia de la reducción de Cu(II) en presencia de ascorbato de sodio. Cu(I) es más activo como catalizador en la misma reacción orgánica, por lo que su presencia explicaría la diferencia de los rendimientos en procesos catalíticos. No obstante, el problema es explicar la formación de Cu(I) en un material solido donde Cu(II) forma parte de la estructura y que difícilmente podría encontrarse como un metal situado en la superficie, entre las láminas del HDL o de forma libre.

El análisis de la mezcla de disolventes utilizados en la reacción orgánica en presencia de ascorbato de sodio

mostró la presencia de Cu, lo cual permite inferir que el ascorbato de sodio captura cobre de ambos materiales, permitiendo la formación de dos especies activas, Cu(I) y Cu(II), que participan en la catálisis de la cicloadición. Se podría pensar que una vez que el ascorbato ha secuestrado Cu del material sólido, este ya no es necesario para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, intentos por obtener los mismos rendimientos de reacción al utilizar únicamente ascorbato de sodio y CuO no tuvieron éxito. Esto lleva a pensar que pese a la degradación del HDL y su óxido mixto, la presencia de estos materiales sigue siendo de suma importancia para tener altos rendimientos.

Tabla 2. Reacción de cicloadición



Ensayo	Catalizador	Producto	Rendimiento[a]	
1	HDL Cu-Al	**3a**	70[a]	58[b]
2	Cu(Al)O	**3a**	85[a]	72[b]
3	HDL Cu-Al	**3b**	52[a]	40[b]
4	Cu(Al)O	**3b**	65[a]	42[b]
5	HDL Cu-Al	**3c**	50[a]	39[b]
6	Cu(Al)O	**3c**	63[a]	48[b]
7	HDL Cu-Al	**3d**	85[a]	63[b]
8	Cu(Al)O	**3d**	93[a]	70[b]
9	HDL Cu-Al	**3e**	85[a]	54[b]
10	Cu(Al)O	**3e**	94[a]	72[b]

[a]Rendimiento obtenido después de purificar en columna cromatográfica.
[b]Reacción realizada en presencia de ascorbato de sodio.
[c]Reacción realizada en ausencia de ascorbato de sodio.

La estabilidad de los materiales se demostró por su reúso en tres ciclos más, obteniéndose rendimientos similares de la reacción orgánica. Para su reúso fue necesario calentar el material a 100 °C previo al nuevo ciclo de reacción.

Conclusiones

En el presente estudio se demostró la capacidad de los HDL Cu-Al y sus óxidos mixtos de catalizar la síntesis de 1,2,3-triazoles a través de una adición de un alquino a una azida usando EtOH-H_2O como disolvente y calentamiento por microondas. La presencia de ascorbato de sodio en el medio de reacción influye en el rendimiento del producto de cicloadición. Lo anterior es consecuencia de dos procesos catalíticos paralelos, uno heterogéneo donde Cu(II) es el catalizador y otro homogéneo donde Cu(I) es quien cataliza la reacción.

Agradecimientos

Al proyecto No. 255819 de Ciencia Básica-2015 del CONACyT.

Referencias

Baskaran T., Christopher J., Sakthivel A. (2015). Progress on layered hydrotalcite (HT) materials as potential support and catalytic materials. *RSC Adv*., 5: 98853-98875.

Hassana S., Müller T. (2015). Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition. *Adv. Synth. Catal*., 357: 617–666.

Huisgen, R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angew. Chem. Int. Ed*., 2: 633-645.

González O. R., Urquiza C. C. I., Negrón S. G. E., Ángeles B. D., Lomas R. L., Gutiérrez C. A., Lara V. H., Santillán R. Morales S. J. A. (2016). Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Adv.*, 6, 63660- 63666.

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. *Angew. Chem. Int. Ed*., 41: 2596–2599.

Van Bokhoven J. A., Roelofs J. C. A. A., de Jong K. P, Koningsberger, D. C. (2001). Unique Structural Properties of the Mg–Al Hydrotalcite Solid Base Catalyst: An In Situ Study Using Mg and Al K-Edge XAFS during Calcination and Rehydration. *Chem. Eur. J.*, 7: 1258–1265.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Evaluación de un catalizador de Níquel-Ceria en la reacción de metanización de dióxido de carbono

González Benítez Lino Francisco[1], Aguilar Pliego Julia[1], Sánchez Sánchez Manuel[2], Domínguez Soria Víctor Daniel[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México
[2]Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Grupo de Tamices Moleculares, Calle Marie Curie 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid, España.

*Autor para correspondencia: vdds@correo.uam.azc.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
4/septiembre/2017

Palabras clave
Metanización, Níque-Ceria, mesoposo

Keywords
Methanation, catalysis, mesoporous

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la reacción de metanización de CO_2 en fase gas empleando como catalizador Ni/CeO_2. Se sintetizó el soporte (CeO_2) por medio del método de plantilla dura y se agregó Ni al 5% en peso mediante la técnica de impregnación seca. Para la evaluación del catalizador se utilizó un reactor de lecho fijo. Se observó que la conversión aumenta con el paso del tiempo hasta alcanzar un máximo a los 30 minutos después del inicio de la reacción, incrementando el porcentaje de conversión a mayor temperatura alcanzando un máximo de 70% a 450 °C y una selectividad del 100% a metano.

ABSTRACT

In this work we present the study of the gas phase methanation reaction of CO_2 using Ni/CeO_2 as catalyst. The support (CeO_2) was synthesized by the hard template method and Ni 5 wt% was added by the dry impregnation technique. For the evaluation of the catalyst a fixed bed reactor was employ. It was observed that the conversion rate increases over time until reach a maximum at 30 minutes after the beginning of the reaction. As well as the conversion rate increases with the time, this also happen whit the temperature. At 450 °C the conversion rate reaches the maximum of 70% with a selectivity of 100% to methane.

Introducción

Un incremento de 2 °C en la temperatura media global es el límite establecido antes de que los ecosistemas sufran efectos catastróficos. Este incremento en la temperatura equivale a una concentración atmosférica de CO_2 no mayor a 450 ppm, sin embargo, en el año 2012 se alcanzó una concentración de 435 ppm de CO_2 equivalente. La Agencia Internacional de Energía ha considerado indispensable la captura y almacenamiento de carbono a fin de crear un escenario congruente con un incremento en la temperatura media global menor a 2 °C (International Energy Agency, 2015). No obstante, dada la creciente demanda energética, la producción de combustibles de bajo contenido de carbono a partir del uso de CO_2 resulta una opción más atractiva, siendo la metanización de CO_2 uno de los procesos más favorables debido a la posibilidad de llevarse a cabo a bajas temperaturas y presión atmosférica, así como a la creciente aceptación del gas natural (Aziz et al., 2015).

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación del catalizador 5% Ni/CeO_2 en la reacción de metanización de CO_2

$$CO_2+4H_2\leftrightarrow CH_4+2H_2O$$

Esta reacción se llevó a cabo en fase gas en un reactor catalítico de lecho fijo considerando que resulta más favorable el uso de catalizadores heterogéneos con respecto al uso de catalizadores homogéneos en términos de manejo, estabilidad y reutilización. Se sugiere al níquel como el metal más adecuado para catalizar la reacción dada su elevada actividad y bajo costo en comparación con otros metales. Adicionalmente, se sabe que el uso como soporte de materiales mesoporosos contribuye a un mayor rendimiento del proceso (Aziz et al., 2014).

Metodología

Síntesis del catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa

Para la síntesis del catalizador se utilizó como soporte ceria mesoporosa. Este material fue preparado mediante el método plantilla dura utilizando para ello MCM-48. La metodología de síntesis del soporte se encuentra reportada por García (2016).

El catalizador 5% Ni/CeO_2 fue preparado mediante la técnica de impregnación seca. En un vaso de precipitados se vertieron 20 mL de agua desionizada. Poco a poco se agregaron al agua 0.6191 g de $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (99.99%, Sigma-Aldrich) manteniendo agitación durante 15 minutos. A continuación, a la sal de níquel se adicionaron poco a poco 2.5 g de CeO_2 mesoporosa. Con la finalidad de evaporar lentamente el exceso de agua, se elevó la temperatura de la parrilla primero a 60 °C y finalmente la muestra fue puesta a 100 °C para terminar de evaporar.

Activación del catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa

La activación del catalizador empleado en la reacción de metanización de CO_2 consistió en la calcinación y reducción del material.

Calcinación

En una cápsula de vidrio se colocó el catalizador a calcinar. La cápsula se puso dentro de un tubo de cuarzo y este a su vez dentro de un horno tubular. A continuación, a la entrada del tubo de cuarzo se estableció un flujo específico de aire menor al que pudiese arrastrar la muestra. Posteriormente, se calcinó la muestra empleando una rampa de 2 °C/min hasta alcanzar 550°C. A esta temperatura se mantuvo durante cuatro horas. Transcurrido el tiempo de calcinación, se apagó el horno y se cerró el flujo de aire, dejándose enfriar la muestra hasta llegar a temperatura ambiente.

Reducción

En una cápsula de vidrio se colocó la cantidad de catalizador a reducir. La cápsula se puso dentro de un tubo de cuarzo y este a su vez dentro de un horno tubular. A la entrada del tubo de cuarzo se estableció un flujo específico de H_2 menor al que pudiese arrastrar la muestra. A continuación, se encendió el horno programado para una temperatura de reducción de 600 °C y una rampa de calentamiento de 2.5°C/min. El horno se mantuvo a 600 °C durante un lapso de 1 hora. Transcurridos los 60 minutos, se apagó el horno y se cerró el flujo de H_2, dejándose enfriar la muestra hasta llegar a temperatura ambiente. Los procesos de calcinación y reducción del catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa se llevaron a cabo al interior de un horno tubular Thermolyne 21100, el cual puede observarse en la figura 1.



Figura 1. Horno tubular Thermolyne 21100.

En la Figura 2 puede apreciarse el aspecto del catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa antes y después de su activación.

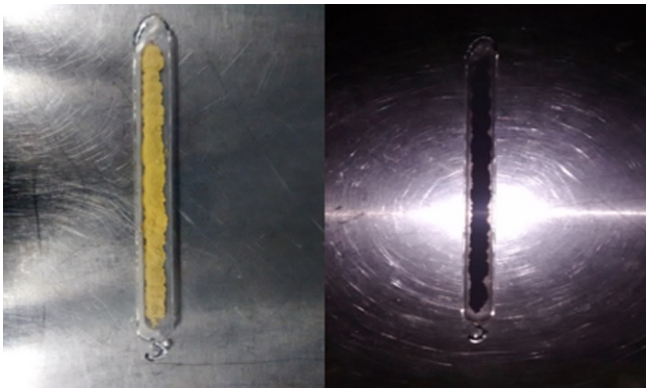


Figura 2. Catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa antes y después del proceso de activación.

Protocolo de evaluación de los catalizadores

La evaluación del catalizador se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo. Éste se compuso de un cilindro de cuarzo de 25 cm de longitud y 1 cm de diámetro en el cual se alojó una cama porosa para la colocación del catalizador. El termopar se ubicó en un termopozo sobre la cama. En la Figura 3 se puede observar que la ubicación del reactor en el sistema fue dentro del horno y se conectó a la salida del evaporador. A continuación, se describe como se realizó la evaluación de los catalizadores.

Se colocó una cama de lana de vidrio sobre el lecho del reactor. Sobre la cama de lana de vidrio se puso la cantidad de catalizador a evaluar, el cual fue previamente activado. Se colocó el reactor en su lugar de acuerdo al sistema montado para la evaluación del catalizador. Se revisó y eliminó la existencia de fugas utilizando un flujo de H_2. A fin de evitar variaciones de temperatura en su interior se sellaron los extremos del horno con lana de vidrio. Se programó el controlador de temperatura del reactor de acuerdo a las condiciones de reacción y se inició el proceso de calentamiento. Mientras el reactor alcanzaba las condiciones de temperatura necesarias para iniciar la reacción, se limpiaron las bolsas de muestreo con un flujo de N_2 y se regularon los flujos de CO_2 y H_2 a la entrada del sistema. Cinco minutos antes de comenzar la reacción, se vertió refrigerante en un recipiente para su recirculación a través del condensador durante el seguimiento de la reacción. Una vez estabilizada la temperatura de reacción, se comenzó la evaluación del catalizador permitiendo la entrada de los reactivos. Se tomaron las muestras pertinentes a la salida del sistema.

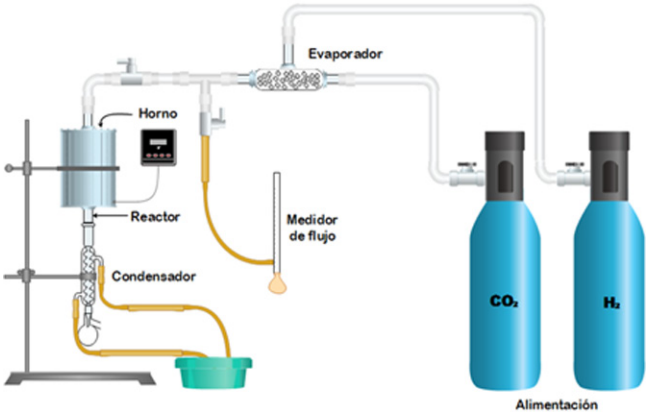


Figura 3 Representación gráfica del sistema utilizado durante la evaluación del catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa

Especificaciones de la reacción de metanación de CO_2

El catalizador se evaluó en condiciones de presión atmosférica.

Se usó una masa de 0.1 g de catalizador. Se utilizó un flujo de alimentación de CO_2:H_2 (30mL/min) en una relación 1:4. El catalizador fue evaluado a 300 °C, 350 °C, 400 °C y 450 °C usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se dejó que esta se estabilizara durante mínimo una hora a fin de tener una variación no mayor a 5 °C. Durante el seguimiento de la reacción, la temperatura del refrigerante recirculado a través del condensador se mantuvo a 0 °C +/- 6 °C. La reacción de metanación de CO_2 se siguió por un lapso de dos horas. Se tomaron muestras a la salida del sistema durante un minuto a los tiempos 1 min, 5 min, 15 min, 30 min, 60 min y 120 min.

Resultados y discusión

Caracterización del catalizador 5% Ni/CeO_2 mesoporosa

Difracción de Rayos X en polvos

El análisis de didracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Philips, modelo X´Pert, cada una de las muestras analizadas fue sometida a un barrido continuo desde un ángulo 2θ de 4 ° a 80 °, con un tamaño de paso 2θ de 0.01 ° y un tiempo por paso de 0.2 s. En la Figura 4 se muestran los difractogramas obtenidos para los materiales CeO_2, 5% Ni/CeO_2 calcinado y 5% Ni/CeO_2 calcinado y reducido En la figura se observa que cada uno de los patrones de difracción presenta picos característicos de CeO_2 (García, 2016). Adicionalmente, en los difractogramas del catalizador 5% Ni/CeO_2

calcinado y 5% Ni/CeO_2 calcinado y reducido se tienen picos pertenecientes a las fases NiO y Ni, respectivamente (Tada *et al*., 2012).

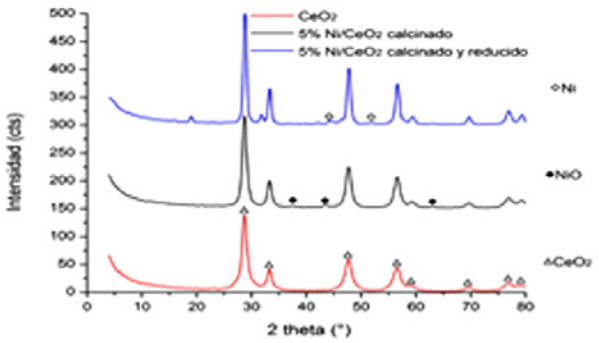


Figura 4. Difractogramas de las muestras pertenecientes al catalizador 5% Ni/CeO_2.

A partir de la Figura 4 se tiene que las fases NiO y Ni son apenas perceptibles en los difractogramas correspondientes, lo cual da indicios de una buena dispersión del metal sobre el soporte debido a la baja carga de níquel soportada. Adicionalmente, son distinguibles picos más altos y angostos para la muestra 5% Ni/CeO_2 calcinada con respecto a CeO_2, así como para la muestra Ni/CeO_2 calcinada y reducida con respecto a Ni/CeO_2 calcinada. Estas características onen de manifiesto una mayor cristalinidad y tamaño de cristal del CeO_2 al cabo de la impregnación con níquel y activación del material.

Fisisorción de Nitrógeno

El proceso de fisisorción de N_2 a 77°C se llevó a cabo en un equipo ASAP 2020 Micrometrics. para el catalizador 5 % Ni/CeO_2 se obtuvo la isoterma correspondiente que puede observarse en la Figura 5.

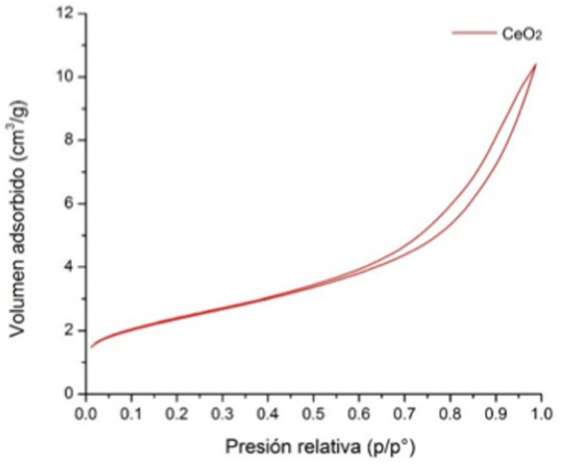


Figura 5. Isoterma de fisisorción de N_2 del soporte CeO_2.

La isoterma está clasificada según la IUPAC como de tipo IV, la cual es típica de sólidos mesoporosos. Así mismo, el ciclo de histéresis es clasificado, también según la IUPAC, como de tipo III. Éste es propio de poros laminares formados a partir de agregados de partículas laminares los cuales suelen abarcar, además, el intervalo de macroporos (Fardo y Goberna, 2012). A partir de la isoterma de fisisorción y empleando el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) se determinó un área total de 190 m^2/g. Adicionalmente, se analizó la porosidad del material en cuestión, en la Figura 6 se muestra la distribución de los diámetros de poro obtenida para éste.

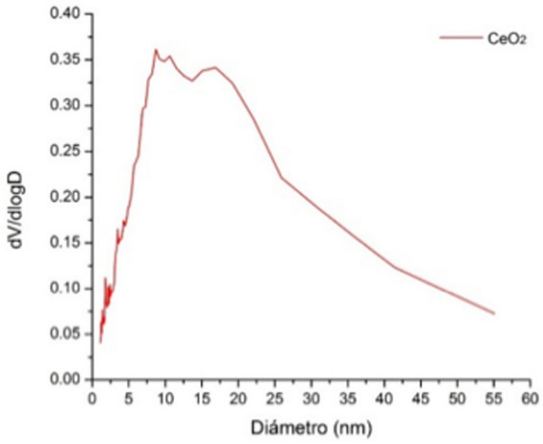


Figura 6. Distribución de diámetros de poro del soporte CeO_2.

Se observa que los diámetros de poro encontrados en el sólido tienden a ubicarse en el intervalo de los mesoporos (2 - 50) nm. No obstante, tal como lo advierte el ciclo de histéresis, una porción de la curva denota la presencia de macroporos (mayores a 50 nm). Finalmente, a partir de la porosidad expuesta por el material se calculó un diámetro promedio de poro de 13 nm, así como un volumen total de poro de 0.3 cm^3/g.

Reducción a Temperatura Programada (RTP)

A continuación, en la Figura 7, se muestran los perfiles de RTP-H_2 del soporte y el catalizador 5% Ni/CeO_2. Con respecto a la curva obtenida para el soporte, ésta presenta máximos a 530 °C y 590 °C, aproximadamente, con áreas bajo la curva correspondientes a un consumo de H_2 por gramo de sólido de 26.3 mmol/g y 11.8 mmol/g. Se tiene un consumo total de 38.1 mmol H_2/g. Referente al catalizador, el patrón obtenido presenta máximos a 440°C y 600 °C, aproximadamente. Tales picos corresponden a un consumo de H_2 por gramo de sólido de 46.2 mmol/g y 137.3 mmol/g, respectivamente. Se tiene un consumo total de 183.5 mmol H_2/g. Al respecto, se sabe que la ceria presenta dos picos de reducción al entrar en contacto con H_2: un pico menor, con máximo a aproximadamente

500°C, que corresponde a la reducción de la superficie del material, y un pico mayor, por encima de 600 °C, que se debe a la reducción de la masa del material (Lafaye *et al*., 2015).

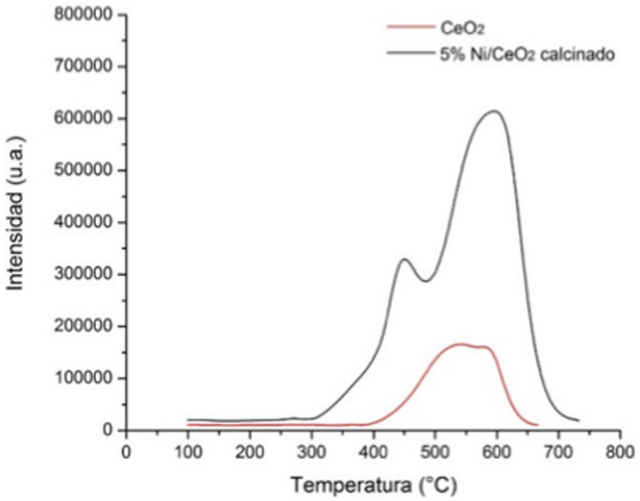


Figura 7. Perfiles de RTP-H_2 de las muestras pertenecientes al catalizador 5% Ni/CeO_2.

En lo que concierne al monóxido de níquel (NiO), éste presenta un pico de reducción característico alrededor de 400 °C (González *et al*., 2010). A partir de lo anterior, se asume que los patrones de RTP-H_2 mostrados en la Figura 7 son característicos de la reducción superficial de CeO_2 y de NiO. Por otro lado, Sohlberg *et al.* (2001) concluyeron que la reducción de la masa de CeO_2 sucede de manera espontánea a aproximadamente 392 °C. Comparando los patrones de RTP-H_2 del catalizador con respecto al soporte, se observa un considerable incremento en el consumo de H_2. Adicionalmente, este nuevo pico tiene un máximo a 600 °C, temperatura a la cual comienza la reducción típica de la masa de ceria (Lafaye *et al*., 2015). Si a esto añadimos una reducción espontanea del volumen de la ceria por encima de 392 °C resulta válido considerar que el consumo de H_2 observado en el patrón perteneciente al catalizador se debe también a la reducción de la masa de la ceria presente. La reducción de la masa de ceria explicaría la existencia de los hombros percibidos en la cima del patrón de consumo de H_2 obtenido para la ceria.

Desorción a Temperatura Programada (DTP)

En la Figura 8 se muestran los perfiles de DTP-CO_2 obtenidos para los materiales pertenecientes al catalizador 5% Ni/CeO_2. Con respecto a la curva obtenida para el soporte, ésta presenta máximos en 80 °C, 100 °C y 380 °C, aproximadamente. El área total bajo la curva corresponde a la desorción de 1.2 mmol de CO_2 por gramo de CeO_2. En cuanto a la curva perteneciente al catalizador, ésta muestra un pico a 70 °C, un hombro a 390 °C y otro menos perceptible a 460 °C, aproximadamente. El área total bajo la curva corresponde a la desorción de 0.43 mmol de CO_2 por gramo de 5 % Ni/CeO_2.

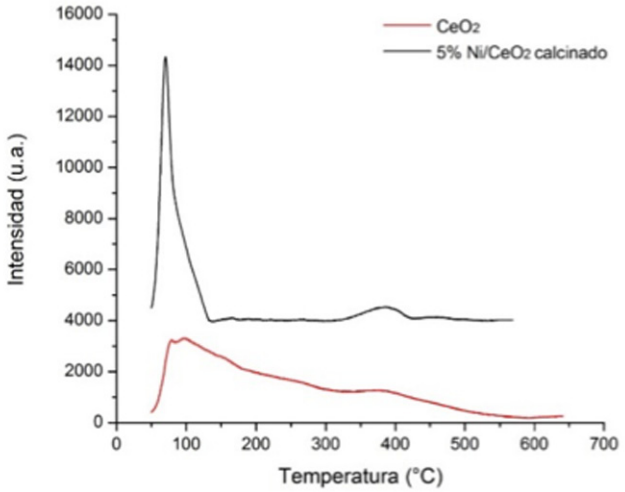


Figura 8. Perfiles de DTP-CO_2 de las muestras pertenecientes al catalizador 5% Ni/CeO_2.

A partir de los patrones mostrados en la Figura 8 se puede distinguir la presencia de cuando menos dos tipos de sitios básicos en los materiales analizados: un primer tipo de sitios de carácter débil respecto al segundo y con temperatura de desorción de CO_2 próxima a 100 °C y un segundo tipo de sitios de carácter fuerte respecto al primero y con temperatura de desorción de CO_2 próxima a 400 °C. Adicionalmente, se observa una desorción de CO_2 para cada uno de los dos tipos de sitios básicos una vez que el níquel ha sido impregnado y el material resultante ha sido activado. Respecto a la cantidad de CO_2 desorbida por el catalizador, Rao et al. (2012) reportaron una concentración de 0.3 mmol CO_2 por gramo de catalizador 5% Ni/CeO_2 preparado mediante impregnación. Al respecto, la concentración de CO_2 desorbida por el catalizador aquí sintetizado, 0.4 mmol CO_2/g, La cantidad de CO_2 adsorbida por un catalizador refiere la concentración de sitios básicos presentes en el mismo. Con respecto a la metanización de CO_2, una elevada concentración de sitios básicos mejora la generación de metano (Aziz et al., 2014) y disminuye la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción (Tada et al., 2012).

Análisis elemental

En lo que concierne a la composición elemental del catalizador, ésta se determinó mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (XEDS, por sus siglas en inglés) con un microscopio electrónico de barrido

Zeiss, modelo Supra SSVP. El análisis se hizo por triplicado cuyos resultados prácticamente iguales. En la Figura 9 se presenta uno de los espectros XEDS obtenidos durante el estudio de la muestra. También se presenta la Tabla 1 con los porcentajes promedio en peso de los elementos identificados en ella.

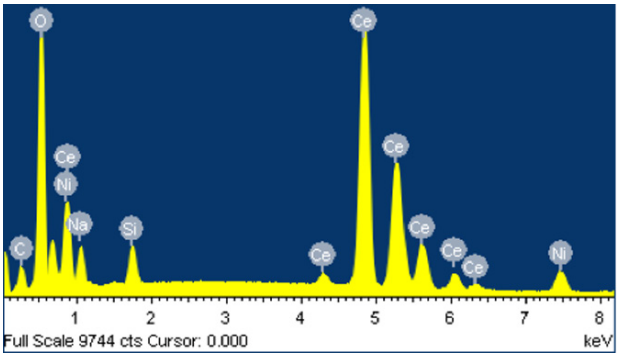


Figura 9. Espectro EDS del catalizador 5 % Ni/CeO_2.

Tabla 1. Composición del catalizador 5 % Ni/CeO_2 obtenida mediante EDS.

Símbolo	Elemento	Peso (%)
C	Carbono	5.30
O	Oxígeno	24.06
Na	Sodio	2.05
Si	Silicio	2.08
Ni	Níquel	4.35
Ce	Cerio	62.16

A partir de la tabla se tiene que los elementos en mayor porción son el cerio y el oxígeno, componentes del material utilizado como soporte en la síntesis del catalizador 5% Ni/CeO_2. Adicionalmente, el níquel se encuentra en un porcentaje próximo al ideal a soportar (5%). Por otro lado, se tiene carbono cuya presencia se atribuye a la cinta de carbono sobre la cual fue colocada la muestra para ser analizada, así como a los residuos de la plantilla empleada en la síntesis de la ceria mesoporosa utilizada como soporte (tetraetilortosilicato a partir de MCM-48). En el mismo sentido, encontrar silicio y sodio en la muestra analizada se atribuye a que estos elementos son componentes de la plantilla (MCM-48) y solución de lavado utilizada para su eliminación (NaOH), respectivamente.

Conversión de CO_2 y selectividad hacia CH_4

Dadas las especificaciones del equipo utilizado para el análisis de las muestras tomadas durante la evaluación del catalizador 5% Ni/CeO_2, los cálculos de conversión y selectividad hacen referencia únicamente a productos orgánicos. Con la finalidad de encontrar la temperatura de reacción óptima para mayores porcentajes de conversión, selectividad y rendimiento, la metanización de CO_2 se llevó a cabo a 300 °C, 350 °C, 400 °C y 450 °C. En la Figura 10 se muestran los porcentajes de conversión de CO_2 hacia productos orgánicos obtenidos durante la evaluación del catalizador 5% Ni/CeO_2.

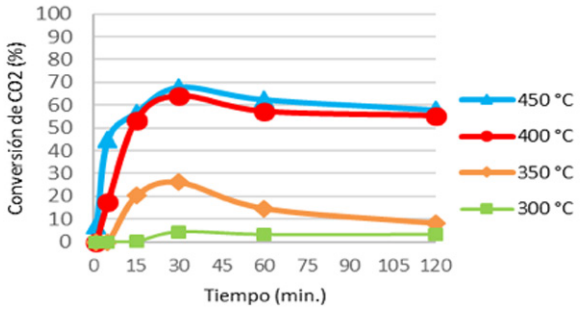


Figura 10. Conversión de CO_2 hacia productos orgánicos del catalizador 5 % Ni/CeO_2.

Se observa que la conversión aumenta con el paso del tiempo hasta alcanzar un máximo después de 30 minutos de reacción, aumentando el porcentaje de conversión a mayor temperatura alcanzando un máximo de 70% a 450°C. Comparando el incremento en la conversión de CO_2 a las diferentes temperaturas, se tiene que la ganancia de llevar a cabo la metanización de CO_2 a 450°C con respecto a 400 °C es menor al 4 %. Es por esto que 400°C es considerada como la temperatura óptima en favor de la conversión de CO_2 cuando se emplea el catalizador 5% Ni/CeO_2.

Referente a la selectividad del catalizador hacia la formación de metano, en la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos.

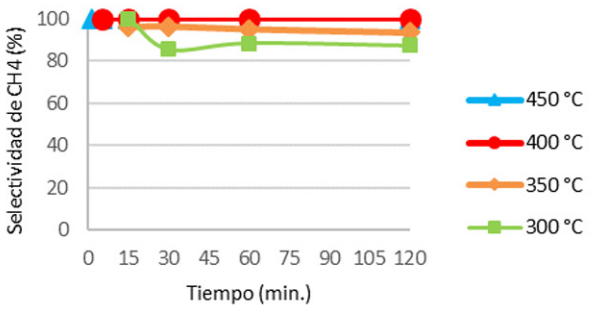


Figura 11. Selectividad hacia CH_4 de entre los productos orgánicos formados del catalizador 5% Ni/CeO_2.

A partir del patrón de selectividad de la reacción llevada a cabo a 300 °C se observa que la producción de metano

disminuye a los 30 minutos, tiempo en el que se tiene la mayor conversión de CO_2. Este comportamiento resulta lógico al considerar que a una mayor reacción de CO_2 para formar productos orgánicos incrementa también la posibilidad de que se formen productos distintos al metano. Para la reacción a 300 °C, como productos adicionales al metano se obtuvo etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8) en menor porcentaje. Respecto a la reacción ocurrida a 350 °C, únicamente se obtuvo etano además de metano. Aunado a lo anterior se observa que la selectividad hacia metano es mayor a temperaturas de reacción más elevadas. Este hecho deriva en obtener únicamente metano en las reacciones llevadas a cabo a 400 °C y 450 °C. Al respecto, cabe mencionar que Tada *et al.* (2012) reportó una tendencia similar para 10% Ni/Al_2O_3 y 10% Ni/MgO seguida de un decremento de la selectividad a elevadas temperaturas. No obstante, para 10% Ni/CeO_2 y 10% Ni/TiO_2 reportan porcentajes de selectividad cercanos a 100%.

El catalizador aquí sintetizado presenta una eficiencia en la metanización de CO_2 similar a la reportada por Tada *et al.* (2012) para los catalizadores 10 % Ni/MgO y 10% Ni/TiO_2. Las propiedades catalíticas del material se atribuyen básicamente a los siguientes factores.

Soporte empleado: al cabo del sometimiento del catalizador 5% Ni/CeO_2 a un proceso de reducción se supone la generación de vacantes de oxígeno y sitios básicos en la ceria mesoporosa utilizada como soporte. Por otro lado, dada la estructura mesoporosa del soporte y su elevada área superficial, se considera que el catalizador 5% Ni/CeO_2 posee también una mesoestructura y elevada área superficial que contribuye a una mejor difusión de los reactivos, así como a la generación de una mayor cantidad de vacantes de oxígeno y sitios básicos.

Elemento activo y carga soportada: adicional a que por naturaleza el níquel presenta porcentajes de conversión de CO_2 y selectividad hacia CH_4 favorables, el utilizar bajas cargas de este elemento en el proceso de impregnación permite la formación de partículas de reducido tamaño, una mejor difusión de éstas y alta selectividad hacia la formación de metano (Aziz et al., 2015).

Por otro lado, cabe destacar que la eficiencia del catalizador 5% Ni/CeO_2 no resultó tan alta como había sido previsto tomando como referencia los datos reportados por Tada et al. (2012) quien obtuvo una selectividad del 100% para la reacción llevada a cabo a 350 °C utilizando el catalizador 10% Ni/CeO_2, Lo cual se atribuye a la diferencia de los valores de la Velocidad Espacial de Gas por Hora (GHSV, por sus siglas en inglés) utilizados: 10000 para el catalizador 10% Ni/CeO_2 y 129960 para el 5% Ni/CeO_2, lo cual pone en ventaja al primero.

Conclusiones

El consumo de H_2 (183.57 mmol H_2/g) y desorción de CO_2 (0.43 mmol CO_2/g) aluden un alto número de sitios activos, sitios básicos y vacantes de oxígeno en el material.

Dado el carácter mesoporoso y la distribución del diámetro de poro (5 nm-25 nm) del soporte empleado en la síntesis del catalizador, es posible que el elemento activo, se haya alojado tanto en la superficie externa como en la superficie porosa del soporte.

La conversión de CO_2 incrementa con el paso del tiempo alcanzando un máximo a los 30 minutos, así como con el aumento de la temperatura.

En cuanto a la selectividad hacia la formación de CH_4, ésta disminuye a mayor conversión de CO_2, no obstante, este comportamiento deja de observarse a medida que incrementa la temperatura.

Agradecimientos

LFGB Agradece al Área de Química Aplicada de la UAM-A y al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid por los materiales proporcionados. A la Ingeniera Guadalupe Paulina Gijón Pedraza y al Maestro en Ciencias Misael García Ruiz por el apoyo técnico, así como a la Doctora Mirella Gutiérrez Arzaluz y al Ingeniero Eder Avelar Juárez por su asistencia durante la caracterización de los materiales

Referencias

Aziz M. A., Jalil A.A., Triwahyono S., Mukti R. R., Taufiq-Yap Y. H., Sazegar M. R. (2014). Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO_2 methanation. *Applied Catalysis B: Environmental,* 147: 359–368.

Aziz M. A., Jalil A. A., Triwahyono S., Ahmad A. (2015). CO_2 methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chemistry*, 17: 2647–2663.

Fardo M. S., Goberna C. (2012). Técnicas de análisis y caracterización de Materiales, 2ª Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas p. 221-228. Biblioteca de Ciencias, Madrid.

García M. (2016). Síntesis y caracterización de Pt soportado en óxido de cerio mesoporoso para la

conversión de glicerol en productos de alto valor agregado. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Azcapotzalco), México.

González D. V. M., Ternero F., Pereñiguez R., Caballero A., Holgado J. P. (2010). Study of nanostructured Ni/CeO_2 catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A General*, 384: 1–9.

International Energy Agency (2015). Energy and Climate Change, World Energy Outlook Special Report, International Energy Agency, Paris.

Lafaye G., Barbier J., Duprez, D. (2015). Impact of cerium-based support oxides in catalytic wet air oxidation: Conflicting role of redox and acid–base properties. *Catalysis Today*, 253: 89-98.

Rao P. V. R., Kumar V. P., Rao G. S., Chary K. V. R. (2012). Vapor phase selective hydrogenation of acetone to methyl isobutyl ketone over Ni/CeO_2 catalysts. *Catal. Sci. Technol*., 2: 1665–1673.

Sohlberg K., Pantelides S. T., Pennycook S. (2001). Interactions of Hydrogen with CeO_2. *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 6609-6611.

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. *Int J. Hydrogen Energy* 37:5527–5531

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Conversión fotocatalítica de CO_2, usando materiales metal-orgánicos amino nano estructurados (NH_2-Nano-MOFs)

Acosta Zepeda Adrian[1*], Rojas García Elizabeth[1,2], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Área de Química de materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESIQIE, Av. Instituto Politécnico Nacional, Lindavista, Nueva Industrial Vallejo, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: adriaan.aaz@gmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
1/septiembre/2017

Palabras clave
Fotocatálisis, MOF, UIO-66

Keywords
Photocataliysis, MOF, UIO-66

RESUMEN

Recientemente se ha demostrado que las MOFs tienen buenas propiedades semiconductoras para su uso en reacciones fotocatalíticas. En este trabajo se usaron dos estructuras, Nano-UIO-66 (Zr) y Nano-NH_2 UIO-66 (Zr), los cuales fueron sintetizados por el método solvotermal variando los tiempos de reacción con el fin de reducir el tamaño de partícula. Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X, espectroscopia UV-Visible, FT-IR y Raman y fisisorción de nitrógeno a 77K. Los materiales obtenidos se evaluaron en un sistema semicontinuo, los productos de la evaluación se determinaron mediante cromatografía de gases. Los resultados de la caracterización muestran que la incorporación del grupo amino en la MOF no modifica la estructura de este material. La presencia del grupo amino en la MOF muestra un incremento en la actividad catalítica con respecto al convencional Nano-UIO-66 (Zr). Los resultados de la evaluación muestran una selectividad del catalizador hacia el metanol.

ABSTRACT

Recently, it has been shown that MOFs have good properties as semiconductors for use in photocatalytic reactions. In this work, Nano UIO-66(Zr) and Nano-NH_2 UIO-66 (Zr) was synthesized by solvothermal method at different reaction times in order to reduce the particle size. After, synthesized materials were characterized using X-ray diffraction, UV-Visible, Infrared, Raman spectroscopy, and N_2 adsorption-desorption at liquid N_2 at 77 K. The materials obtained were evaluated in a continuous system. The reaction products were determinate by gas chromatography. The results of the characterization showed that the incorporation of amino group in the MOF not show change in its structure. The presence of amino group in MOF increases its catalytic activity that than Nano-UIO-66 (Zr). The results of catalytic activity obtained showed that these materials are very active and selective to methanol.

Introducción

Actualmente, el calentamiento global es uno de los problemas ambientales más graves derivado del uso de combustibles fósiles, los cuales generan gases producto de la reacción de combustión. Uno de estos gases es el CO_2, el cual es un gas de efecto invernadero (GEI) y se encuentra también de forma natural en la atmósfera; sin embargo, la alta demanda de estos energéticos, la deforestación, el cambio de uso de suelo, entre otras actividades humanas, ha hecho que la concentración en la atmósfera se eleve contribuyendo así al calentamiento global.

El Banco Mundial estima que en 2011 la emisión mundial de CO_2 fue de 4.9 toneladas métricas per cápita (The World Bank). México en 2012 ocupó el décimo tercer lugar a nivel mundial en la emisión de toneladas de CO_2 a la atmósfera, derivadas de la quema de combustibles fósiles, con una aportación del 1.4% al total de las emisiones globales de este gas (Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016). En el Foro de Davos, Suiza, celebrado en enero de 2010, México se comprometió a reducir sus emisiones GEI en un 20% para el 2020 y en un 50% para el 2050 (Secretaría de Energía, 2012), lo cual representa un reto para el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan cumplir con estas especificaciones y mitigar esta problemática en el país y en el mundo. La generación de energía por combustión de combustibles fósiles domina las emisiones de CO_2 y éstos se irán inevitablemente agotando. Por ello es necesario, por una parte, disminuir las emisiones de CO_2 y por otro lado producir combustibles como el metanol, etanol y metano. La reducción fotocatalítica de CO_2 y agua es una reacción que por un lado permitirá disminuir las emisiones de CO_2 y obtener productos como el metanol, etanol, metano e hidrógeno los cuales son considerados combustibles renovables que permitirían disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles. Sin embargo, actualmente la necesidad más inmediata en esta tecnología es el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a la luz visible.

Las estructuras metal orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés), también conocidas como polímeros de coordinación porosos o PCP, son una clase de materiales porosos construidos a partir de nodos que contienen un metal (también conocidas como unidades de construcción secundarias, o SBUs por sus siglas en inglés) y ligandos orgánicos. Debido a su capacidad de ajuste estructural y funcional, el tema de las MOFs se ha convertido en una de las áreas de rápido crecimiento en la química (Kitagawe et al., 2014).

Estos materiales por lo general presentan hasta 10,000 m^2g^{-1} de superficie específica, y 1 cm^3/g de volumen específico de poro, que se encuentran entre los valores más altos registrados para cualquier material. También tienen una estructura abierta muy amplia en la que el espacio libre disponible para las moléculas huésped puede alcanzar hasta el 90% del volumen del cristal (Rowsell, 2004).

Las MOFs están siendo de gran interés debido a que algunas presentan propiedades fotocatalíticas, las cuales permiten la formación de los portadores de carga (huecos h^+ y electrones e^-) que son producidos en la absorción de energía igual o mayor a la banda prohibida (Eg), que separa la banda de valencia (BV) de la banda de conducción (BC) (Teng, 2014).

Las MOF con propiedades fotosensibles pueden tener un papel activo pues los ligandos orgánicos pueden absorber fotones y convertir un estado excitado fotogenerado y transferir electrones por parte del ligando al centro metálico (Katrien et al., 2013; Nasalevich et al., 2015; Herme et al., 2015).

En la síntesis de las MOFs, los ligando más comunes son policarboxilatos aromáticos, pues debido a su exceso de electrones, después de absorber fotones pueden transferir éstos a los centros metálicos unidos a ellos (Maykel de Miguel et al., 2012; Katrien, 2014). Además, los ligandos tienen bandas de absorción intensas centradas a una longitud de onda de 250 nm y dependiendo de los sustituyentes, ésta se puede desplazar hasta los 300 nm e inclusive hasta la región en el visible por lo cual, el uso de materiales MOFs como fotocatalizadores es un campo muy amplio y emergente. La sustitución adecuada de ligantes permite diseñar una MOF que presente respuesta a la luz visible. Un claro ejemplo es la influencia de sustituir al grupo –NH2 en el ligante orgánico ácido tereftálico (H_2BDC,) donde este grupo amino introduce estados de interbanda que absorbe en el espectro visible sin modificar la estructura cristalina de la MOF, ver figura 1.

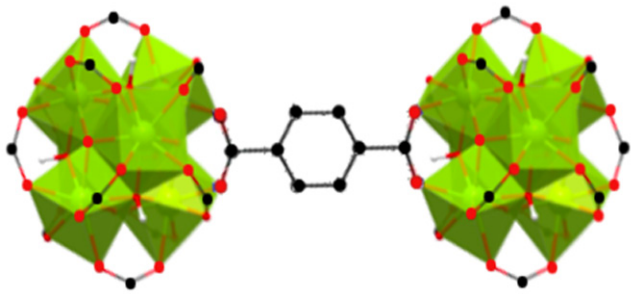


Figura 1. Estructuras hidroxiladas unidas mediante el ligante H_2BDC [UIO-66]

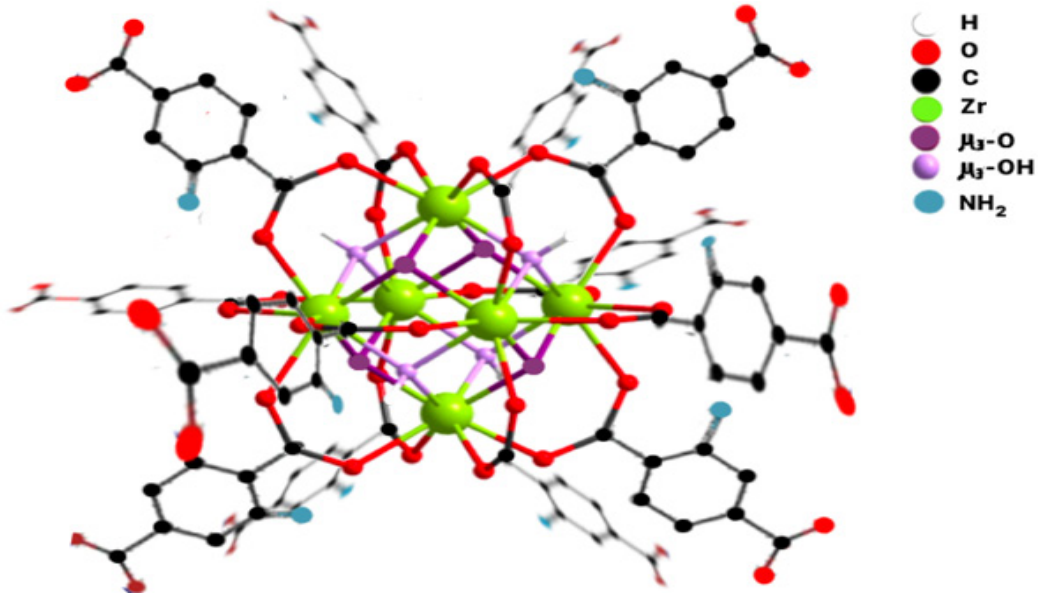


Figura 2. Representación esquematica de la estructura de $[Zr_6O_4(OH)_4]$ con NH_2 BDC como ligante orgánico [NH_2 UIO-66]

La introducción del grupo amino permite una mayor absorción de fotones y por lo tanto un aumento en la eficiencia fotocatálitica para la fotorreducción de CO_2. Otra razón que justifica el uso de las MOFs en la fotoreducción de CO_2 es la presencia de sitios abiertos de metal (metal-sites open) que mejoran el rendimiento, proporcionándoles un mecanismo para la separación de pares polares/no polares, tales como el CO_2/CH_4. El mecanismo de adsorción selectiva puede ocurrir debido a la coordinación del CO_2 al centro metálico, es decir, $O=C=O...Cu^{2+}$ (Sabouni, 2014)

Algunos de los retos que se tienen a mejorar es la estabilidad térmica y química de las MOFs. Low y su equipo de trabajo han demostrado que la hidroestabilidad de las MOF´s aumenta conforme aumenta la valencia del metal. Un ejemplo son las formadas con metales tetravalentes (Zr, Ti). (Low et al., 2009)

La MOF UiO-66 $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$ (Zr IV) tiene una forma hidroxilada y está construida de unidades hexanucleares $[Zr_6O_{32}]$ (Figura 2). El oxo-clúster $[Zr_6O_4(OH)_4]$ está interconectado a lo largo de los bordes por los carboxilatos de 12 ligandos BDC para formar una estructura cúbica, las estructuras 3D tienen cagas tetraédricas y octaédricas. Cada átomo de Zr se encuentra en una geometría anti prismática-cuadrada.

En la figura 2 se puede observar un esquema de la estructura de NH_2 UIO-66, en la cual cada átomo de zirconio está coordinado con 8 átomos de oxígeno: cuatro correspondientes a los oxígenos que a su vez están enlazados a un carbono proveniente del ligando orgánico (NH_2BDC), y alternativamente los otro cuatro corresponden a los grupos μ_3-O y μ_3-OH, que permiten la unión de los átomos metálicos de Zr en el centro del clúster (Cavka et al., 2008)

Metodología

Síntesis de los materiales

Se realizaron dos materiales; UIO-66 (Zr) y NH_2 UIO-66 (Zr). De los cuales se modificó el tiempo de síntesis para disminuir el tamaño de partícula y aumentar el rendimiento catalítico de la reacción. Para cada material se utilizaron tres tiempos de síntesis solvotérmica: 6, 12 y 20 horas.

Síntesis UIO-66

Se midieron 16.6 mL de DMF y 0.5533 g de H_2BDC y se mezclaron en un matraz de bola con agitación constante a temperatura ambiente hasta disolver. Posteriormente, se agregaron a la disolución anterior 1.0733 g de zirconio (IV) oxicloruro octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ≥99.5% Sigma Aldrich) y 0.2 mL de ácido clorhídrico (HCl, 36.5-38% J. T. Baker). La disolución anterior se colocó en un baño de arena con sistema de recirculación a 150 °C durante 6, 12 y 20 horas, para evitar que el DMF se evapore. El sólido obtenido se filtró y lavó dos veces con DMF y una vez con MeOH. Finalmente, el sólido

obtenido se secó a 100 °C durante 12 horas. (Horcajada et al., 2014).

Síntesis NH_2 UIO-66

Se llevó a cabo un procedimiento similar al de la síntesis de UIO-66, únicamente se realizó una corrección de peso molecular al utilizar NH_2 H_2BDC en lugar de H_2BDC, los cálculos para este paso se muestran a continuación:

$$\left(\frac{0.5533g\ H_2BDC}{166.13\frac{g}{mol}H_2BDC}\right)\left(181.15\ \frac{g}{mol}\ NH_2H_2BDC\right) = 0.6033\ g\ NH_2H_2BDC$$

Entonces para el caso del NH_2 UIO-66, se pesaron 0.6033g de NH_2 H_2BDC.

Caracterización

Se caracterizarón los seis materiales sintetizados (UIO-66; 6, 12 y 20 horas, y NH_2 UIO-66; 6, 12 y 20 horas) con las siguientes técnicas:

La estructura y tamaño de cristal se determinó mediante los análisis de difracción de rayos-X en un equipo Philips X'Pert y la herramienta *Scherrer calculator* del software *X´pert HighScore* respectivamente.

Las propiedades texturales de los materiales fueron obtenidas mediante la fisisorción de nitrógeno a -196ºC en un equipo BELSORP-Max de la marca BELJAPAN. El band gap de las muestras se determinó en un equipo de espectroscopia UV-Vis en el modo de reflectancia difusa. Los análisis de espectroscopia FTIR se realizaron en un equipo Thermo Scientific (Thermo) mediante el método de pastilla con KBr y finalmente para los análisis de espectroscopia Raman se utilizó un equipo Renishaw InVia.

Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica fue realizada con el estudio de la conversión de CO_2 y H_2O en productos de valor agregado como etanol, metanol y ácido fórmico. Ésta se realizó bajo radiación de luz UV con una lámpara UVGL-25 de 4W en una longitud de onda de 254 nm.

La reacción fotocatalítica se realizó utilizando 20 mg de catalizador, 10 mL/min de CO_2, 40 mL de DI-H_2O (pH de 5.3) en un reactor de cuarzo con agitación magnética constante. Primero se dejó agitando 30 minutos bajo condiciones de oscuridad para saturar el catalizador con CO_2, después de este tiempo se tomó una alícuota para su estudio, la cual se referenció como tiempo cero. Una vez encendida la lámpara se tomaron alícuotas a los 10 y 30 minutos, y después cada hora hasta cumplir 8 horas de reacción. Las alícuotas fueron analizadas mediante un cromatógrafo de gases GC System HP 6890, equipado con un inyector Agilent Technologies 7683B (Figura 3).



Figura 3. Sistema de reacción en reactor Batch.

Resultados y discusión

Caracterización

En las figuras 4 y 5 se muestran los difractogramas de rayos-X (DRX) correspondientes a los materiales UIO-66; 20, 12 y 6 horas y NH_2 UIO-66; 20, 12 y 6 horas. En todos se pueden observar los patrones de difracción característicos de estos materiales, que también han sido reportados anteriormente por el grupo de Biswas (Biswas et al. 2013). Además, se aprecian picos bien definidos para UIO-66; 20 y 12 horas, así como para NH_2 UIO-66; 20 y 12 horas, que comprueban una buena cristalinidad de los materiales. Para los casos de la incorporación del grupo amino en el ligando orgánico, éste no modifica la estructura del UiO-66. Como lo describe el grupo Lillerud (Cavka et al., 2008).

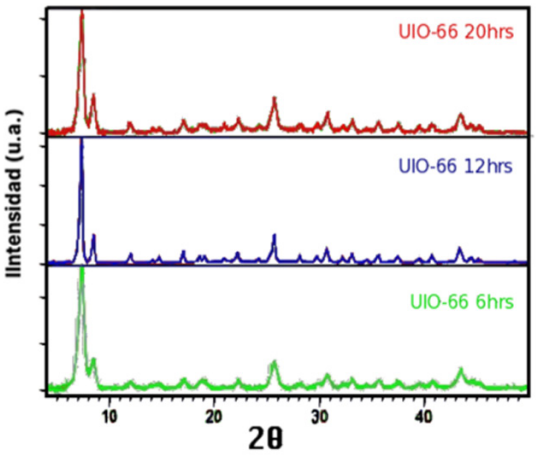


Figura 4. DRX para los tres tiempos de síntesis UIO-66.

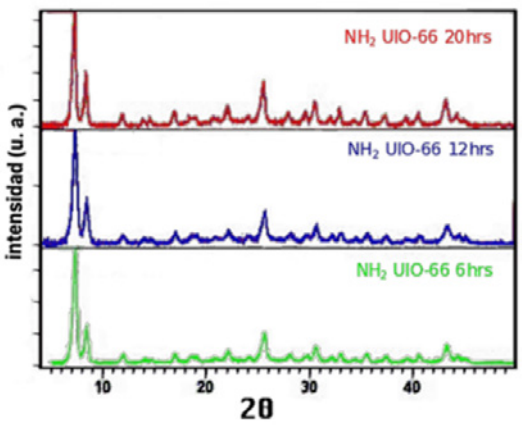


Figura 5. DRX para los tres tiempos de síntesis NH_2 UIO-66.

Se realizaron espectroscopias de infrarojo por transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar los materiales (Figuras 6 y 7). En ambas figuras se muestran los mismos espectros para todos los tiempos correspondientes a cada material. Los picos de absorción que se encuentran entre 650 y 1700 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los ligandos orgánicos BDC; las vibraciones entre 650 y 900 cm^{-1} son asigandas a las vibraciones de flexión fuera del plano del enlace C-H y a 1140 cm^{-1} las flexiones dentro del plano. Además, entre 1430 y 1625 cm^{-1} se encuentra el modo de estiramiento entre enlaces C-C.

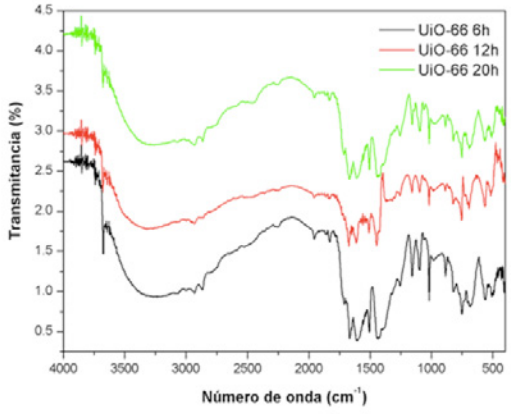


Figura 6. Espectroscopia FT-IR UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

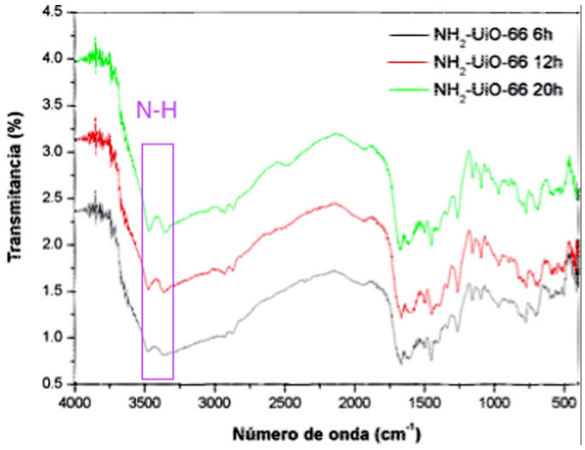


Figura 7 Espectroscopia FT-IR NH_2 UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

En la figura 8 se observan en 3441 y 3379 cm^{-1} los picos de absorción correspondientes a enlaces N-H del grupo amino. (Kandiah et al., 2010).

Además, el análisis de espectroscopia Raman (Figura 9) muestran en la región de 650 a 1700 cm^{-1} los picos correspondientes al ligando orgánico, mientras los correspondientes a la parte metálica estan por debajo de 600 cm^{-1}. En la region de 650 a 1140 cm^{-1} se encuentran los picos correspondientes a las vibraciones C-H y de 1430 a 1625 cm^{-1} los correspondientes a las vibraciones de C-C. En el caso del espectro Raman del NH_2-UIO-66 no se logra observar el pico a 650 cm^{-1}, el material es fluorescente y se pierden un poco la intensidad de las señales. (Liang et al., 2017)

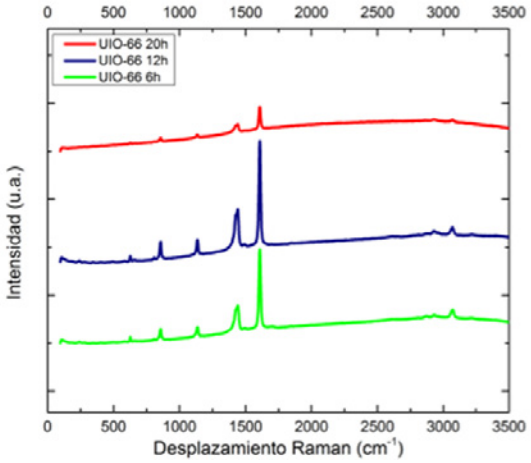


Figura 8. Espectroscipía Raman UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

Tabla 1. Propiedades texturales y brecha energetica de UIO-66 y NH_2 UIO-66.

Muestra	Brecha energética directa (eV)	Brecha energética indirecta (eV)	Tamaño de partícula (nm)	**Área BET** (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
UIO-66 6hrs	3.86	4.03	25.3	740	1.118	6.0
UIO-66 12hrs	3.94	4.13	40.4	775.4	0.665	3.4
UIO-66 20hrs	3.92	4.05	57.7	1316.3	2.095	6.3
NH_2 UIO-66 6hrs	2.81	3.0	33.7	500.4	1.279	10.2
NH_2 UIO-66 12hrs	2.82	3.0	25.3	1134.3	2.523	8.9
NH_2 UIO-66 20hrs	2.83	3.03	134.9	680.1	1.023	6.0

Los resultados de la espectroscopia UV-Vis para UIO-66 (Figura 9) muestran una primera banda de absorción alrededor de 325 nm, la cual es atribuida a los transportadores de carga de los átomos de O a los de Zr (transferencia ligando-metal) (Liang et al., 2017). Para NH_2 UIO-66 la primer banda de absorción se muestra desde la región visible a unos 440 nm (Figura 9), esto indica la influencia del grupo amino en el material, el cual incorpora un grupo cromóforo dándole una tonalidad amarilla al material (Kim et al., 2013).

Además, para los dos materiales se logran observar ligeros desplazamientos en las bandas de absorción correspondientes a cada tiempo de síntesis. Esto también se puede observar en la tabla 1, donde los valores de la brecha energética varían con respecto al tamaño de partícula.

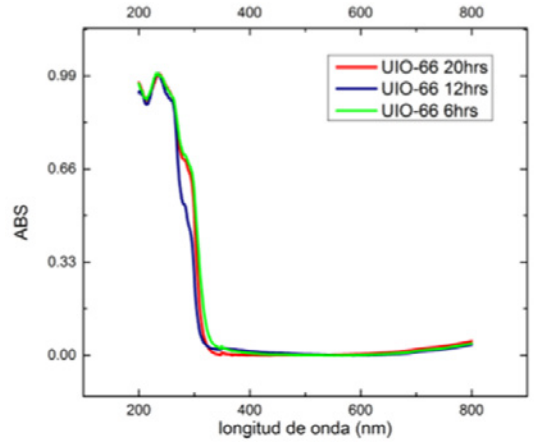


Figura 9. Espectroscopía UV-Vis UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

La incorporación del grupo amino disminuyó considerablemente los valores de la brecha energética; obteniendo el menor valor para NH_2 UIO-66 6 h de 2.81 y 3.0 eV directa e indirectamente, respectivamente (Figura 10).

Fu Y. y su equipo de trabajo han descrito el mecanismo de transferencia de electrones ligando orgánico-clúster metálico en las NH_2-MOFs; el grupo amino genera un efecto antena captora de fotones, de tal manera que por un lado el ligando orgánico permite absorber la luz y también transfiere los portadores de carga fotoexcitados hasta el clúster metálico, ellos en su publicación comprobaron que hay una reducción del metal tetravalente (Ti) por el electrón proveniente del ligando orgánico (Fu et al., 2011), y que para este caso hay una reducción de Zr (IV) a Zr (III), lo que permite que el CO_2 de la reacción fotocatalítica sea reducido.

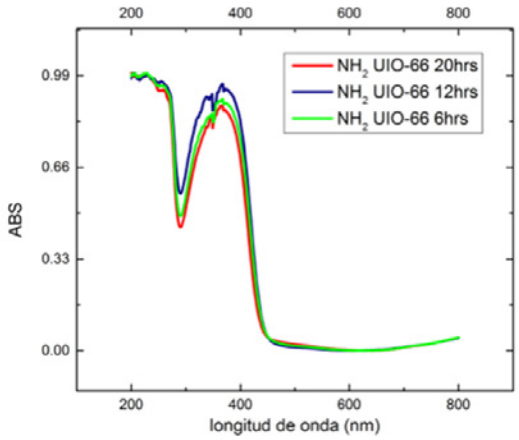


Figura 10. Espectroscopía UV-Vis NH_2 UIO-66 para los tres tiempos de síntesis.

La Figura 11 muestra las isotermas de adsorción de CO_2 a 1 atm y 298 K, en las cuales podemos observar que las

isotermas que presentan mayor adsorción de CO_2 son la sintetizadas en 6 horas para ambos materiales NH_2 UIO-66 6 h (34 cm^3/g) y UIO-66 20 horas (32 cm^3/g).

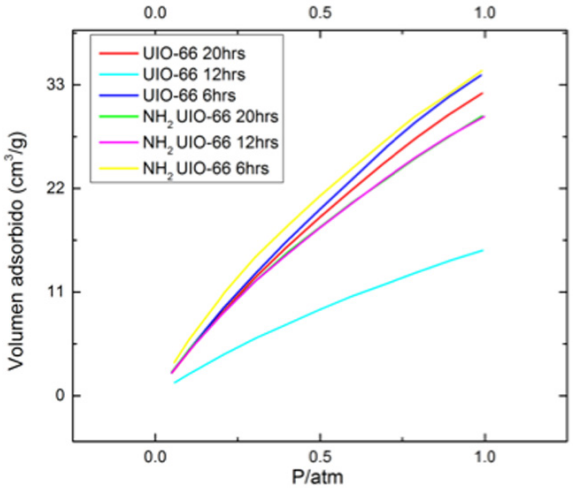


Figura 11. Isotermas de adsorción de CO_2 (1atm, 298 K).

Evaluación fotocatalitica

Los dos materiales que mayor actividad fotocatalítica mostraron fueron el NH_2 UIO-66 6 h y UIO-66 6h (Tabla 2).

Estos materiales mostraron ser selectivos a la produccion de metanol (MeOH) y en menor proporción a etanol (EtOH) (Tabla2). Además, es importante observar que la incorporación del grupo amino permite incrementar considerablemente su actividad y selectividad hacia MeOH.

El NH_2 UIO-66 6 h, presentó además la mayor cantidad de CO_2 adsorbido (Figura 13) y si bien no es el que tiene el menor tamaño de partícula (Tabla 1), si presenta el menor valor de brecha energética.

EL UIO-66 6 h fue el que presentó el menor tamaño de partícula de todos los materiales de este tipo, así los menores valores de brecha energética.

Las figuras 12 y 13 muestran la actividad catalitica durante las ocho horas de reacción. Siendo asi la mayor actividad durante la primera hora de reacción.

Tabla 2. Mayores actividades mostradas para cada uno de los materiales y productos de reacción obtenidos.

Muestra	Producción (micromoles /gcat*h)		
	MeOH	EtOH	Ácido fórmico
UiO-66 6h	41.2	9.4	0
UiO-66 12h	476.46	5.4	0
UiO-66 20h	413.89	610.75	24.63
NH2-UiO-66 6h	1437.75	205	31.93
NH2-UiO-66 12h	211.09	12.96	0
NH2-UiO-66 20h	834.41	536.91	31.82

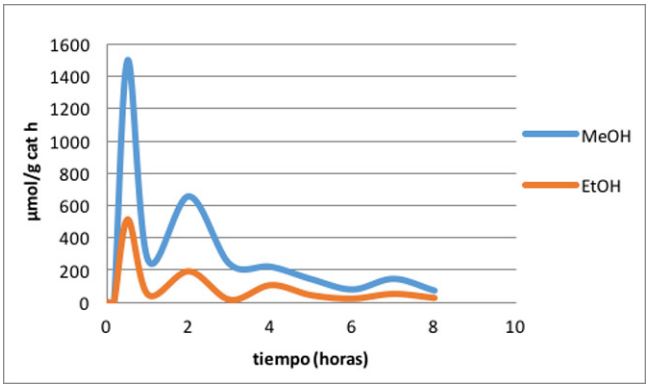


Figura 12. Actividad catalítica de UIO-66 con 6 h de síntesis.

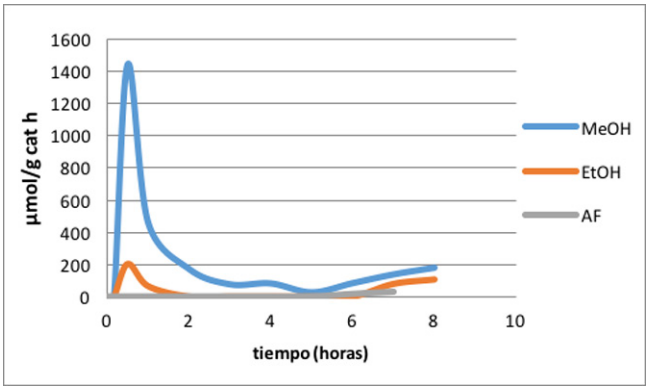


Figura 13. Actividad catalítica de NH_2 UIO-66 con 6 h de síntesis.

Conclusiones

El material que mostró más actividad catalítica fue el *NH2-UiO-66 6h,* con un tamaño de partícula de 33.7nm, lo que muestra que la incorporación del grupo amino y

un menor tiempo de síntesis por el método solvotermal mejora significativamente el proceso de conversión de CO_2, así como una disminución de la banda prohibida. La adición del grupo amino permite captar fotones de la luz y dirigirlos a los sitios de reacción, lo cual mejora considerablemente la actividad, acompañada de una disminución de la banda prohibida y mayor capacidad de adsorción de CO_2.

Los resultados obtenidos en este trabajo son un aporte importante ya que al disminuir el tiempo de síntesis solvotérmica del material, también se están reduciendo el gasto energético y los costos de producción que esto conlleva.

Agradecimientos

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

A cada una de las personas que con su esfuerzo diario colaboraron en la realización de este trabajo.

Referencias

Abbasi A. T. S. (2012). A three-dimensional highly stable cobalt (II) metal–organic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and physical properties. *Metal Chem*., 679-685.

Cavka H. J., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., and Lillerud K. (2008) A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc*., 130, 13850–13851

Florence R., Horcajada P. (2014). In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. *American Chemical Society*, 53, 2491–2500

Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., y Li Z. (2011). An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO_2 Reduction. *Angew. Chem. Int.*, 51, 3364 –3367

Herme G. Baldovi, M. K. (2015). Transient absorption spectroscopy and photochemical reactivity of CAU-8. *Journal of Materials Chemistry C, 3*, 3607-3613.

Horike S. (2009). Soft porous crystals. *Nature Chemistry*, *1*, 695.

Kandiah M., Usseglio S., Svelle S., Olsbye U., Lillerud K., y Tilset M. (2010). Post-synthetic modification of the metal–organic framework compound UiO-66. *J. Mater. Chem*., 2010, 20, 9848–9851.

Katrien G. M., Laurier, F. V. (2013). Iron (III)-Based Metal–Organic Frameworks as Visible Light Photocatalysts. *American Chemical Society*, *135*, 14488 –14491.

Katrien G. M., Laurier E. F. (2014). Delayed electron–hole pair recombination in iron (III)-oxo metal–organic frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 5044 - 5047.

Kim S., Kim J., Kim Hee-Young, Cho H., Ahn W. (2013). Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH_2-MIL-125. *Catalysis Today* 204 (2013) 85– 93

Kitagawa, H.C. (2014). Metal–Organic Frameworks (MOFs). *The Royal Society of Chemistry*, 5415-5418.

Low J. J., Benin I., Jakubczak P., Jennifer F. Abrahamian, Syed A. Faheem, y Richard R. Willis. (2009). Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. *J. Am. Chem. Soc*., *131*, 15834–15842.

Liang Q., Zhang M., Zhang Z., Liu C., Xu S., Li Z. (2017). Zinc phthalocyanine coupled with UIO-66 (NH_2) via a facile condensation process for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* 690, 123-130.

M. A. Nasalevich, a. R.-F. (2015). Co@NH2-MIL-125 (Ti): cobaloxime-derived metal–organic framework-based composite for light–driven H_2 production. *Energy & Environmental Science*, *8*, 364–375.

Maykel de Miguel, F. R. (2012). Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal–Organic Framework MIL-125(Ti)-NH2. *Chem. Phys. Chem., 13*, 3651 – 3654.

Rowsell J. L., Yaghi O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, *73:* 3–14.

Secretaría Del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2016). *Guía de Usuario: Registro Nacional de Emisiones (RENE).* Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.

Secretaría de Energía. (2012). *Atlas de Almacenamiento Geológico de CO_2, México.* México.

Sabouni R. (2014). Carbon dioxide capturing technologies: a review focusing on metal organic framework materials (MOFs). *Environ Sci. Pollut. Res. Int., 8,* 5427–5449.

Shyam B., Pascal Van Der V. (2013) A General Strategy for the Synthesis of Functionalized UiO-66 Frameworks: Characterization, Stability and CO_2 Adsorption Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2154–2160.

Teng Zhang W. L. (2014). Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *The Royal Society of Chemistry*, *43:* 5982 – 5993.

The World Bank. (s.f.). *The World Bank dates*. Obtenido: http://datos.bancomundial.org/indicator/EN.ATM.CO2E.PC?locations=MX.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Identifying the active sites in catalytic hydrodesulfuration

Marcos May Lozano*

Universidad Autónoma Metropolitana, Depto. de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, CDMX, C. P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:
19/junio/2017

Aceptado:
28/julio/2017

Palabras clave
HDS, catálisis, Chianelli

Keywords
HDS, catalysis, Chianelli

RESUMEN

Este artículo analiza las evidencias de estudios experimentales para deducir un nuevo mecanismo de reacción de hidrodesulfuración (HDS), donde el sitio activo es similar a un carbono sulfurado (¨CS¨) unido a un metal. Además, en base a la ecuación de Chianelli ($MoS_{2-x}C_x$), se comprobó que la estructura con composición MoCS es el sitio activo. Esta investigación identifica el mecanismo de reacción (después de la activación inicial) y modifica la ecuación química que tradicionalmente se ha utilizado en la hidrodesulfuración. El artículo ayuda a entender que la presencia de compuestos carbonosos en los catalizadores de HDS desarrolla nuevos sitios catalíticos mejorados. Este trabajo, también ayuda a poner fin a la controversia sobre la naturaleza de la fase activa en HDS, al proponer un nuevo mecanismo nunca antes propuesto.

ABSTRACT

This article analyzes the evidences of experimental studies to deduce a new reaction mechanism of Hydrodesulfurization (HDS), where the active site is similar to a sulphided carbon (¨CS¨) bonded to a metal. In addition, based on the Chianelli equation ($MoS_{2-x}C_x$), the structure with MoCS composition was found to be the active site. This research identifies the reaction mechanism (after the initial activation) and modifies the chemical equation that traditionally has been used in Hydrodesulfurization. The article helps to understand that the presence of carbonaceous compounds in the HDS catalysts develops new improved catalytic sites. This work also helps to end the controversy on the nature of the active phase in HDS, by proposing a new mechanism never before proposed.

Introduction

The process used in catalysis to remove impurities with hydrogen is called hydrotreatment and this process is widely used in refineries. The hydrotreating process allows the removal of sulfur, nitrogen and oxygen, when sulfur is removed it is called hydrodesulfurization (HDS). The hydrotreating reaction of the gas oil takes place under hydrogen pressure and at high temperature. During the process hydrogen is consumed and the reactions are exothermic. On the other hand, the reactions are carried out in a range of 320-400 °C and at a hydrogen pressure of 10 to 100 bar (Raybaud y Tolhouat, 2013). The catalysts used contain alumina as support in conjunction with molybdenum (Mo) promoted with cobalt (Co) or nickel (Ni) ($CoMo/Al_2O_3$ or $NiMo/Al_2O_3$). As discussed above, the catalysts used in hydrotreatment allow the removal of sulfur, nitrogen and other contaminants from the oil in the refinery, so the nature of the active sites and their structure are important in the process (Stanislaus et al., 2010).

Industrially, the HDS catalysts are activated (by pretreatment), usually by "in situ" methods. The HDS conversion is directly related to the temperature and type of activation procedure (Trimm et al., 1989). The activation step is carried out under hydrogen pressure or alternately with a light petroleum gas containing dimethyldisulfide (Dufresne et al., 1996). The most commonly used sulphurizing agents are: H_2S, dimethyl dimethylsulphide (DMDS), carbon disulphide (CS_2) or even with the substance to be hydrotreated.

Historically in the catalytic processes the presence of the carbon in catalysts has been related to the deactivation. However, recent studies have shown that the coke (carbon) presence is important in the reactions of the hydrodesulfurization (HDS) (Chianelli and Berhault, 1999; Berhault et al., 2001). Many models have been proposed to explain the activity and the selectivity of the HDS catalysts. Nevertheless, the majority of the researches and the models studied have been made with fresh catalysts.

The characterization in situ of HDS catalysts is difficult and limited due to the conditions of reaction (elevated temperature and high pressure) (Chianelli and Berhault, 1999).

The research of reaction mechanism for hydrodesulphurization on supported Co-Mo or Ni-W stabilized catalyst is complicated experimentally due to the characterization in situ of HDS catalysts (Chianelli and Berhault, 1999). Today, the limited capacity of spectroscopy equipments and the conditions of reaction (elevated temperature and high pressure) can not oversimplify the identifying experimentally the active phase in these catalysts. Although, Chianelli et al. suggested that active surface of transition metal sulphides is "carbided" (stabilized catalyst composition, $MoS_{2-x}C_x$), but they did not propose a mechanism of reaction (Chianelli y Berhault, 1999., Chianelli and Pecoraro, 1981., Seiver and Chianelli, 1984). Nevertheless, they demonstrated that the carbon atoms in MoS_2 replace the atoms of sulfur. They also analyzed the catalysts in the transmission electron microscope, proving clearly the presence of carbon in superficial "carbide form" on the stabilized catalyst (after pretreatment).

Methodology

The literature generally reports an increase in hydrodesulfurization (HDS) activity when using the liquid process. This has been debated and this phenomenon has been attributed to the presence of carbonaceous species. Some studies explain this with the following proposals (Glasson et al., 2002): a) carbonaceous species improve dispersion and inhibit MoS_2 sintering, b) a more efficient heat transfer provided by the liquid phase during the transformation, c) a decrease in the metal/carrier interactions in the presence of carbon, d) an improved catalyst sulfidation due to a better balance between the sulphurization and reduction processes or e) the formation of a new highly active site: Experimental studies have shown that carbon atoms can be introduced into the sulfide phase leading to species similar to carbides such as MoS_xC_y (Chianelli y Berhault, 1999). Therefore, the role of carbon as a component of the active phase is controversial and has not been clearly explained. (Tuxen et al., 2001; Berhault et al., 2001).

Improvement of HDS activity by the presence of carbonaceous compounds (on the surface of the catalyst) leads to the conclusion that new improved sites are forming.

Identification of new catalytic sites

Based on the review of recent studies and publications on hydrodesulfuration, a new reaction has been proposed to explain the active sites that are responsible for the catalytic activity. Here, this work explains that through a reaction mechanism in a stabilized catalyst, the better activity of HDS depends of the ability of the transition metal components of formation of the new active site on the surface of metal (sulphided carbon species, "CS"). The effect of geometric structures is important in the catalysts, which means an efficient accessibility of the MoS groups on the surface to form specific reaction

sites. This work is not against the studies of catalytic activity that have shown the importance of the transition metal components or the mixed phases of transition metal sulphides in HDS or the geometric effects of the structures (Berhault et al., 2001; Rueda et al., 1997).

A quantitative study was carried out to verify the accuracy of the proposed catalytic site. Therefore, the equation obtained experimentally by Chianelli ($MoS_{2-x}C_x$) was used to verify that the active site (in the HDS reaction) presents the MoCS composition.

Results and Discussion

Identification of the nature of the active phase in HDS

Here is proposed the next and new reaction (1) (reaction mechanism) that explains the real reaction in HDS (after pretreatment), considering: 1) the recent studies on the effect of carbon in the reactions of HDS (Chianelli y Berhault, 1999; Berhault et al., 2001), and 2) the reversibility of the reaction when is increased the pressure of hydrogen.

$$CS_2 + H_2 \text{ <—> } CS + H_2S \qquad (1)$$

The previous reaction (reaction 1) can explain the true nature of the active phase (responsible reaction in a stabilized catalyst) in the Hydrodesulfurization. In this reaction a new catalytic site (CS) is formed in the presence of carbonaceous compounds.

It is showed in the next part, first the simplified reaction (found in books of refinement of petroleum) of HDS and second the HDS reaction in the base of analyzed evidences:

1) The simplified representation of the reaction of Hydrodesulfurization, as normally is represented in the books (Meyers, 1986):

Desulfurization

$$MS + R{=}S + H_2 \text{ —> } MSS + RH_2 \qquad (2)$$

Reactivation

$$MSS + H_2 \text{ <—> } MS + H_2S \qquad (3)$$

Where R=S = hydrocarbon containing sulfur, MS = active catalytic-metal site and H_2 = hydrogen.

2) The new proposal that allows to understand the true reaction in the stabilized catalyst (after pretreatment) in HDS reaction:

Desulfurization

$$CS + R{=}S + H_2 \text{ —> } CSS + RH_2 \qquad (4)$$

Reactivation

$$CSS + H_2 \text{ <—> } CS + H_2S \qquad (5)$$

Where the CS = new active catalytic site and CSS (CS_2) = deactivated site.

The sites CS (active catalytic site) and CSS (S=C=S, deactivated site) are formed in the stabilized catalyst, where the CS site reacts with the organic containing sulfur and with hydrogen (reaction 4) and it becomes in a CSS site. The presence of H_2 allows forming the catalytic site active in HDS (reaction 5). The previous reaction can help to understand why the sulfating agents are used (the agents contain organic sulfur and alkyl groups) during the pretreatment of the industrial catalysts (Berhault et al., 2001). The pretreatments with sulfating agents lead directly to the formation of CS sites in the HDS reaction. The existence of double bonds between carbon and sulfur lead to have a better reactivity. The MoS_2 structure reacts forming the MoSC (the real active site) and the presence of R=S and H_2 forms MoSCS (deactivated site). In Figures 1 and 2, the new mechanism is clarified (reactions 4 and 5). In the figures, the mechanism in detailed steps of the hydrodesulfurization of dibenziotophene in molybdenum is illustrated.

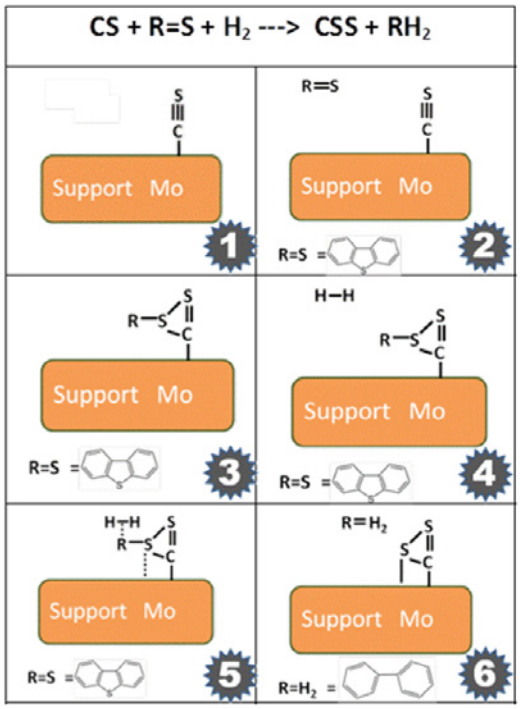


Figure 1. Reaction mechanics of $CS + R{=}S + H_2$ —> $CSS + RH_2$.

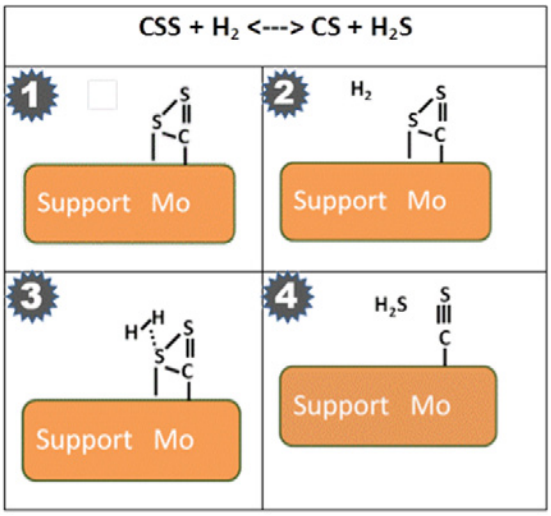


Figure 2. Reaction mechanics of CSS + H_2 <—> CS + H_2S.

This means that SCS atoms in MoS_2 replace the atoms of sulfur. These conclusions are in complete agreement with the recent studies of HDS (Chianelli y Berhault, 1999). In the catalyst composition suggested by Chianelli et al. $MoS_{2-x}C_x$ (Chianelli y Berhault, 1999), for compounds formed of carbon with sulfur, x does not allow values of 0 or 2, only the option of x= 1 is possible, which leads to the MoSC composition. Exactly, as the site proposed in this work. When x = 0, the result is MoS and when x= 2, the result is MoC (sulfur and carbon are separated).

Conclusions

The presence of carbon and sulfur on the surface of the HDS catalysts allows the formation of a new species with better catalytic properties. The new catalytic site is responsible of HDS, it is the CS obtained after the pretreatment and after exposure of the catalyst to the hydrogen. Therefore, it is confirmed that the activation methods (pretreatment) have a great importance in the activity of the catalysts. This signifies that is necessary to improve the techniques of the synthesis or change the pretreatment agents, because the excess or deficiency of carbon or sulfur during pretreatment can diminish the amount of active sites (catalytic activity).

Then, the function of the promoters used in HDS (Ni, Co, etc.) is the formation of CS active sites in the stabilized catalyst in efficient form and with a better accessibility. In addition, based on the analysis of the Chianelli equation ($MoS_{2-x}C_x$), the possible resulting molecules were calculated and it was found that structure with MoCS composition is the active site in hydrodesulfurization.

References

Berhault G., Melhta A., Pavel A. C., Yang J., Rendon L., Yacaman M. J., Araiza L. C., Moller A. D., Dufresne P., Brahma N., Labruyère F., Lacroix M., Breysse M. (1996). Activation of off site pressulfided cobalt-molybdenium catalysts. *Catalysis Today*, 29:251-254.

Glasson C., Geantet C., Lacroix, Labruyere F., Dufresne P. (2002). Beneficial effect of carbon on hydrotreating catalysts. *Journal of catalysis*, 212:76-85.

Chianelli R. R. (2001). The role of structural carbon in transition metal sulfides hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 198:9-19.

Chianelli R. R., Berhault G., (1999). Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today*, 53: 357-366.

Chianelli R. R., Pecoraro T. A. (1981). US Patent, 4288422.

Meyers R. A. (1986). Handbook of Petroleum Refining Processes. *Mac GRAW-HILL*; Part 6, Hydrotreating 6-1.

Raybaud P., Tolhouat H. (2013). Catalysis by Transition Metal Sulphides, from Molecular Theory to Industrial Application. *Editions Technip*, Paris, p. 10-100.

Rueda N., Bacaud R., Vrinat M. (1997). Journal of Catalysis. Highly Dispersed, Nonsupported Molybdenum Sulfides; 169: 404-406.

Seiver R. L., Chianelli R. R. (1984). US Patent, 4430443.

Stanislaus A., Marafi A., Rana M. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153: 1-68.

Trimm D.L., Akashah S., Bishara A., Absi-Halabi M. (1989). Catalysts in Petroleum Refining. *Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier.* 53: 238-239.

Tuxen A., Gøbel H., Hinnemann B., Li Z.,. Knudsen K. G., Topsøe H., Lauritsen J. V., Besenbacher F. (2001). An atomic-scale investigation of carbon in MoS_2 hydrotreating catalysts sulfided by organosulfur compounds. *Jounal of Catalysis.*, 281:345-351.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Degradación fotocatalítica del Orange II mediante ZnO_2-TiO_2

May Lozano Marcos[1]*, Rodríguez Flores Tatiana[1], López Medina Ricardo[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:
19/junio/2017

Aceptado:
28/julio/2017

Palabras clave
Titanatos, Naranja II, fotocatalisis

Keywords
Titanates, Orange II, Photocatalysis

RESUMEN

Se prepararon óxidos de titanio-zinc y titanatos de zinc ($ZnTiO_3$) mediante el método sol-gel bajo diferentes condiciones de calcinación. Se estudiaron el efecto de la cantidad de agua utilizada en la síntesis y la temperatura de calcinación. Los fotocatalizadores se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia FTIR, Luminiscencia y mediante UV-visible de sólidos. Las propiedades fotocatalíticas de las muestras fueron estudiadas mediante la degradación del colorante Orange II. Se formaron titanatos con una alta pureza en la fase hexagonal y solo se obtuvieron óxidos amorfos de titanio y zinc a baja temperatura de calcinación. Los catalizadores con mejores propiedades fotocatalíticas se sintetizaron con más agua. También, el aumento de la temperatura de calcinación mejoró la degradación de Orange II, por lo tanto, se obtuvo la mejor actividad a 800 °C.

ABSTRACT

Oxides of titanium-zinc and zinc titanates ($ZnTiO_3$) were prepared by the sol-gel method under different calcination conditions. The effect of the amount of water used in the synthesis and the calcination temperature was studied. Photocatalysts were studied by X-ray diffraction (XRD), FTIR spectroscopy, Luminescence and by UV-visible solids. The photocatalytic properties of the samples were studied by the degradation of Orange II dye. titanates were formed with high purity in the hexagonal phase and only amorphous oxides of titanium and zinc were obtained at low calcination temperature. The catalysts with better photocatalytic properties were synthesized with more water. Also, the increase of the calcination temperature improved the degradation of Orange II, therefore the best activity was obtained at 800 °C.

Introdución

Los métodos convencionales de tratamientos de aguas no son muy eficientes, pues no degradan completamente los contaminantes, por lo que es necesario buscar alternativas viables para la eliminación de los contaminantes (Bae et al., 2006).

Los estudios de catalizadores a base de dióxido de titanio (TiO_2) sin dopar, en la degradación de contaminantes es muy eficiente debido a su elevada actividad fotocatalítica y estabilidad.

Desafortunadamente, la aplicación del TiO_2 a nivel industrial se ha limitado principalmente debido a que tiene poca absorción de luz en la región visible (de menos del 5% de su espectro). Por lo que, en los últimos años, se han realizado estudios utilizando catalizadores que puedan tener una mejor absorción de luz visible, como son compuestos a base de la unión ZnO_2 y TiO_2. Son conocidas varias fases de compuestos como el ortotitanato de zinc (Zn_2TiO_4) el cual es utilizado para la eliminación de azufre en procesos de purificación. Adémas, el ortotitanato puede ser usado como fotocatalizador en la producción de hidrógeno y la degradación fotocatalítica de contaminantes. Los titanatos son también semiconductores que tienen bandas prohibidas bajas (<3.1 eV), por lo que su actividad se lleva a cabo mediante la luz ultravioleta (UV) (Jang et al, 2009). Además, hay estudios muy interesantes con metatitanato de zinc ($ZnTiO_3$) dopado con Ag ($ZnTiO_3$: Ag (5%)) que han podido tener buena actividad en reacciones fotocatalíticas mediante luz visible (Raveendra et al., 2014). Sin embargo, son escasos los estudios sobre titanatos y su preparación en forma pura, pues su síntesis es compleja, pues existen varias fases y compuestos residuales. Además, mediante la síntesis apropiada (con fases específicas) permite probar propiedades fotocatalíticas relacionadas exactamente con dicha fase.

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 en propanol y el butóxido de titanio en propanol por separado y se dejaron agitando por 30 minutos. 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.

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
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 ausencia de aire. Los catalizadores se calcinaron a 450° y 800°C, durante 2 h, utilizando una rampa de temperatura de 5 °C/min.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X

Los estudios de rayos X de los materiales que fueron calcinados a 450 °C indican baja cristalinidad (Figura 1) y se obtienen principalmente la fase anatasa. Se observa que a esa temperatura no existe una interacción importante entre el óxido de titanio y el óxido de zinc. El difractograma de las muestras calcinadas a 800 °C con una relación de H_2O/alcóxido de 0.5, 4 y 16, se muestra en la Figura 2 (a, b y c, respectivamente) en los que se puede observar que en todas las relaciones de H_2O/alcóxido predomina la formación de fase titanatos con una alta pureza. Principalmente se forma la fase hexagonal (Wang et al., 2012; Yang y Swisher, 1996; Kong et al., 2009; Hou et al., 2005).

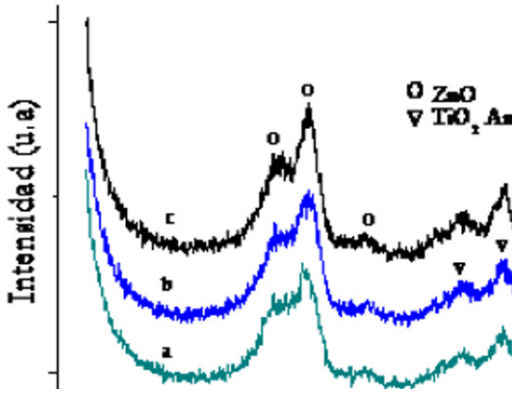


Figura 1. DRX muestras calcinadas a 450 °C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4 y c) 16.

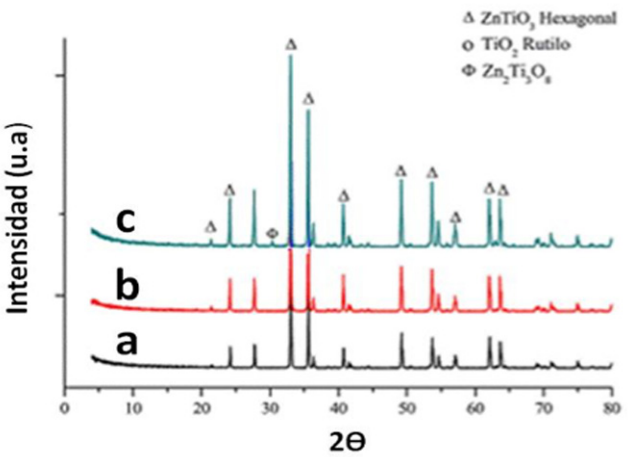


Figura 2. DRX muestras calcinadas a 800 °C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4 y c) 16.

Fotoluminiscencia

En la fotoluminiscencia de las muestras calcinadas a 450°C (Figura 3), se observa la formación de dos bandas de fotoluminiscencia, a 485 y 518 nm correspondientes a la existencia de vacancias. La intensidad de las bandas varía en cada relación de H_2O/alcóxido, ya que la muestra con una relación de 16 tiene una mayor intensidad.

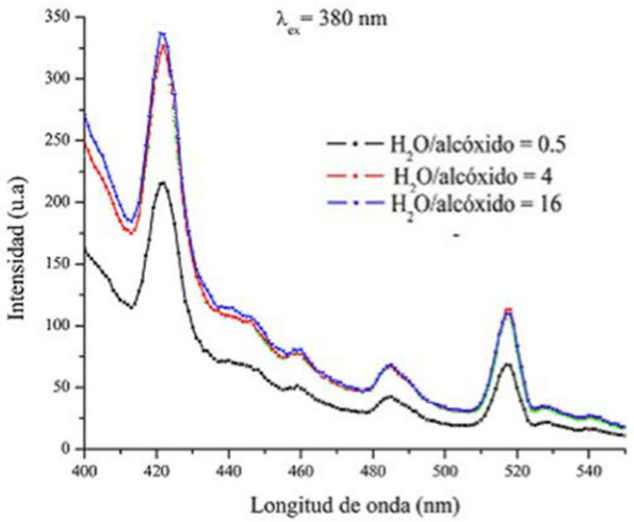


Figura 3. Fotoluminiscencia, muestras calcinadas a 450°C.

En la Figura 4 se observa el espectro de las muestras a 800 °C, que muestran una menor intensidad que las muestras calcinadas a 450° C. La intensidad de las bandas indica que la estructura de tipo anatasa del TiO_2 ha desaparecido llevando a la formación de una estructura distinta a la que se tenía a 450° C (Wang et al., 2004; Lokesh et al., 2014).

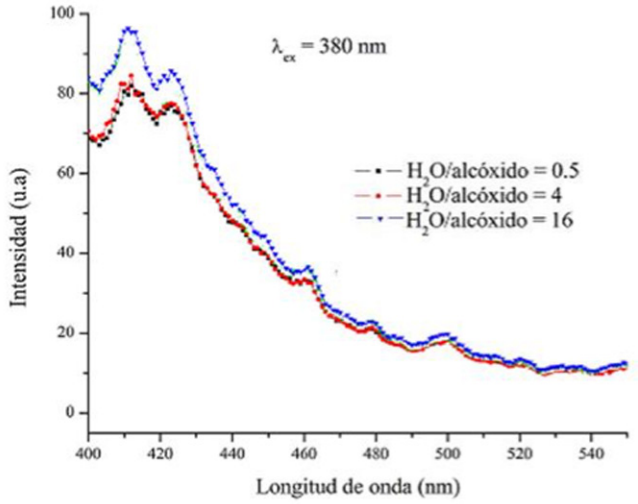


Figura 4. Fotoluminiscencia, muestras calcinadas a 800 °C.

Espectroscopia Infrarroja

En la Figura 5, se muestra el espectro de las muestras a 450 °C, en el que se puede observar la vibración Ti-OH (1083 cm^{-1}) (Moradi et al., 2012), la vibración Ti-O-Ti (881cm^{-1}) (Vasconcelos et al., 2011), la vibración Ti-O-Zn (756 cm^{-1}), la vibración del octaedro Ti-O (TiO_6) (653 cm^{-1}) y Ti-O y Zn-O en 511 y 474 cm^{-1} respectivamente (Nolan et al., 2011; Wang et al., 2003; Hou et al., 2005; Pal et al., 2011).

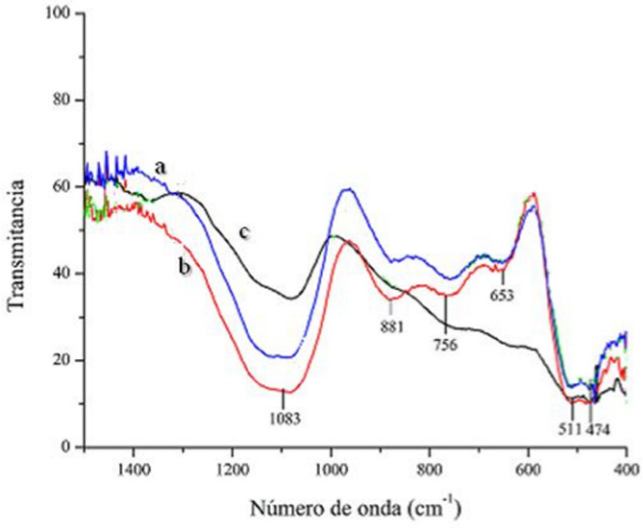


Figura 5. FTIR, muestras calcinadas a 400 °C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4 y c) 16.

El espectro FT-IR de las muestras calcinadas a 800 °C se muestra en la Figura 6, en la que se observan vibraciones en 1082 cm^{-1} en todas las relaciones de H_2O/alcóxido, lo cual indica la existencia de enlaces Ti-OH (Moradi et al., 2012). En 744 cm^{-1} se encuentran las vibraciones Ti-O-Zn en las muestras con una relación de H_2O/alcóxido de

0.5, 4 y 16. En 647, 516 y 472 cm^{-1} se encuentran enlaces de TiO_6, Ti-O y Zn-O, respectivamente (Nolan et al., 2011; Wang et al., 2003; Hou et al., 2005; Pal et al., 2011). Con el aumento de la temperatura de calcinación se observa una disminución de las vibraciones de los grupos hidroxil y Ti-O-Ti dentro de las muestras. Lo anterior indica que la anatasa está siendo desplazada por la formación de titanatos.

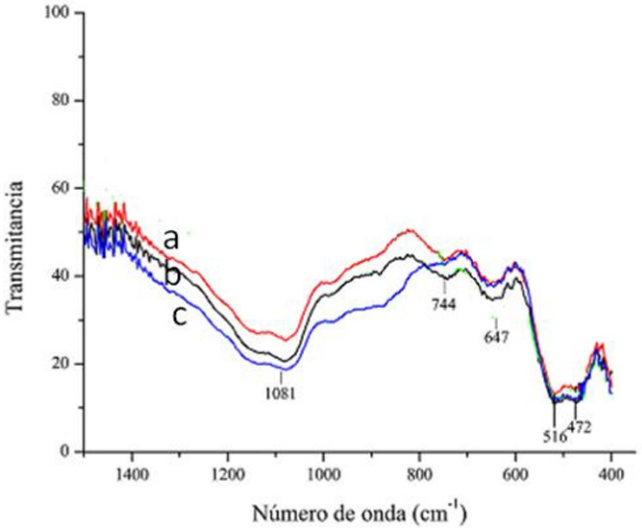


Figura 6. FTIR, muestras calcinadas a 800 °C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4 y c) 16.

Banda prohibida

La banda prohibida se calculó mediante la función de la transformada de Kubelka-Munk. Los valores de las bandas prohibidas de los catalizadores calcinados a 450°C, de las muestras con relaciones de H_2O/alcóxido de 0.5 (2.6 eV), b) de 4 (3.1 eV) y c) de 16 (3.21 eV), corresponden a semiconductores muy parecidos al TiO_2. En las bandas prohibidas de las muestras calcinadas a 800 °C, se puede observar que disminuyen en comparación con las muestras calcinadas a 450 °C, obteniéndose bandas prohibidas menores para relaciones de 0.5 y 4 (2.81 eV) y 16 (2.85 eV).

Lo que indica, que el mínimo de energía requerido para excitar al e- y pasarlo de la banda de valencia a la banda de conducción, es menor en las muestras calcinadas a 800 °C. El obtener bandas prohibidas menores indica que las muestras tienen un gran potencial redox para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (Chang et al., 2004; Tian et al. 2009).

Degradación de Orange II

En las figuras 7 y 8 se muestra la gráfica de –In (C/C_0) en función del tiempo. Para las muestras calcinadas a 450 °C (Figura 7) y 800° C (Figura 8), todos los gráficos presentan buenos coeficientes de correlación que indican que la cinética de la degradación fotocatalítica es de primer orden.

Se requirió de menos tiempo para la degradación del Orange II en las muestras a 800 que en las de 450 °C. Por otro lado, comparando las relaciones de H_2O/alcóxido se tiene que la mejor muestra para degradar el colorante fue la de 16, ya que en ambas temperaturas tiene una constante de velocidad de reacción mayor.

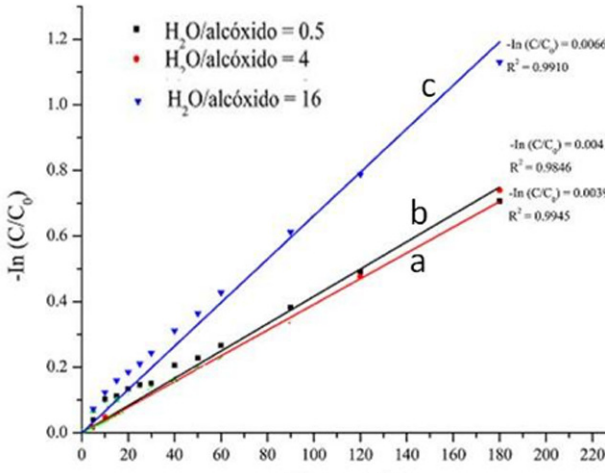


Figura 7. Degradación de Orange II, muestras calcinadas a 450°C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4 y c) 16.

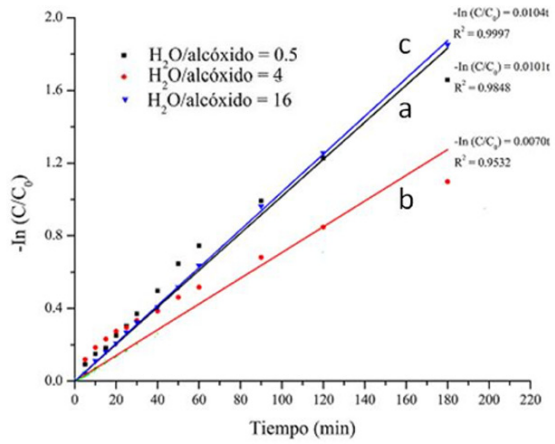


Figura 8. Degradación de Orange II, muestras calcinadas a 800°C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4 y c) 16.

Conclusiones

En los estudios de rayos X se observó la formación de estructuras cristalinas con el aumento de la temperatura de calcinación, observándose que alta temperatura se facilita la formación de titanatos. Los catalizadores calcinados a 450 °C tienen una estructura casi amorfa y aún no existe la formación de titanatos de zinc. Los estudios de infrarrojo y luminiscencia indican que con el aumento de la temperatura se favorece la formación de titanatos y cambio de fases. En el estudio de cuantificación de las bandas prohibidas se observa que las bandas cambian debido a la formación de estructuras cristalográficas distintas. Finalmente, el estudio de fotocatálisis indicó que cuando se agrega una mayor relación molar de agua se obtiene una mejor degradación del colorante Orange II.

Referencias

Bae S. J., Freeman S. H., Kim D.S. (2006). Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. Fiber Polymer, 30-35.

Chang Y. S., Chang Y. H., Chen I.G., Chen G. J., Chai Y. L., Fang T. H., Wu S. (2004). Synthesis, formation and characterization of $ZnTiO_3$ ceramics, *Ceramics. International*, 30: 2183–2189.

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.

Jang J. S., Borse P. H., Lee J. S., Lim K. T., Jung O. S., Jeoung E. D., Bae J. S., Won M. S., Kim H. G. Bull. (2009), *Korean Chemistry. Societies*, 30: 3021–3024.

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.

Lokesh B., Kaleemulla S., Rao N. M. (2014). Synthesis and characterization of zinc titanates by Solid state reaction, *International Journal of ChemTech Research*, 6: 1929-1932.

Moradi S., Aberoomand-Azar P., Raeis-Farshid S., Khorrami S. A., Givianrad M.H. (2012). The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO_2/ZnO nanocomposite, *Journal of Saudi Chemical Society*.

Nolan N.T., Seery M.K., Pillai S.C. (2011). Crystallization and phase-transition characteristics of sol-gel-synthesized zinc titanatos, *Chemestry of Materials*, 23: 1496–1504.

Pal N., Paul M., Bhaumik A. (2011). New mesoporous perovskite $ZnTiO_3$ and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations, *Applied Catalysis A: General,* 393:153-160.

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 adsorbentand antibacterial agent, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2: Issue 4, December 2014, Pages 357–365.

Tian J., Chen L., Yin Y., Wang X., Dai J., Zhu Z., Liu X., Wu P. (2009). Photocatalyst of TiO_2/ZnO nano composite film: Preparation, characterization and photodegradation activity of methyl orange, *Surface & Coatings technology*, 204: 205-214.

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, *Materials Research Bulletin*, 38: 1283–1288.

Wang S.F., Gu F., Lü M.K., Zou W.G., Liu S.W., Xu D., Yuan D.R., Zhou G. J. (2004). Photoluminescence characteristics of $ZnTiO_3$:Bi^{3+} nanocrystals; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65: 1243–1245.

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, *Ceramics International*. 38: Issue 5, July 2012, Pages 4173–4180

Yang J., Swisher Y. H. (1996). The phase stability of $Zn_2Ti_3O_8$. *Materials Characteri*zation 37: 2-3, 153-159.

Vasconcelos D. C. L., Costa V.C., Nunes E.H.M Sabioni., A. C. S., Gasparon M., Vasconcelos W. L.. (2011), *Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coating on 316L Stainless Steel,* Materials Science and Aplications, vol.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados

Rodríguez Carrasco Estefania, Gutiérrez Arzaluz Mirella*, Mugica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México

*Autor para correspondencia: gam@correo.azc.uam.mx

Recibido:
23/junio/2017

Aceptado:
31/agosto/2017

Palabras clave
Catalizador trimetálico, Óxidos puros, óxidos mixtos, Ce-Cu-Co

Keywords
Trimetallic catalyst, Pure oxides, Mixed oxides, Ce-Cu-Co

RESUMEN

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados frecuentemente se preparan depositando el óxido metálico sobre un soporte con una alta área superficial. Los catalizadores mixtos basados en ceria, han sido aplicados para mejorar las propiedades iniciales de los óxidos monometálicos, obteniéndose como resultado catalizadores más eficientes y activos a bajas temperaturas. En este trabajo se estudia la síntesis de catalizadores monometálicos, bimetálicos y trimetálicos soportados en alfa alúmina comercial por el método de co-impregnación e impregnación secuencial, se utilizaron metales de transición Ce, Cu, Co puros y mixtos. Los materiales sintetizados se caracterizan por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Termo Reducción Programada con H_2 (TPR) que nos confirma la existencia de óxidos puros y mixtos entre otras propiedades del material.

ABSTRACT

The supported metal oxide catalysts are prepared by depositing the metal oxide on a carrier with a high surface area. The catalysts based mixed oxides have been applied to improve the initial properties of the counting monometallic oxides as thermal resistance, resulting in efficient and active catalysts at low temperatures. In this work the synthesis of monometallic, bimetallic and trimetallic catalysts supported in commercial alpha alumina was studied by the co-impregnation method and sequential impregnation, pure and mixed transition metals Ce, Cu, Co are used. The synthesized materials were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM/ EDS), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermo Reduction Programmed with H_2 (TPR), which confirm the existence of pure oxides and mixed among other properties of the material.

Introducción

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la Industria Química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos contienen compuestos orgánicos refractarios en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero es lo suficiente elevada para constituir una fuente de contaminación importante (Silva *et al*., 2003). Uno de los contaminantes orgánicos presentes en las descargas residuales de muchas industrias es el formaldehido, el cual es considerado un contaminante de importancia ambiental, ya que resulta ser un compuesto cancerígeno para los humanos. En 1987, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU., catalogo al formaldehído como un probable cancerígeno en seres humanos en situaciones de exposición alta o prolongada EPA (1989), y en 2011, el Programa Nacional de Toxicología de EE.UU. describió al formaldehído como cancerígeno.

Las aguas residuales de las industrias tales como; de los disolventes orgánicos, del petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes, etc., contienen compuestos orgánicos refractarios y estás suelen acabar en el agua de ríos, lagos, lagunas entre otros y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo; estos compuestos orgánicos tienen estructuras moleculares complejas persistentes a la degradación por microorganismos, lo que provoca un severo impacto ambiental del cuerpo de agua que los contenga, logrando terminar con toda la biota que lo habita.

La gran mayoría de estos compuestos son altamente tóxicos, y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible, pues en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos compuestos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes (Silva *et al*., 2003). Siendo éste, el caso del formaldehido que es utilizado en la producción de diversos productos, desde medicamentos, la melanina, la baquelita, cosméticos, fabricación de papel entre otros.

En México, las principales industrias que descargan este contaminante orgánico, son la industria papelera, la industria textil y la industria que procesa la madera y en menor proporción la alimenticia y la de cosméticos. El río Santiago ubicado en el estado de Jalisco a 25 km al sureste de la capital, es un río que ha presentado severos problemas de salud pública y de contaminación ambiental provocado por descargas industriales que en general contienen diversas sustancias tóxicas y compuestos orgánicos refractarios, entre los cuales se encontró formaldehido, reportado por el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA, 2011) el cual encontró 1090 sustancias químicas; se observó también un incremento en las tasas de mortalidad a causa de enfermedad renal hipertensiva, insuficiencia renal crónica e insuficiencia renal no especificada. Ante este escenario es necesario la búsqueda de tecnologías que den un tratamiento eficaz a este tipo de efluentes y contribuir en la reducción de la pérdida de biodiversidad y desarrollo sustentable de los servicios que nos brindan este tipo de ecosistemas acuáticos, como captación de $CO_{2,}$ servicio de regulación como purificación de agua, provisión de alimentos, formación de suelo, entre otras (UNESCO, 2010).

Tecnologías empleadas en la remoción de contaminantes orgánicos

Los procesos de oxidación avanzada están considerados como la mejor técnica disponible para la depuración de compuestos refractarios, tóxicos, y contaminantes solubles no biodegradables, se aplican generalmente en donde los métodos convencionales pierden eficiencia.

Los procesos convencionales con los que operan las plantas de tratamiento de aguas residuales, especialmente los de tipo biológico, son ineficientes en la remoción de los contaminantes orgánicos recalcitrantes y consiguen bajas reducciones de DQO y/o COD (carbono orgánico disuelto). Inclusive, en la mayoría de los casos, concentraciones altas de estos compuestos biorefractarios pueden inhibir el rendimiento y ser tóxicos para la biota responsable por la remoción de los contaminantes, con diversas consecuencias y efectos negativos a los ecosistemas acuáticos (C.B. y Quen, 2005).

Por otro lado, el tratamiento de estos compuestos con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) presenta una baja velocidad de degradación frente a algunas sustancias complejas y por esta razón, se recomienda combinar el H_2O_2 con otros oxidantes (tratamiento híbrido con O_3 y/o UV), de esta forma favorecer el aumento en la eficiencia de degradación de los compuestos. (Benítez F. *et al*., 2002) sin embargo, esta recomendación representa la mayor desventaja del proceso debido a los altos costos del $O_{3.}$ La desventaja principal de la incineración es que requiere consumos altos de energía que en comparación con los POA y en específico los de oxidación húmeda catalítica pueden disminuir este factor al trabajar en condiciones suaves de presión y temperatura.

Por este motivo, se hace necesaria la evaluación y optimización de tratamientos más eficaces, entre los que se encuentran los procesos de oxidación avanzada y de filtración por membranas (Rubio Clemente *et al*., 2013).

En la práctica, la oxidación húmeda catalítica (CWO) por sus siglas en inglés, pretende mostrar ser capaz de mineralizar la totalidad de los contaminantes orgánicos, empleando aire u oxígeno como agente oxidante y catalizadores heterogéneos. El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejora la economía del proceso (Rodríguez *et al.,* 2006).

Algunos investigadores han utilizado catalizadores a base de cerio, por su significativo efecto sinérgico entre los pares redox de cerio (Ce^{3+}/Ce^{4+}) y el agente oxidante, hacia la mineralización total de los compuestos orgánicos tóxicos (Matheswaran *et al*., 2007), además del ciclo redox, el cerio presenta una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (Shao *et al*., 2007). Por otra parte, en pruebas recientes de IR se ha puesto de manifiesto la capacidad de oxidación que tienen los iones de Co^{+3} sobre el formaldehído (Góra-Marek y Datka, 2008), y también se ha comprobado el efecto de utilizar catalizadores a base de óxidos mixtos Ce-Co, en la oxidación de CO, ya que mejoran la velocidad inicial de reacción, siendo el Co el que influye directamente y mejora al sistema catalítico (Shao *et al*., 2007; Tang *et al*., 2008).

Es por esto que es necesario profundizar en el estudio de catalizadores a base de óxidos mixtos con la intensión de encontrar un material eficaz con el que se obtenga un 100% de conversión de compuestos recalcitrantes y así atender un problema de contaminación de aguas residuales industriales y estar contribuyendo en el cuidado del medio ambiente.

Metodología

Preparación de polvos puros

Se preparó un catalizador de óxidos puros Ce, Cu, Co soportados en Al_2O_3 comercial en polvo por el método de impregnación húmeda incipiente, a partir de sus sales precursoras de $Ce(NO_3)_3$ 2M, $Cu(NO_3)_2$ 0.5M Y $Co(NO_3)_2$ 0.5M. En el cual se requirió 0.6mL de solución de sal precursora para impregnar 1 gramo de soporte el cual posteriormente se secaba a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas para pasar la muestra a calcinación a una temperatura de 350°C por un lapso de 12 horas para cada polvo soportado.

Preparación de polvos mixtos

Se preparó un catalizador Ce-Cu-Co/Al_2O_3 por el método de co impregnación, en el cual se requirió 1 gramo de alúmina comercial en polvo como soporte, y se preparó una solución con 0.2 mL de solución de sal precursora 2M de $Ce(NO_3)36H_2O$, 0.2ml de solución 0.5M de $Co(NO_3)26H_2O$ y 2ml de solución 0.5M de $Cu(NO_3)2\ H_2O$ dicha solución se impregno sobre el gramo de alumina se dejo secar a temperatura ambiente por 24 horas y pasó a etapa de calcinación a 350 °C por un lapso de 12 horas (Gutiérrez et al. 2016).

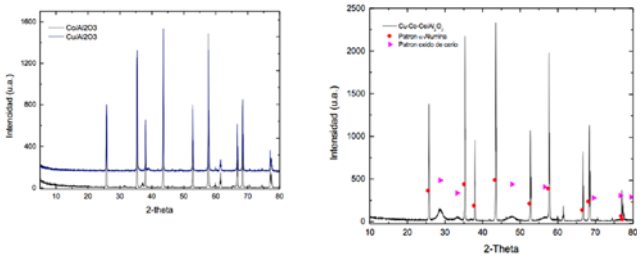
Caracterización de polvos puros y mixtos

Los materiales sintetizados se han caracterizado por diferentes técnicas como son: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractometro Philip, modelo x'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

Resultados y discusión

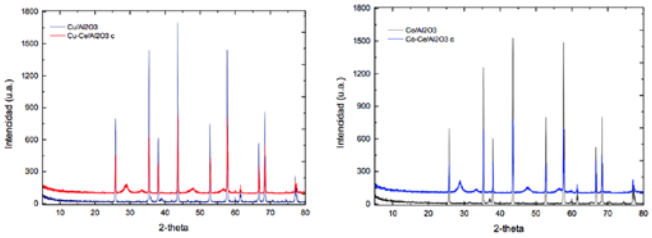
Resultados de XRD

En la figura 1, se muestran los difractogramas de XRD de los óxidos puros, en donde se observa el patrón característico de la alúmina comercial en su fase alfa y también se observan señales de difracción muy pequeñas correspondientes al óxido de cobalto y de cobre respectivamente. La figura 2a, presenta el difractograma del catalizador bimetálico Co-Ce/Al_2O_3 en donde se observa el patrón característico de la alúmina y también se observan señales de difracción muy pequeños correspondientes al óxido de cerio, correspondiente a la estructura cristalina de la cerianita. La figura 2b, muestra los patrones de difracción de la alúmina y de los catalizadores bimetálicos soportados en donde se observan las señales características del óxido de cerio, con mayor intensidad en comparación con los del cobre, o los del Cobalto, dichas señales corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la fluorita, y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característico de los óxidos mixtos a base de Ce (Liu Xuesong *et al.,* 2009*;* Lei Ma *et al.,* 2014), además de que probablemente el óxido mixto de Ce-Co y Ce-Cu se relaciona con la estructura de la cerianita o también a la presencia de Cu_2O y/o Co_3O_4 amorfos, debido a que la temperatura de calcinación usa fue muy baja (Fangli Yu *et al.*, 2013).



a b

Figura 1. XRD a) óxidos puros Co/Al_2O_3 y Cu/Al_2O_3, b) óxidos mixto $Ce\text{-}Co\text{-}Cu/Al_2O_3$.

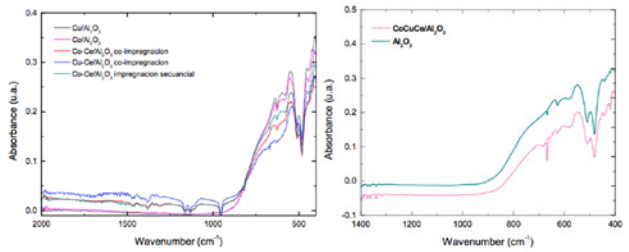


a b

Figura 2. XRD a) óxidos Co/Al_2O_3 y $Co\text{-}Ce/Al_2O_3$ y b) óxidos Cu/Al_2O_3 y $Cu\text{-}Ce/Al_2O_3$.

Resultados de FTIR

En la Figura 3, se muestran los espectros de los catalizadores en polvo tanto los óxidos individuales (Co/Al_2O_3 y Cu/Al_2O_3), como los óxidos mixtos ($Co\text{-}Ce/Al_2O_3$ $Co\text{-}Ce/Al_2O_3$)y el patrón de la alúmina, de acuerdo a la literatura Garrido *et al.*, 2003 reporta que los espectros muestran dos bandas: una en la región de 590-560 cm^{-1} (ν_1) y otra en 685-665 cm^{-1} (ν_2) que puede ser asignada a las bandas de la estructura interna de la espinela de Co_3O_4, en el espectro de la muestra $Co\text{-}Cu\text{-}Ce/Al_2O_3$ se ven claramente dos bandas a 697 y 674 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν_2 de la espinela, pero en la región 590-560 cm^{-1} coincide con bandas del espectro de la alúmina; mientras que Baneshi, *et al.*, 2014 reportan que los picos en el rango de 400 a 675 cm^{-1} podrían ser asignados a óxidos metálicos y las bandas alrededor de 500 y 1384 cm^{-1} correspondería a la unión de O-Cu-O (Hung, 2009), sin embargo, todas estas señales no se observan de forma clara para el catalizador dado que coinciden con el espectro del soporte de alúmina.

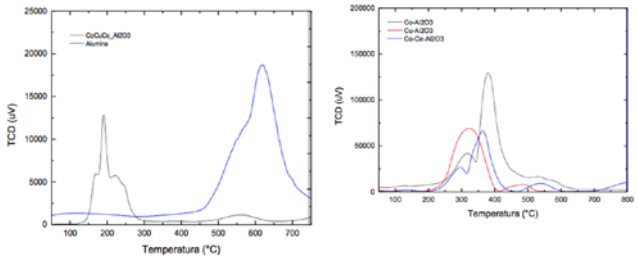


a b

Figura 3. FTIR a) óxidos individuales y bimetálicos Co/Al_2O_3 y Cu/Al_2O_3, b) óxido mixto $Ce\text{-}Co\text{-}Cu/Al_2O_3$.

Resultados de TPR

La figura 4, presenta el TPR tanto del soporte comercial de α-alúmina como del catalizador en polvo $Cu\text{-}Co\text{-}Ce/Al_2O_3$, el soporte presenta dos señales de consumo de hidrógeno a altas temperaturas , el primero iniciando a 450 °C, con un máximo a 550°C y el segundo con un máximo en 630 °C, mientras que el catalizador presenta tres picos de consumo de hidrógeno, el primero con un máximo en 170 °C, el segundo en 190 °C y el tercero en 223 °C, lo que sugiere que hay una fuerte interacción entre los tres óxidos metálicos inducida por el establecimiento de un contacto íntimo entre los tres componentes. Este comportamiento ya ha sido reportado por J. W. Park, *et al.* (2005), los autores muestran que sí solo se tiene óxido de cerio no se presenta ningún pico de consumo de hidrógeno, pero si se reduce solo óxido de cobre, hay un pico de consumo entorno a los 320 °C y cuando se tiene una mezcla de óxidos de cobre y cerio se presentan dos picos de reducción que se producen a 290 °C y 360 °C, (figura 4a) respectivamente y tras la incorporación del óxido de cobalto, aparece un tercer pico de reducción a 220 °C, que son temperaturas muy cercanas a las reportadas en este trabajo.

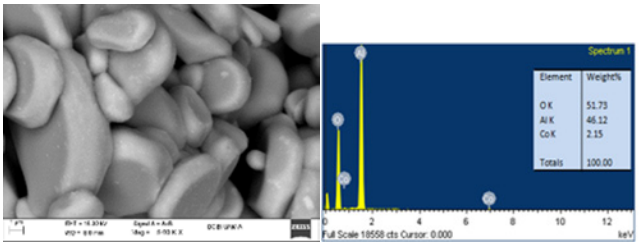


a b

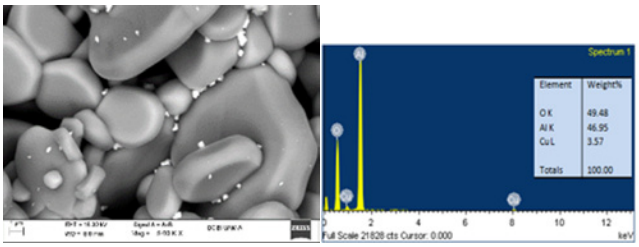
Figura 4. TPR a) soporte de $\alpha\text{-}Al_2O_3$ y $Co\text{-}Cu\text{-}Ce/Al_2O_3$, b) óxidos puros de Co y Cu y bimetálicos $Co\text{-}Ce/Al_2O_3$.

Resultados de SEM/EDS

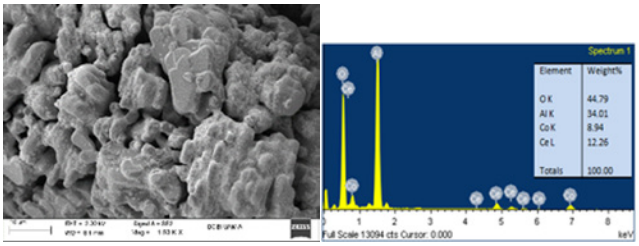
El análisis de SEM/EDS para los óxidos puros y mixtos se presenta en la figura 5; la figura 5a, corresponde al análisis del Co/Al_2O_3 con un 2% en peso se Co, la figura 5b, es el análisis del Cu/Al_2O_3 con un 3.5% en peso se Cu, la figura 5c, corresponde al análisis del óxido mixto $Co\text{-}Ce/Al_2O_3$ con un 8% en peso se Co y 12% de Ce en donde se observa un alto contenido de los dos metales incorporados en la alúmina, en la figura 5d, se presenta el análisis del óxido trimetálico, en donde se observa un mayor contenido de Ce con respecto a los otros dos metales.



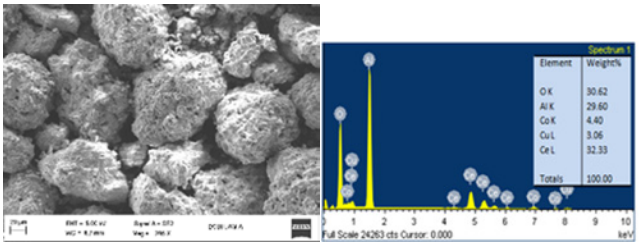
a



b



c



d

Figura 5. SEM/EDS a) y b) óxidos individuales Co y Cu, c) bimetálicos $Co\text{-}Ce/Al_2O_3$ y d) óxido mixto $Ce\text{-}Co\text{-}Cu/Al_2O_3$.

Conclusiones

Los resultados de la difracción de rayos X de los catalizadores monometálicos y bimetálicos demuestran que no hay cambios en la estructura cristalina trigonal del soporte y que las partículas metálicas son muy pequeñas ya que solo se observan señales de difracción para el óxido de cerio dado que es el elemento que se encuentra en mayor concentración de acuerdo con los resultados de EDS. La microscopia electrónica de barrido y análisis elemental de las muestras comprueba que los Co, Cu y Ce fueron depositados en el soporte de alúmina, y que la reducción de los óxidos mixtos comprueba una fuerte interacción entre los tres metales y el soporte de alúmina con lo que se cuenta con un catalizador óptimo para el estudio de la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos presentes en efluentes acuosos, como lo es el formaldehído.

Agradecimientos

Rodríguez Carrasco agradece la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Benitez F. J., Acero J. L., Real F. J. (2002). "Degradation of Carbofuran by Using Ozone, UV Radiation and Advanced Oxidation Processes". *Journal of Hazardous Materials*. 51-65.

Chidambara Raj C.B., Quen Han Li (2005). Advanced Oxidation Process for Wastewater Treatment: Optimization of UV/H2O2 process through statistical technique". *Chemical Engineering Science*. 5305-5311.

Góra-Marek, K.; Datka, J. (2008). The transformation of formaldehyde on CoZSM-5 zeolites. *Catalysis Today*, 137: 466–470.

Gutiérrez Arzaluz M., Torres Rodríguez M., Mugica Alvarez V., Aguilar Pliego J., Romero Romo M.A., (2016). Wet oxidation of formaldehyde with heterogeneous catalytic materials. International *Journal of Environmental Science and Development*, Vol. 7, No. 3.

Matheswaran, M.; Balaji, S.; Chung, S.J.; Moon, S. (2007); Studies on cerium oxidation in catalytic ozonation process: A novel approach for organic mineralization, *Catalysis Commun*., 8: 1497-1501.

Rodríguez, A., León P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J.M. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de Vigilancia Tecnológica, Universidad de Alcalá del Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITEM), 1-136.

Rubio Clemente A., Chica Arrieta E. L., Peñuela Mesa G. A. (2013). "Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes"

Shao J., Zhang P., Tang X., Zhang B., Song W., Xu Y. (2007). Effect of Preparation Method and Calcination Temperature on Low-Temperature CO Oxidation over Co_3O_4/CeO_2Catalysts, *Chinese Journal of Catalysis,* 28: 163-169.

Silva A. M. T., Castelo B. I. M., Quinta F. R.M., Levec J. (2003). Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem. Eng. Sci.,* 58: 963-970.

Reyes G. (2016) Eliminación de formaldehído mediante procesos catalíticos avanzados en un reactor de membrana. Tesis de maestría UAM-Azcapotzalco.

UNESCO. (2010). Servicios de los ecosistemas y el bienestar humano. Obtenido: www.unescoetxea.org/dokumentak/Ecossitemas_bienestar.pdf U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation. (1989). Report to Congress on Indoor Air Quality, Volume II: Assessment and Control of Indoor Air Pollution,.

IMTA. (2011). *Actualización del estudio de calidad del agua del Río Santiago*.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Transformación fotocatalítica de CO_2 a productos de valor agregado en óxido de grafeno soportado en óxido de titanio

Recova Cruz Mónica Elizabeth[1], Acosta Zepeda Adrian[1*], Rojas García Elizabeth[1,2], López Medina Ricardo[1], May Lozano Marcos[1], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESIQIE. Av. Instituto Politécnico Nacional, Lindavista, Nueva Industrial Vallejo, Ciudad de México, C. P. 07738. México

*Autor para correspondencia: adriaan.aaz@gmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
2/agosto/2017

Palabras clave
Óxido de grafeno, TiO_2, fotosíntesis artificial

Keywords
Graphene oxide, TiO_2, artificial photosynthesis

RESUMEN

El óxido de titanio es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del visible y es muy estable químicamente. En este trabajo se utilizó el método sol-gel para sintetizar el dióxido de titanio (TiO_2) y el método de impregnación húmeda para sintetizar los catalidores de óxido de grafeno en TiO_2 (GO/TiO_2). Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas: DRX, fisisorción de nitrógeno a 77K, espectroscopia UV-Vis en modo de Reflectancia Difusa y espectroscopia Raman. Los análisis de DRX y espectroscopia Raman en el TiO_2 y materiales soportados mostraron la presencia de la fase anatasa. El material $1\%GO/TiO_2$-A mostró la mayor actividad siendo selectivo hacia metanol, etanol y ácido fórmico. El óxido de grafeno (GO) permite disminuir la recombinación de los portadores de carga debido a su capacidad de capturar los electrones fotogenerados responsables de llevar a cabo la reducción del CO_2.

ABSTRACT

Titanium oxide is an n-type light-sensitive semiconductor that absorbs electromagnetic radiation in the visible region and chemically stable. In this work, titanium dioxide (TiO_2) was synthetized by the sol-gel method and supported materials were synthetized by wet impregnation method. The obtained materials were characterized by different technical analyses: XRD, nitrogen physisorption at 77K, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy and Raman spectroscopy. XRD and Raman spectroscopy analysis of TiO_2 and supported materials showed the presence of anatase phase of TiO_2. $1\%GO/TiO_2$-A material showed higher activity and selectivity to methanol, ethanol and formic acid. The graphene oxide allows decreasing the recombination of charge carriers capturing to the photogenerated electrons responsible for carrying out CO_2 reduction.

Introducción

Para la mayoría de las economías, los sistemas de energía se mueven por la quema de los combustibles fósiles. Durante la combustión de éstos, el carbono y el hidrógeno de los combustibles fósiles se convierten principalmente en dióxido de carbono (CO_2) y agua, que liberan la energía química del combustible en forma de calor. En general, este calor se utiliza directamente (con cierta pérdida por conversión) para producir energía mecánica, eléctrica o para el transporte. El sector energético suele ser la fuente más importante de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y, comúnmente, aporta más del 90% de las emisiones de CO_2 y 75% del total de las emisiones de gases de efecto invernadero de los países desarrollados (IPCC 2006).

La concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, el principal gas de efecto invernadero (GEI), se considera una de las principales preocupaciones ambientales, ya que en el 2015 alcanzó 400 partes por millón (ppm) por primera vez en la historia de la humanidad. Entre 1990 y 2015, se observó un efecto del calentamiento del clima llamado "calentamiento global", cuando se experimentó un incremento del 37% de la temperatura a causa de los GEI de larga duración, como el CO_2.

El cambio climático global es la mayor amenaza que enfrenta la vida tal y como hoy la conocemos, ya que eleva la temperatura promedio del planeta. Por pequeña que sea, la variación de temperatura afecta el ciclo del agua, altera la frecuencia de los fenómenos climatológicos normales y hace más catastróficos los desastres naturales; a su vez, esto daña comunidades, cultivos y ecosistemas rompiendo el equilibrio ecológico en el cual se sustenta la vida actual en la Tierra. El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés), aseguró que la concentración de CO_2 en la atmósfera podrá alcanzar 750 y más de 1300 ppm para el año 2100; así como, un incremento en la temperatura media global de la superficie de 3.7 °C a 4.8 °C (Edenhofer et al., 2014).

En la actualidad la sociedad demanda una gran cantidad de energía para realizar sus actividades día a día, por lo que las emisiones de CO_2 originadas por actividades humanas proceden de diversas fuentes; el transporte, los procesos industriales, y los edificios residenciales y comerciales. El CO_2 también se emite en el curso de ciertos procesos industriales como la fabricación de cemento, la producción de hidrógeno y durante la combustión de biomasa (Metz et al., 2005) entre otros, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Procesos o actividades industriales de las grandes fuentes estacionarias de CO_2 de todo el mundo con emisiones de más de 0.1 Mt de CO_2 al año (Metz et al., 2005).

Proceso	Número de fuentes	Emisiones (Mt CO_2/a
Combustible fósil		
Energía	4 942	10 539
Producción de cemento	1175	932
Refinerías	638	798
Industria siderúrgica	269	646
Industria petroquímica	470	379
Refinamiento de petróleo y gas	No disponible	50
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13 468

A escala mundial, las emisiones de CO_2 causadas por la utilización de combustibles fósiles, en el año 2000 ascendieron a un total aproximado de 23.5 gigatoneladas (Gt) de CO_2 (6 Gt de carbono (C)). La mitad aproximadamente de este dióxido de carbono se transfiere al océano, al suelo y a la vegetación donde queda almacenado, pero esta proporción puede ser alterada en ambos sentidos: la estimulación del crecimiento de las plantas y vegetación retiraría más CO_2, pero el aumento de la temperatura podría acelerar la descomposición de los desechos biológicos liberando carbono en suelos secos y metano en arrozales.

Ante la necesidad de preservar el ambiente, el hombre ha buscado métodos para eliminar estos contaminantes generados en diferentes actividades. En 2010, las Partes de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) reunidas en Cancún, prometieron reducir las emisiones para alcanzar el objetivo a largo plazo de limitar el calentamiento global a 2 °C. Sin embargo, en el Quinto Informe de Evaluación se afirma que las promesas realizadas por los gobiernos en la reunión de Cancún y después de ella son en realidad insuficientes para alcanzar la meta fijada. De acuerdo con el IPCC, las medidas de mitigación y sus costos varían de un país a otro. Para ser rentables a escala mundial, la mayor parte de las medidas de mitigación deberían adoptarse en los países que se prevé tendrán las emisiones más altas en el futuro (paises en desarrollo). Sin embargo, es importante reconocer que, aunque la reducción drástica de las emisiones de gases de efecto invernadero es técnicamente posible, ésta supone considerables cambios tecnológicos, económicos, institucionales y conductuales. Actualmente, se proponen tres métodos para reducir la acumulación de CO_2 en la atmósfera: reducir la cantidad de CO_2 producido y emitido, uso del CO_2 y el almacenamiento

de CO_2. Sin embargo, una de las alternativas tecnológicas más relevantes para la eliminación del contaminante como lo es el CO_2 es la reducción fotocatalítica de CO_2 también llamada "fotosíntesis artificial". Este proceso de oxidación está definido como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador, el cual, al ser activado por la absorción de la luz, acelera el proceso e interacciona con la sustancia contaminante a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco. Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible (CO_2), a medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable (H_2O) que ocuparán los huecos (H^+), el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Figura 1), generando reacciones de óxido-reducción que provocan la formación de productos como combustibles y productos de valor agregado (Guarin et al., 2011).

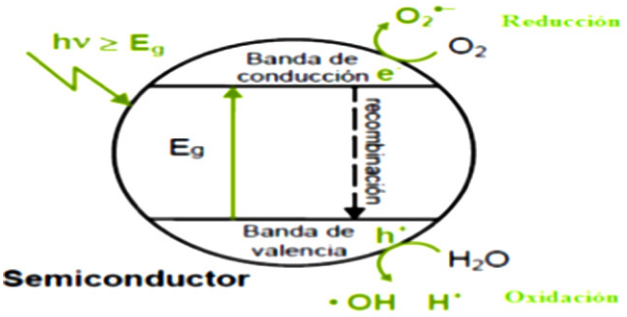


Figura 1. Proceso de fotocatálisis artificial (Sarria et al., 2005).

Esta nueva tecnología, se centra en la investigación de nuevos procesos catalíticos dando importancia a la lucha contra uno de los mayores retos en la sociedad: la contaminación ambiental; así mismo, en la producción de energía limpia.

El desarrollo de fotocatalizadores (semiconductores) más efectivos, surge como uno de los objetivos fundamentales en la ciencia de materiales. Este tipo de investigación se ha llevado a cabo desde los años noventa con el descubrimiento de los nanomateriales de carbono, debido a sus propiedades únicas y al potencial de controlar estas cualidades, a través de modificaciones estructurales y de composición.

En la última década, este campo de investigación se ha centrado en explorar y explotar los nanomateriales de carbono en los procesos de fotosíntesis artificial, demostrando su importancia, ya que ésta incluye desde la disociación del agua para la generación de hidrógeno, la degradación de contaminantes en fase acuosa, el tratamiento de aguas residuales, y la purificación del aire a partir de un catalizador.

Actualmente, la investigación en la fotocatálisis se considera parte de una ciencia, por lo que se ha normalizado una serie de conceptos: La unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) define la fotocatálisis como "El cambio en la velocidad de una reacción química o en su inicio 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 participantes de la reacción" (Braslavsky, 2007). Además, un fotocatalizador "se considera como un catalizador capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y regenerándose después de cada ciclo de interacciones". Estos procesos normalmente se llevan a cabo en semiconductores como óxidos metálicos (TiO_2 y ZnO) y calcogenuros (CdS, ZnS, CdSe, ZnSe y CdTe). Algunos criterios dependen del potencial redox, de la banda de conducción, así como de su banda de valencia (Figura 2).

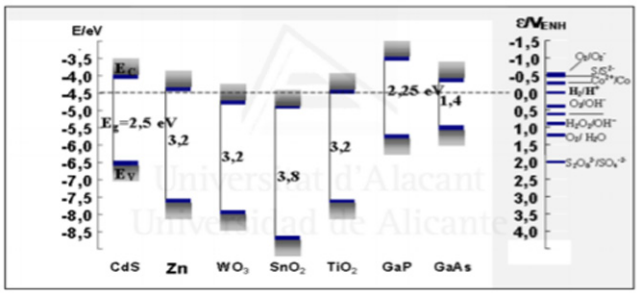


Figura 2. Energía de banda prohibida, posición de bandas de conducción y de valencia de diferentes semiconductores (Ouzzine, 2016).

En el presente trabajo se estudió el uso de óxido de grafeno soportado en TiO_2 con fase anatasa en la reacción fotocatalítica de CO_2 a combustibles (metanol y etanol) y a productos de valor agregado (ácido fórmico).

Metodología

Síntesis de los materiales

El desempeño de un catalizador depende de las propiedades físicas que son determinadas por el método de preparación. Dentro de las principales propiedades físicas de un buen catalizador están el tamaño de poro, área específica y sitios activos Los catalizadores heterogéneos se sintetizan principalmente por procesos convencionales (mezclado, impregnación o precipitación), los cuales son similares; sin embargo, la mayor diferencia está en la secuencia de los pasos a seguir.

Por otra parte, el método sol-gel ha demostrado ser uno de los mejores métodos en la síntesis de catalizadores. El soporte y los materiales soportados fueron sintetizados como se muestra a continuación.

Síntesis del soporte TiO_2

Todos los reactivos y precursores empleados se obtuvieron de manera comercial de la marca Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin tratamiento alguno.

En la síntesis del TiO_2 se utilizó el método sol-gel utilizando isopropóxido de titanio como precursor de titanio. Se empleó alcohol etílico como disolvente que se adicionó al precursor de titanio, teniendo la precaución de que el reactivo no se hidrolizará al estar en contacto con el medio ambiente. La solución se agitó durante 30 minutos y posteriormente se adicionaron 10 mL de agua desionizada gota a gota en agitación constante. Finalmente, el sólido obtenido se secó en una estufa a 80 °C hasta eliminar completamente el solvente. El precursor de TiO_2 fue calcinado a 450 °C por 2 horas en flujo de aire.

Síntesis de los materiales de óxido de grafeno (GO) soportados en TiO_2 por impregnación húmeda

La síntesis de los materiales de óxido de grafeno soportado en TiO_2 (fase anatasa) (xGO/TiO_2) se llevó a cabo mediante el método de impregnación húmeda utilizando diferentes porcentajes en peso (x= 0.5, 1, 1.5 y 2%). El óxido de grafeno que se utilizó se obtuvo de Sigma-Aldrich. Primero, se pesó la cantidad exacta de óxido de grafeno correspondiente al porcentaje que se sintetizaría; posteriormente, se adicionaron en 10 mL de agua desionizada. Esta solución se colocó en ultrasonido por 30 minutos con el objetivo de delaminar el óxido de grafeno. Posteriormente, se adicionó 1 g de TiO_2 y se mantuvo en agitación por 2 horas. Finalmente, se secó en una estufa a 80 °C por 24 horas y calcinó a 450°C por 2 horas en flujo de nitrógeno (20 mL/min). Los materiales se denominaron xGO/TiO_2-A, en donde la x es el porcentaje en peso de óxido de grafeno, GO el óxido de grafeno y TiO_2-A es dióxido de titanio en fase anatasa.

Caracterización de los materiales

El análisis de difracción de rayos-X de polvos se realizó en un difractómetro Philips X´Pert, usando una radiación Cu Kα (λ = 1.54 Å), y un barrido en 2q de 10-80º. La respuesta óptica de los materiales se determinó por espectroscopia UV-Vis mediante la técnica de reflectancia difusa en un espectometro Varian, Cary 100 en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800 nm. Los análisis se realizaron en un equipo Raman In via de la marca Renishaw equipado con un láser de 532 nm (verde). Los espectros se obtuvieron en un barrido de 4000 a 100 cm^{-1} para el análisis de bandas presentes en los materiales. Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas en un equipo BELSORP-Max de la marca Bel-Japan. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en el sistema de pretratamiento a una temperatura de 150 C por 16 horas en flujo de nitrógeno. La adsorción de CO_2 se cuantificó como una referencia de la capacidad de adsorción de los materiales. Las isotermas de adsorción de CO_2 a 298 K se obtuvieron en un equipo BELSORP-Max de la marca Bel-Japan. Previo al análisis, las muestras fueron pretratadas con un flujo de nitrógeno a 150º C por 16 horas para limpiar los poros del material.

Evaluación de los materiales

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se evaluó en la reacción de fotorreducción de CO_2 con agua, bajo irradiación visible en condiciones normales de temperatura y presión atmosférica. La evaluación catalítica de los materiales sintetizados se realizó de la siguiente manera: se colocaron 40 mL de agua desionizada en un matraz de tres bocas, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Sistema de evaluación para la fotorreducción de CO_2.

Se pesaron 25 mg del catalizador a evaluar y se adicionó al matraz con el agua desionizada, colocando en una de las bocas del matraz una línea de CO_2 que burbujeo dentro del agua y se dejó por 30 minutos. Posteriormente, se hizo incidir una lámpara con luz visible. Finalmente, se tomaron alícuotas de la solución en determinados tiempos de reacción (0, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300,

360, 420 y 480 min) y se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent technologies, HP6890), equipado con una columna DB-Wax de 60 m x 250 µm x 0.25 µm y un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés). Previamente, se realizó una curva de calibración en el cromatógrafo de gases, de cada uno de los posibles productos de la reacción, mediante el análisis de disoluciones de diferentes concentraciones.

Resultados y discusión

En los patrones de difracción del TiO_2 y de las muestras soportadas se observaron reflexiones en 2θ= 25, 38, 48, 54, 56, 63, 69, 71 y 75° que caracterizan la fase anatasa (tetragonal) del dióxido de titanio; sin embargo, no se observan los picos de difracción característicos del óxido de grafeno, esto debido posiblemente a la pequeña concentración que presentan dado que como sabemos, en la técnica de difracción de rayos-X sólo es posible observar picos cuando las muestran contienen un porcentaje mayor al 5% en peso (Figura 4).

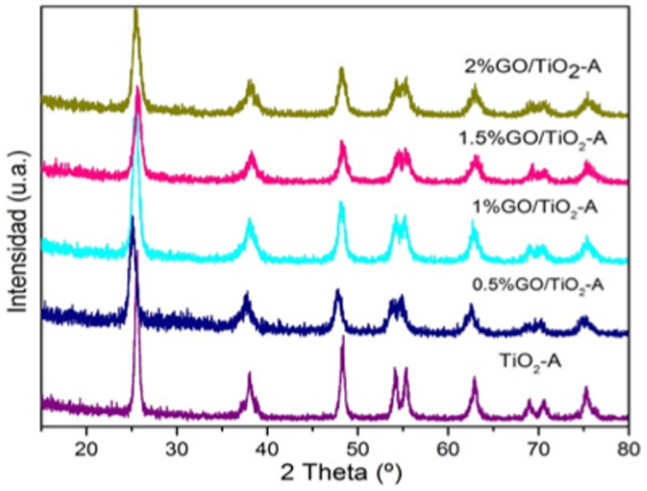


Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X de la serie GO/TiO_2–A.

Tabla 2. Tamaño de cristal para el TiO_2-A y las muestras soportadas mediante la ecuación de Scherrer.

Muestra	Posición del plano (101) (2θ= 25.6°)	Tamaño de cristal (nm)
TiO_2 -A	25.630	17.3
0.5% GO/TiO_2-A	**25.170**	**9.4**
1% GO/TiO_2-A	25.579	12.9
1.5% GO/TiO_2-A	**25.639**	**12.9**
2% GO/TiO_2-A	25.490	10.3

A partir de los patrones de difracción de rayos X se determinó el tamaño de cristal, utilizando el pico de difracción localizando en 2q= 25.6° utilizando la ecuación de Sherrer. En la Tabla 2 se puede observar en todos los materiales soportados que los tamaños de cristal son muy similares pero menores al del TiO_2; sin embargo, la muestra 0.5%GO/TiO_2-A, presenta el menor tamaño de cristal.

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta un material catalítico, y por el área de las paredes de los poros. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente. En la adsorción física o fisisorción, los enlaces son de tipo Van der Waals (interacciones dipolo-dipolo), y son débiles, pero de largo alcance. La fuerza de interacción depende de la geometría del adsorbato. En el área específica de los poros de un adsorbente se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico. La Tabla 3 presenta las propiedades texturales del TiO_2-A y de los materiales soportados sintetizados con el isopropóxido de titanio.

Tabla 3. Área específica BET, diámetro y volumen de poro de los materiales sintetizados con TiO_2-A.

Catalizador	Area (m^2/g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
TiO_2 .A	12	25.0	0.079
0.5% GO/TiO_2-A	70	3.28	0.157
1% GO/TiO_2-A	54	3.28	0.126
1.5% GO/TiO_2-A	64	3.28	0.162
2% GO/TiO_2-A	62	3.28	0.017

En general, se puede observar que las áreas específicas BET en los materiales soportados, están comprendidas entre 54 a 70 m^2/g mismas que superan el área específica del dióxido de titanio sintetizado con el precursor isopropóxido de titanio (12.1 m^2/g). El tamaño del poro en todos los materiales queda definido como mesoporoso.

Las isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77K se muestran en la Figura 5. La isoterma del TiO_2 es de tipo III, convexa respecto al eje de la presión relativa en todo el rango de la presión y característica de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Mientras, las isotermas en los materiales soportados (0.5, 1%, 1.5% y 1.5% GO/TiO_2-A) son de tipo IV y cóncavas respecto al eje de la presión relativa, luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa, se interpreta como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Esta isoterma es característica de sólidos mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Todos los materiales muestran una histéresis H_2, que es común en estos tipos de materiales.

El volumen adsorbido índica la gran área específica que presentan dichos materiales y el incremento de volumen adsorbido a P/Po= 0.28 a 0.99 es causado por el llenado del nitrógeno en los mesoporos.

El diámetro de poro se obtuvo utilizando el modelo de BJH, observándose la tendencia de éste a disminuir a medida que aumenta el área específica de los óxidos mixtos sintetizados (Figura 5B). La distribución de tamaño de poro se presenta principalmente, como monomodal para un óxido mixto preparado a diferentes porcentajes, esta distribución es típica de los óxidos obtenidos.

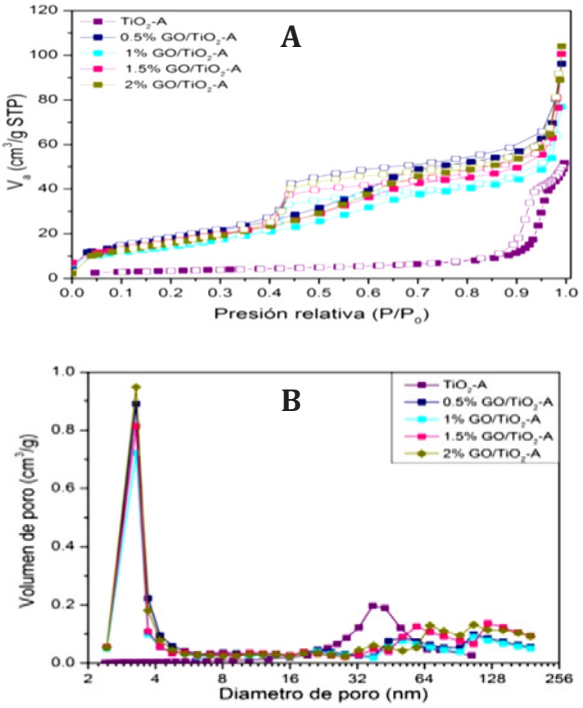


Figura 5. A) Isotermas de adsorción de TiO_2-A y de los materiales soportados, y B) Distribución del tamaño de poro (BJH).

Las isotermas de CO_2 obtenidas a presión baja y 298 K brindan información acerca de la capacidad de adsorción de CO_2 (Figura 6). Se puede observar que el catalizador 2%GO/TiO_2-A, presenta la mayor capacidad de adsorción de CO_2 seguido por 0.5%GO/TiO_2. Quedando con menor capacidad las muestras 1% GO/TiO_2-A y 1.5% GO/TiO_2-A y TiO_2-A, como se muestra en la Figura 6. Para el cálculo de la energía de banda prohibida Eg, de los semiconductores, se realizaron las espectroscopias UV-Vis en modo de reflectancia difusa al TiO_2 y muestras de xGO/TiO_2-A. Cuando en la transición de los electrones del borde superior de la banda de valencia a los estados de vacío del borde inferior de la banda de conducción, el momento del electrón se conserva, la transición es directa; pero si el momento no se conserva, esta transición es asistida por un fonón y la transición es indirecta. Para calcular la energía prohibida, los datos experimentales fueron convertidos a valores de coeficiente de adsorción F(R) y utilizando la ecuación de Tauc (Tabla 4). Para una transición directa permitida del TiO_2, n es igual a ½, y 2 para una transición indirecta, por lo tanto la función de Kubelka-Munk puede ser construida graficando [F(R)* hv]n vs E, para obtener los valores de Eg de los materiales xGO/TiO_2, como se muestra en la Figura 7. En la Tabla 4 se puede observar que los materiales soportados muestran una mayor banda prohibida que la del TiO_2.

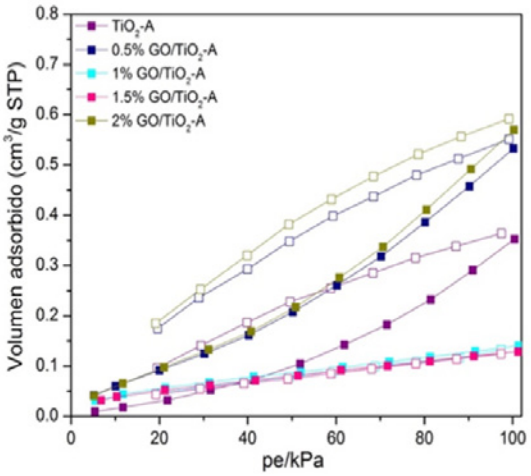


Figura 6. Isotermas de adsorción/desorción de CO_2 a 298 K.

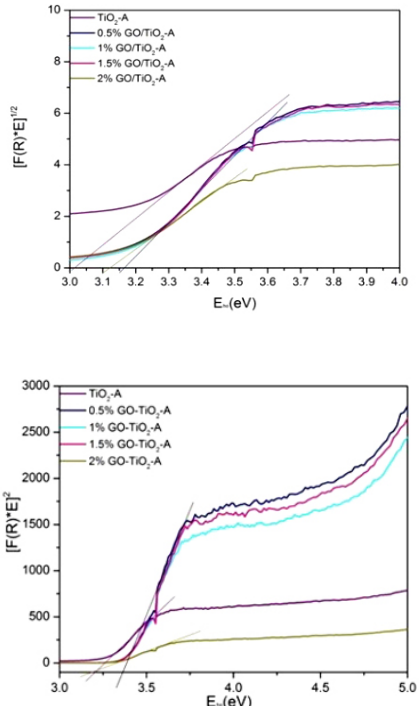
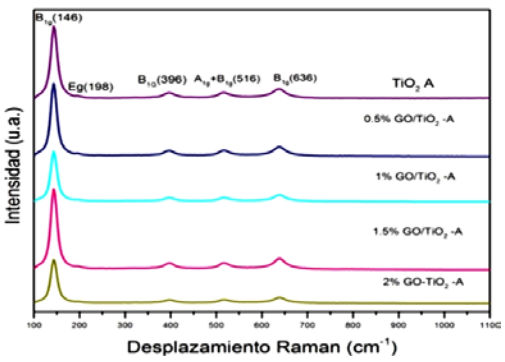


Figura 7. Transiciones directas e indirectas catalizadores.

Los espectros Raman de la TiO_2 y materiales soportados son mostrados en la Figura 8. En el espectro Raman del TiO_2 sin funcionalizar se muestran 5 bandas localizadas en 146 cm^{-1} (B1g), 198 cm^{-1} (Eg), 396 cm^{-1} (B1g), 516 cm^{-1} (A1g + B 1g) y 636 cm^{-1} (Eg), estos valores corresponden a los modos fotónicos de la fase anatasa TiO_2. Todos los espectros Raman de los materiales soportados mostraron las bandas correspondientes a la forma anatasa del TiO_2 con estructura tetragonal, en las cuales se muestran los 5 modos activos en Raman. En la Figura 8B se muestran los espectros Raman de la zona entre 2000-1000 cm^{-1}, de la muestra GO y de las muestras de óxido de grafeno soportado en TiO_2-A. En el espectro Raman del GO se observan sus bandas características llamada banda D en 1347 cm^{-1} asociada al desorden y la banda G a 1585 cm^{-1} asociada al carbono del grafito. En las muestras soportadas (Figura 8B) ambas bandas muestran un desplazamiento, el cual de acuerdo a Beenetti et al., 2016, es debido a la interacción entre el TiO_2 y el óxido de grafeno reducido (Ti-O-C).

A



B

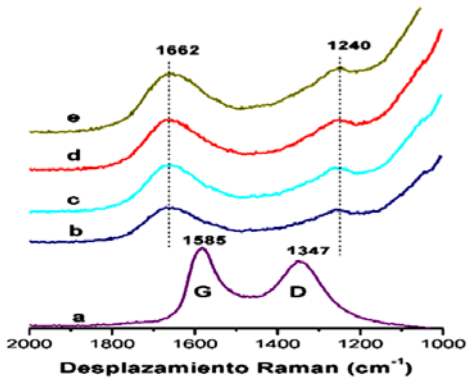


Figura 8. A) Espectro Raman del TiO_2-A y de las muestras soportadas, B) espectros Raman de la zona donde se ubica el óxido de grafeno en el GO y muestras soportadas, a) GO, 0.5% GO/TiO_2-A, 1% GO/TiO_2-A, 1.5% GO/TiO_2-A y 2%GO/TiO_2-A.

Tabla 4. Banda prohibida directa e indirecta del TiO_2 y material

Material	DIRECTA(eV)	INDIRECTA (eV)
TiO_2-A	3.01	3.2
0.5% GO/TiO_2-A	3.11	3.2
1% GO/TiO_2A	3.17	3.35
1.5% GO/TiO_2-A	3.17	3.35
2% GO/TiO_2–A	3.17	3.35

Las muestras tomadas de la fase líquida a diferentes intervalos de tiempo, se analizaron en un cromatógrafo de gases (GC) con detector de ionización de flama. Todos los materiales activos se presentan en la Figura 9.

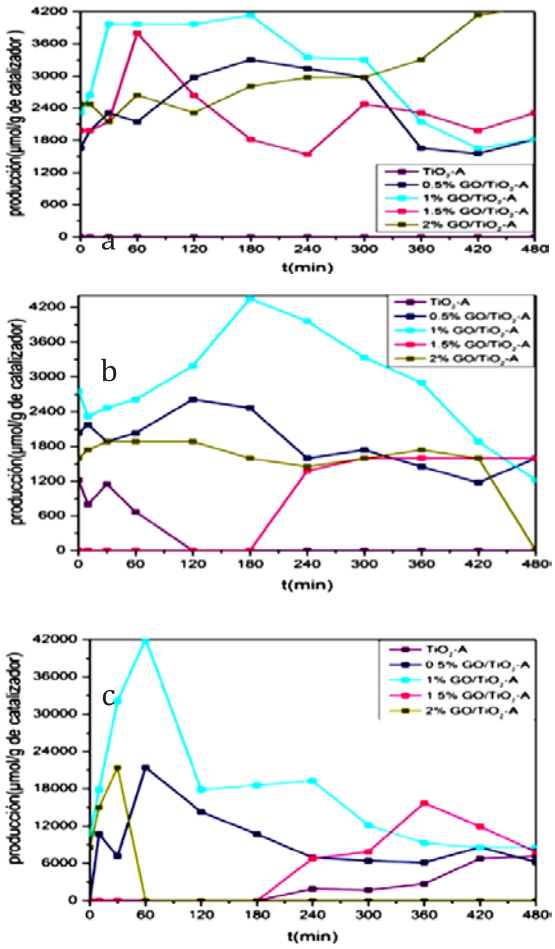


Figura 9. Reacción de fotorreducción de CO_2 utilizando los materiales sintetizados.

Como se puede observar en la Tabla 5, el TiO_2-A sólo es activo hacia la formación de ácido fórmico (AF), mientras que los catalizadores soportados muestran rendimiento hacia la formación de metanol, etanol y ácido fórmico. Sin embargo, el catalizador de 1% GO/TiO_2–A presenta el mayor rendimiento hacia ácido fórmico, metanol y etanol, siendo más activo hacia ácido fórmico. Además, la muestra

1.5% GO/TiO_2–A, muestra ser selectiva hacia la formación de EtOH. Esta mayor actividad en los materiales soportados podría estar relacionada con su mayor área específica y la elevada capacidad del GO de capturar electrones. El óxido de grafeno es un material capaz de capturar electrones y dispersar la carga en todo el bulk.

Tabla 5. Productos de reacción obtenidos a los 60 minutos de reacción en los materiales fotoactivos.

Muestra	Producción (μ moles/g)		
	EtOH	MeOH	AF
TiO_2 A	0	0	668.99
0.5% GO/TiO_2-A	2147.5	2030.5	21400.7
1% GO/TiO_2-A	3966.8	2609.9	42089.1
1.5% GO/TiO_2-A	3801.4	0	0
2% GO/TiO_2-A	2643.7	1885.7	0

En la Figura 10 se puede observar que la incorporación del GO permite disminuir la recombinación de los portadores de carga, capturando los electrones generados en la banda de conducción; posteriormente el CO_2 toma estos electrones para llevar a cabo la etapa de reducción, simultáneamente se lleva acabo la óxidación del agua a O_2 e H^+, usando estos últimos para reaccionar con el CO_2 reducido para formar los productos de reacción obtenidos en este trabajo (metanol, etanol y ácido fórmico).

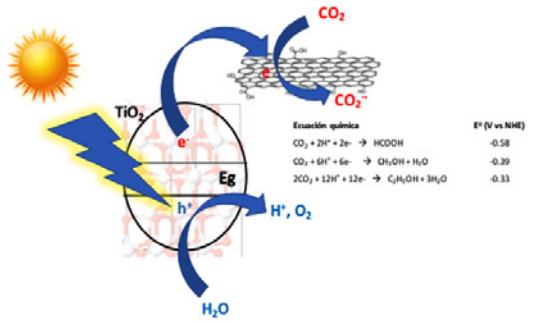


Figura 10. Efecto del GO en el TiO2 y los productos de la reacción.

Conclusiones

Los materiales mostraron patrones de difracción correspondientes a la fase anatasa. Los espectros Raman mostraron un desplazamiento de las bandas correspondientes al óxido de grafeno (banda D y G) indicativo de la interacción del GO y TiO_2 mediante enlaces Ti-O-C.

Los materiales en la reacción de reducción de CO_2 permiten obtener principalmente ácido fórmico seguido del etanol y metanol, por lo que son muy prometedores para la obtención de combustibles y productos de valor agregado usados como materia prima en las industrias para la obtención de productos a gran escala.

La conversión de un contaminante como el CO_2 a productos de valor agregado mediante la fotosíntesis artificial y los catalizadores estudiados en este proyecto probablemente será en un futuro cercano una tecnología de enorme interés.

Agradecimientos

E. Rojas agradece al CONACYT por la beca posdoctoral. Al CONACYT por los recursos aprobado en el proyecto No. 251646. La Dra. Maubert agradece a la UAM por el proyecto aprobado en la División de Ciencias Básicas e Ingeniería No. CBI-1394.

Referencias

Benetti D., Dembele Therese K., Benavides J., Zhao H., Cloutier S., Concina I., Vomiero A, Rosei F. (2016). Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO_2 composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. C.*, 4: 3555-3559.

Directrices del IPCC (2006). Para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero. Volumen 2, Energía. Recuperado el 8 de febrero del 2017. http://www.ipccnggip.iges.or.jp/public/2006gl/spanish/vol2.html.

Edenhofer O., Pichs M. R., Sokona Y., Farahani E., Kadner S., Seyboth K., Adler A., Baum I., Brunner S., Eickemeier P., Kriemann B., Savolainen J., Schlömer S., von Stechow C., Zwickel T., Minx J.C. (2014). Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

Guarin Llanes C. Y., Mera Benavides A. C. (2011), Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista ingenierías Universidad de Medellín*, 10:19-25.

Metz B., Davidson O., Coninck H., Loos M., Meyer L. (2005) La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.

Ouzzine M. (2014). Materiales basados en nanopartículas de TiO_2 para la oxidación fotocatalitica de propeno en fase gas a baja concentración. Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, Departamento de Química Inorgánica.

Sarria V. M., Parra S., Rincon G. A., Pulgarin C., Torres A. R. (2005). New electrochemical and photochemical systems for water and wastewater treatment. *Rev. Colomb. Quim.* 34: 2-10.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Análisis estructural de materiales bicristalinos base TiO_2 y su aplicación en fotocatálisis

Isidro Hernández Karina*, Garibay Febles Vicente[2], Díaz Barriga Arceo Lucia[3], Suarez Parra Raúl[4], Luna Paz Ricardo[1], González Reyes Leonardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Depto. de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales. Av. San Pablo Xalpa 180, Azcapotzalco, CDMX, C. P. 02200, México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CDMX, C. P. 07730, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, ESIQIE-UPALM, CDMX, C. P. 07738, México.
[4]Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, C. P. 62580 México.

*Autor para correspondencia: lgr@correo.azc.uam.azc.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
6/septiembre/2017

Palabras clave
TiO Anatasa-TiO_2-B, Tratamiento hidrotermal, Bicristalinos

Keywords
TiO Anatase-TiO2-B, Treatment hydrothermal, bicrystals

RESUMEN

Materiales bicristalinos muestran un desempeño superior en los procesos de fotocatálisis, pero la síntesis controlada de nanocristales con interfases coherentes sigue siendo una limitante y un reto, en particular vía síntesis químicas. En el presente trabajo se propone una metodología, mediante síntesis sonoquímica, para la síntesis de cristales bifásicos con uniones cristalográficas coherentes. Estas uniones coherentes son formadas por dos diferentes estructuras cristalinas que corresponden a las fases TiO_2-anatasa/TiO_2 beta, esto es un sistema tetragonal y uno monoclínico, los cuales son obtenidos mediante síntesis sonoquímica y tratamiento hidrotermal.

ABSTRACT

Bicrystalline materials show superior performance in photocatalysis processes, but the controlled synthesis of nanocrystals with coherent interfaces remains such as open question, particularly via chemical synthesis. In the present work we propose a methodology, by means of sonochemical synthesis, for the synthesis of biphasic crystals with coherent crystallographic connections. These coherent joints are formed by two different crystalline structures corresponding to the phases TiO_2-anatasa/TiO_2 beta, that is a tetragonal and a monoclinic system, which are obtained by means of sinthemical synthesis and hydrothermal treatment.

Introducción

El diseño y síntesis de materiales de baja dimensionalidad y en particular de materiales bicristalinos presentan propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas superiores a los materiales que están constituidos por una sola fase. Por ejemplo, en los procesos de fotocatálisis la presencia de unión, mediante límites coherentes, de dos fases facilita la separación de electrones y de los huecos fotoexcitados, permitiendo un incremento en el desempeño catalítico (Sergio, 2016; Tao 2008; Peidong, 208). Sin embargo, para obtener las caracteristicas fisicoquímicas de estos materiales, bifásicos, es importante que las uniones entre los límites de las fases muestren un ordenamiento estructural de tipo coherente (Highly, 2014; Wai Mingdeng et. al, 2007). Si se presenta esta condición estructural, los defectos generados pueden actuar como trampas de carga e impedir la transferencia de carga. Sin embargo, actualmente la síntesis de materiales bifásicos con alta calidad cristalina para aplicaciones en, por ejemplo, fotocatálisis sigue siendo objeto de una intensa investigación. La problemática para obtener este tipo de estructuras se fundamenta en el control y optimización de la estructura, generar límites y entorno cristalográfico coherente, es en la actualidad una pregunta abierta (Sheng, 2014). Sin embargo, existe un consenso general en que para poder obtener materiales con heterofases es necesaria una transición parcial de fase sólido-sólido y un crecimiento secundario posterior de esta transición (Daoud y Pang, 2006; Wang, 2010) Para la transición parcial sólido-sólido se requiere que sea energéticamente favorable la separación de fases y el límite de la fase estable permita la unión ambos cristales; lo que solamente se obtiene si la densidad de defectos como la falla de apilamiento o dislocaciones son bajas. Por lo que, se cree que la presencia de coherencia estructural de los planos cristalográficos es determinante para formar una unión de fases ordenada, por lo que para establecer este comportamiento es requerido un análisis que permita obtener un nivel de resolución de columnas atómicas.

Por lo anterior, en el presente trabajo se propone una metodología para el diseño de materiales bifásicos con una interfase TiO_2-beta/TiO_2-anatasa obtenidos mediante una transformación parcial de fase ordenada sólido-sólido. La obtención de los materiales bifasicos fueron obtenidos mediante una combinación de tratamiento sonoquímico y posterior tratamiento hidrotermal en una solución diluida de NaOH. Los materiales de síntesis mostraron una morfología de fibras y varillas de orden nanométrico.

En la síntesis propuesta, 3 gramos de TiO_2 fueron sintetizados mediante sonoquímica (20 kHz) en una mezcla de acetona-metanol con una relación 2:1, respectivamente. La mezcla se sometió por 40 minutos a las ondas de ultrasonido. La muestra obtenida se sometió a secado en una parrilla con agitación a 60 °C, hasta que el producto se secara por completo.

Metodología

Se tomó 6 gramos de TiO_2 comercial (degusaa P-25 de la marca Aldrich sigma) éste material, fue pesado y distribuido en pesos iguales para obtener 3 muestras, las cuales fueron depositadas en viales de Teflón y se agregó NaOH a concentraciones de 1, 2 y 3M, respectivamente. Los viales con TiO_2-NaOH a las concentraciones referidas fueron secadas en una estufa a 110 °C por 24 horas, La separación solido-liquido se realizó por centrifugado. Finalmente, la muestra obtenida fue lavada con agua desionizada y acetona, proceso que se repitió durante 5 ciclos de lavado.

Técnicas de Caracterización

A las muestras se les realizó análisis estructural y propiedades ópticas, esto con el objetivo de dar seguimiento a la formación de las nanoestructuras desde la obtención del TiO_2, seguido por el tratamiento hidrotermal, el lavado y secado de las mismas y con el fin elucidar el efecto de cada una de estas etapas en la formación de las nanoestructuras.

Para dicho propósito se empleó la técnica de difracción de rayos-X (DRX, Bruker D8 Advance, radiación, Cu Kα). La microestructura y morfología de los productos obtenidos de síntesis fueron analizados mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB, FEI-Nova 200 NanoLab, 10 kV), Microscopia de ultra alta resolución (METAR, Tecnai F30, Cs=1.2nm, 300 kV, resolución punto a punto 0.20 nm). Las muestras fueron preparadas en viales y dispersadas en metanol. Las suspensiones fueron depositadas, mediante capilares, en rejillas estándares de 300# de Cu. Los análisis de las micrografías fueron realizados en el software Digital Micrograph. Las mediciones de las distancias interplanares se realizaron mediante un análisis digital, para determinar los parámetros reticulares, en el espacio reciproco.

Resultados y Discusión

Difracción de rayos (DRX)

En la figura 1, se muestran los patrones de difracción de DRX correspondiente a las muestras de TiO_2 degussa P-25, las muestras tratadas con hidróxido de sodio a las concentraciones de 1M, 2M y 3M.

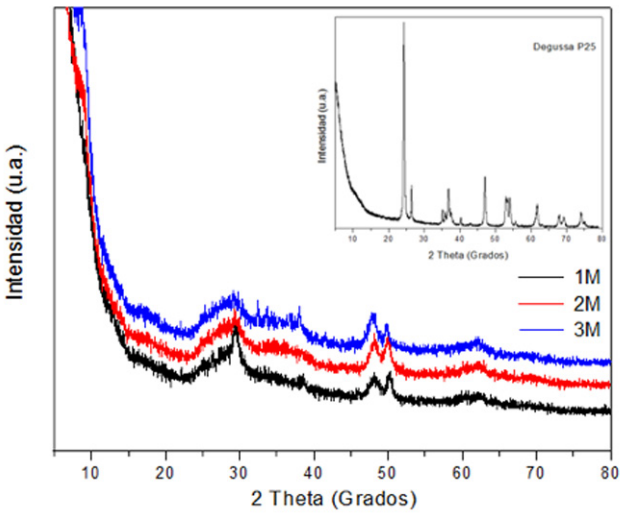


Figura 1. DRX TiO_2 comercial (degussa P-25), muestras tratadas a 1M, 2M, 3M.

Microscopia Electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis de morfología y dimensiones de las nanoestructuras se utilizó MEB, como se observa en la Figura 2, en el cual se pueden observar las partículas del TiO_2 degussa P-25.

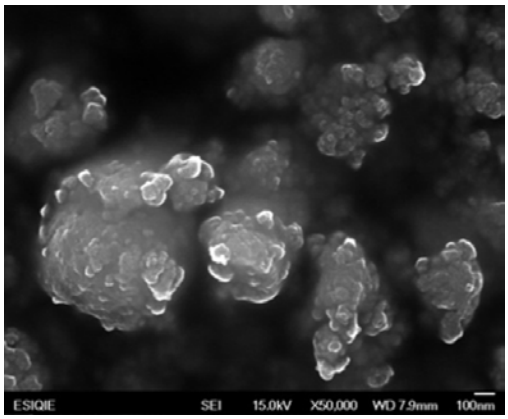


Figura 2. Micrografia MEB TiO_2 Degussa P-25.

En la figura 3 y 4 se observa la formacion de pequeñas hojas laminares, algunos articulos argumentan que la formacion estructural es definido durante el lavado , pero en algunos otros afirman que dicha formación estructural se define durante la el tratamiento hidrotermal y ademas afirman que algunos enlaces Ti-O-Ti se rompen, formando un intermedio que contiene Ti-O-Na y Ti-OH que conducen a la formación de hojas laminares debido a la repulsión electrostática de la carga de sodio, pero estas aseveraciones aún no han confirmada, por lo que, la formación de estas hojas laminares sigue siendo un incógnita. (Teng & Chien-Cheng, 2006).

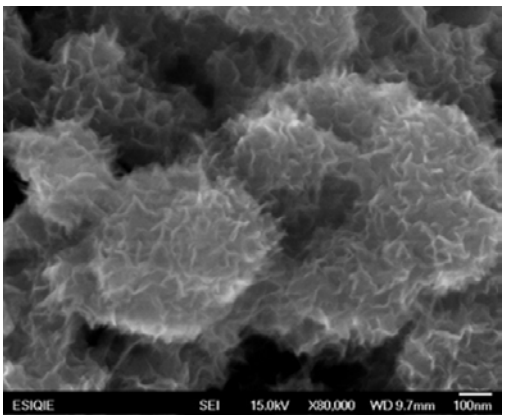


Figura 3. Micrografia de MEB, en donde observa las nanoestructuras tratadas por el metodo hidrtermal, con NaOH a concentracion 1M.

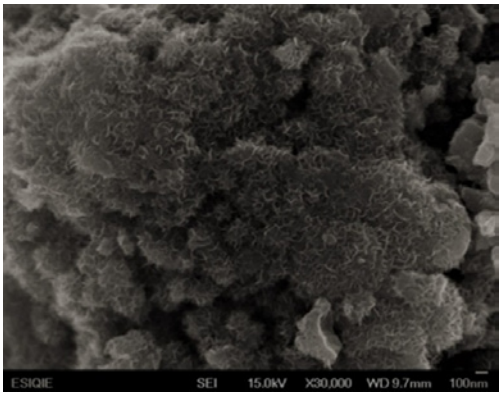


Figura 4. Micrografia de MEB, en donde observa las nanoestructuras tratadas por el metodo hidrtermal, con NaOH a concentracion 3M.

Microscopia Electrónica de transmisión (MET)

Estas micrografías nos muestran información cristalográfica de la superficie de las partículas de TiO_2.

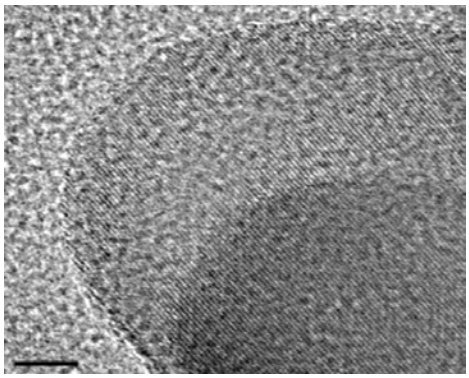


Figura 5. Microscopia MET Degussa P-25.

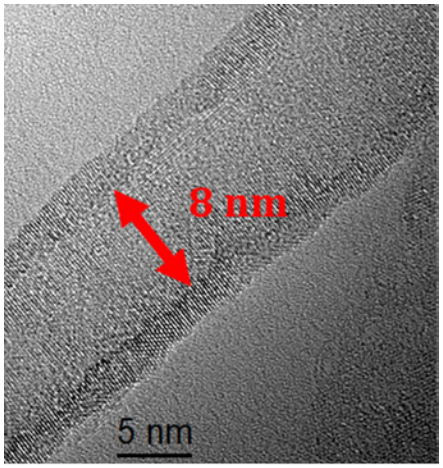


Figura 6. Microscopia MET muetra tratada a 1M CON NaOH.

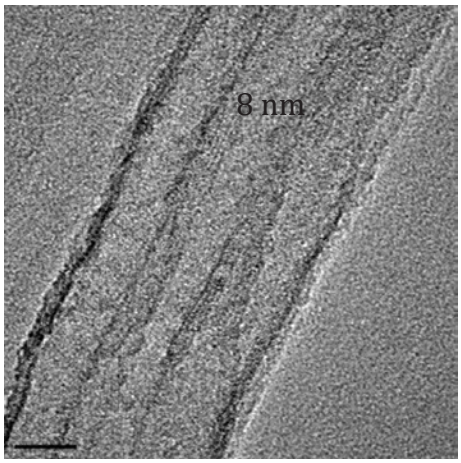


Figura 7. Microscopia MET muestra tratada a 2M con NaOH.

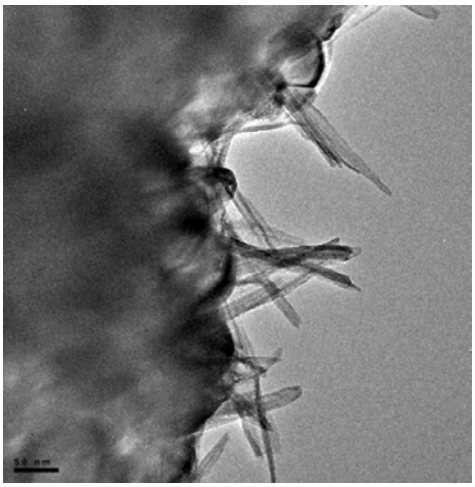


Figura 8. Microscopia MET muestra tratada con 2M NaOH.

Conclusiones

Las pruebas de fotoactividad muestran el desempeño de los materiales bifasicos son superiores a los monofásicos, este comportamiento es atribuido a defectos estructurales y morfología a pesar de que los bifásico presentan un mayor ancho de brecha, pero una menor densidad con respecto a las otras fases metestables del $Ti0_2$, por lo que la movilidad de éste incrementa además de una mejor recombinación.

Estos resultados serán explicados con mayor detalle durante la presentación del trabajo, en el congreso.

Referencias

Daoud W. A., Pang G. K. (2006). Direct Synthesis of Nanowires with Anatase and TiO2-B Structures at near Ambient Conditions. *Physical Chemistry*, 25746-25750.

Highly. (2014). Crystallene Mesoporus TiO_2(B) Nanofibers. *Phisical Chemistry*, 3049-3055.

Sergio l. R. (2016). One-Dimensional TiO-B Crystals Syntehesised by Hydrothermal Process and Their Antibacterial Behaviour on Escherichia coli. HIMDAW, 1-8.

Sheng C. Z. (2014). Desing and Observation of Biphase TiO_2 Crystal whith Perfect Junction. *Physical Chemistry*, 3162-3168.

Tao A. R., Peidong Y. (208). *Intern Science*, 310-325.

Teng, H., Chien C. T. (2006). structural Featuresof Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO_2 With Post-Treatments. *ESELVIER*, 367-373.

Wai Mingdeng (2007). Synthesis and Characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide. *Springer Science.*

Wang P. E. (2010). Facile synthesis of TiO_2(B) crystallites/ nanopores structure: A highly. *ELSEVIER*, 417-420.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Cerámicos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de ZrO_2 mesoporoso con adiciones los iones Ce^{3+} y Fe^{3+}, por el método de coprecipitación

Santiago García Dirce*, Chávez García María de Lourdes, Carreto Cortés Enrique, García Mejía Tania Ariadna

Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Universidad N° 3000, Col., C.U., Ciudad de México, C. P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: dirce8891@gmail.com

Recibido:
14/junio/2017

Aceptado:
25/agosto/2017

Palabras clave
zirconia cúbica, zirconia tetragonal, coprecipitación

Keywords
Cubic zirconia, tetragonal zirconia, co precipitation

RESUMEN

Se encontraron las condiciones de síntesis para las fases de temperatura alta de la zirconia, la tetragonal y la cúbica, ZrO_2-t y ZrO_2-c, respectivamente, con adiciones de Ce^{3+} y Fe^{3+}, por el método de coprecipitación. Este método ofrece una ruta de síntesis sencilla, con la disolución de las sales metálicas a 60 °C, por 1 h, a un pH de 10, y CTAB para la producción de mesoporosidad. La fase de la ZrO_2-t se obtuvo, con Ce^{3+} al 10 y 15% mol, a partir de una temperatura de cristalización de 550 °C; y la ZrO_2-c, con Fe^{3+} al 10% mol, a partir de los 500 °C, por 16h. La caracterización se realizó por difracción de rayos X.

ABSTRACT

The synthesis conditions for high temperature phases of zirconia, tetragonal and cubic, ZrO_2-t y ZrO_2-c, respectively, with Ce^{3+} y Fe^{3+}, by co precipitation method were found. This method offers a simple synthesis with the dissolution of metallic salts at 60 °C, for 1h, at a pH of 10, and CTAB for the production of mesopores. The ZrO_2-t was obtained with 10 and 15% mole Ce^{3+}, and the ZrO_2-c, with 10% mole Fe^{3+}, at crystallization temperature since 500 °C, for 16 h. Characterization was carried out by X ray diffraction.

Introducción

El óxido de zirconio, ZrO_2, llamado zirconia presenta tres fases estables termodinámicamente a presión atmosférica, la monoclínica, ZrO_2-m (T<1170 °C), la tetragonal, ZrO_2-t (1170<T<2370°C), la cúbica, ZrO_2-c (T>2370 °C) y, una estructura ortorrómbica, ZrO_2-o, a presiones mayores a 3.5 GPa, las cuales mantienen una relación con la estructura tipo fluorita (Campo y Rodríguez, 2011).

La fase cúbica de la ZrO_2, al ser conductora de iones, se utiliza como electrolito sólido en dispositivos para celdas de energía, entre otras de sus aplicaciones están, la adsorción de gases en cámaras de vacío; el recubrimiento en sistemas de barrera térmica; la cerámica estructural, y como soporte de catalizadores (Campo y Rodríguez, 2011; Zinatloo-Ajabshir y Salavati-Niasari 2016). En algunas de éstas es necesaria la síntesis de ZrO_2 con mesoporos ordenados, con un tamaño entre los, 2 a 50 nm y con áreas superficiales por arriba de los 80 m^2/g (Zhao et al., 2011).

La zirconia se modela con áreas superficiales diferentes en función del método de síntesis (Bhonke et al., 2014; Jaenicke et al., 2008). En el caso de la reacción por estado sólido, la ZrO_2-t se obtiene a 1170 °C, con áreas superficiales alrededor de 30 m^2/g; y la ZrO_2-c, a los 2370 °C con 50 m^2/g (Terribile et al., 1998). Estas fases de temperatura alta se estabilizan a menos de 1000°C, mediante la adición de óxidos de iones metálicos trivalentes o tetravalentes del tipo CaO, MgO, Y_2O_3 y CeO_2, a través de la síntesis por coprecipitación. Este tipo de síntesis consiste en la reacción de las sales precursoras en disolución, y la precipitación mediante el control del pH. (Foschini et al., 2001; Abbas et al., 2011; Cabrera, 2009).

Una celda de combustible produce energía eléctrica de forma electroquímica a partir de la reacción entre un combustible y el oxígeno (Rodríguez et al., 2010). La cual está constituida, por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, más el electrolito. Las celdas de combustible de óxidos sólidos operan a temperaturas de 600 a 1000 °C, en función del electrolito cerámico (Timurkutluk et al., 2016). Éste tiene que cumplir una serie de requisitos, dentro de los que se encuentran el ser densos, con conductividad iónica alta, y electrónica baja en condiciones reductoras (Abbas et al., 2011). El electrolito más utilizado en estos dispositivos, es la ZrO_2-c estabilizada con óxido de itrio (YSZ), ya que cumple con estas características, y conserva sus propiedades mecánicas a temperatura elevada (Devanathan et al., 2006). El YSZ presenta algunas desventajas, entre las que se encuentran, una temperatura de sinterización arriba de los 1600 °C; sin estabilidad química en atmósfera húmeda (Bhonke et al., 2014); y, el precio del Y_2O_3 es mayor, en comparación con otros estabilizadores de la zirconia, como son el óxido de hierro y el de cerio; este último, le proporciona al óxido de zirconio mayor tenacidad que el óxido de itrio (Harmsworth y Stevens, 1991).

Sistema ZrO_2-Ce

El estudio del sistema ZrO_2-CeO_2, por síntesis en estado sólido, comenzó con Muroi et al., 1988, donde para la síntesis de ZrO_2-c, establecieron su obtención a partir de una adición de 15% en mol de CeO_2, y a 1600 °C; por su parte, Durán et al., 1990, la obtuvieron con adiciones del 24 al 100% en mol de CeO_2, a 2000 °C; y, Varez et al., 2006, la encontraron con cantidades menores al 30% en mol de CeO_2, a 1500 °C. Posteriormente, Carreto et al., 2014, publicaron la estabilidad de la ZrO_2-c mesoporosa con Ce^{3+} y Fe^{3+}, por el método de coprecipitación, a temperaturas desde los 300 a los 900 °C.

Sistema ZrO_2-Fe

El estudio del sistema ZrO_2-Fe_2O_3 mediante la técnica de codescomposición térmica de nitratos, inició con Davison et al., 1988, quienes, con adiciones de 10 a 20% en mol de Fe_2O_3, y a 600 °C, estabilizaron la ZrO_2-c [21]. Li y Chen, 1994, por el método de coprecipitación, lograron principalmente, la fase tetragonal, llevando las muestras a 650 °C. Posteriormente, Stefanic et al., 1999, por coprecipitación, obtuvieron una mezcla de fases, la ZrO_2-m y la ZrO_2-c, con Fe_2O_3 monoclínico, desde el 10 al 30% en mol de Fe_2O_3, a 500, 800 y 1100 °C, sin lograr la estabilización de alguna de las fases de la zirconia.

El análisis de los resultados publicados para la estabilización de las fases de la ZrO_2, de temperatura alta, con Ce^{3+} y Fe^{3+}, indica la incongruencia en cuanto a la obtención y reproducción de las condiciones de síntesis. El método de coprecipitación ofrece facilidad de elaboración y ventajas, tales como son, la temperatura de síntesis menor a los 200 °C; la, de cristalización menor a 1000 °C; el control de la porosidad (mesoporosidad); el tamaño de partícula de orden nanométrico y, las áreas superficiales mayores a los 80 m^2/g (Carreto et al., 2014).

El interés de este trabajo es encontrar las condiciones de síntesis adecuadas y reproducibles en la obtención de las fases de la zirconia estabilizada con Ce^{3+} y Fe^{3+}, por medio del método de coprecipitación.

Metodología

Materiales

Oxicloruro de zirconio octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99%); cloruro de cerio (III) heptahidratado, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (98.5%); cloruro de hierro (III) hexahidratado, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (100.7%), reactivos de calidad analítica, hidóxido de amonio, NH_4OH (30%); bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés), nitrato de plata, $AgNO_3$, agua destilada y desionizada.

Equipo

Difracción de rayos X de polvos, DRX $\lambda_{Cu}K_{\alpha 1}$ de 1.5405 Å, desde 20° a 70° de 2θ, (D8 Advance davinci, velocidad de paso de 1.51°/min; Bruker, velocidad de paso 0.5°/min).

Experimental

En la síntesis de la ZrO_2, por el método de coprecipitación, las disoluciones de los cloruros de cerio y hierro (III), con el oxicloruro de zirconio y el CTAB, se reaccionan, con agitación vigorosa a 60 °C, por 1h. Después, el producto sólido se obtiene, mediante la adición controlada de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 30%, hasta un pH de 10. El producto se deja reposar por lo menos 1 h, para filtrarlo y lavarlo con agua destilada hasta la eliminación de cloruros (prueba de $AgNO_3$). El sólido se seca a 40 °C, por 8 h, con posterior molturación; el tratamiento térmico se realiza en función del tiempo para su cristalización y, finalmente, la caracterización por DRX, tabla 1.

Tabla 1. Concentración en porciento mol de Ce y Fe para la estabilización de la ZrO_2 y condiciones de cristalización.

%Ce	%Fe	Temperatura de cristalización	Tiempo de cristalización
15		1°. 700 °C 2°. 750 °C 3°. 800 °C 4°. 850 °C	8 h 20 h 5 h 13 h
	15	1°. 700 °C 2°. 750 °C 3°. 800 °C	8 h 20 h 5 h
10		500 °C	16.5 h
10		550 °C	14.5 h
10		600 °C	13.5 h
	10	500 °C	16.5 h
	10	550 °C	14.5 h
	10	600 °C	13.5 h

Resultados y discusión

Difracción de rayos X de polvos

Sistema ZrO_2-Ce

10%mol CeO_2

En los resultados para la estabilización de la ZrO_2, con 10% mol de CeO_2, a una temperatura de cristalización de 500°C durante 16.5 h, por DRX, figura 1a, se identifica la fase de la ZrO_2-t (d_{111} 2.96Å, d_{002} 2.60Å, d_{200} 2.54Å, d_{112} 2.12Å, d_{202} 1.83Å, d_{220} 1.81Å. PDF 00-017-0923), sin señales adicionales. Lo que sugiere la obtención de una fase pura, por medio de la sustitución de los iones de Zr^{4+}, por Ce^{3+}, dando lugar a la disolución sólida del tipo $Zr_{1-x}Ce_{2x}O_{2+x}$. Estos resultados son similares con lo publicado, para zirconia estabilizada con Ce^{3+} en porciento mol del, 20 y 40, a 500 °C, por el método de coprecipitación asistido con ultrasonido, en donde obtuvieron la ZrO_2-t (Ho et al., 2005). Con el aumento de la temperatura, las muestras a 550 °C por 14.5 h, y a 600°C, por 13.5 h, exhiben los patrones de difracción de rayos X, figuras 1b y 1c, respectivamente, donde se identifican las señales de la ZrO_2-t y ZrO_2-m (d_{111} 3.16 Å, d_{-111} 2.84 Å, d_{002} 2.62 Å. PDF 00-007-0343).

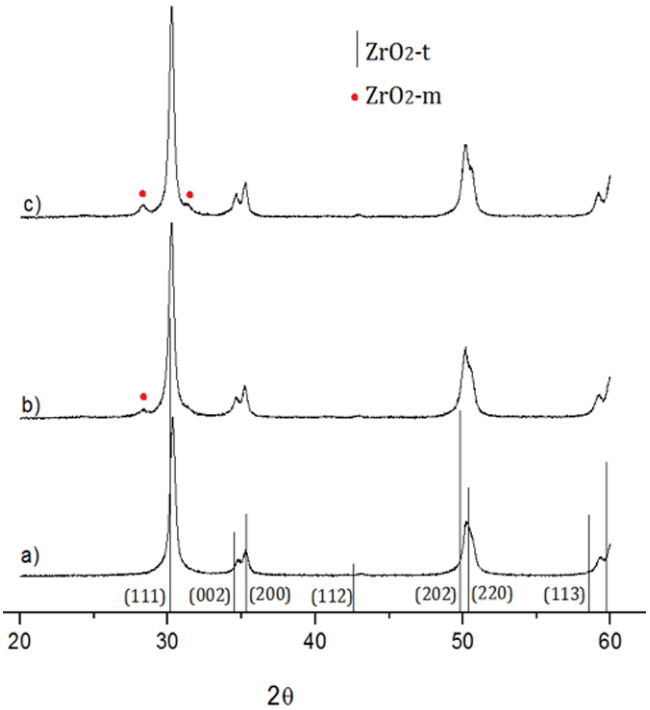


Figura 1. Patrones de DRX de ZrO_2, con 10% mol de Ce a, a) 500°C por 16.5h; b) 550 °C por 14.5h; y c) 600 °C por 13.5h.

15%mol CeO_2

La ZrO_2 estabilizada con Ce^{3+} al 15% mol, y tratada térmicamente a 750 °C, por 20 h, muestra por DRX, figura 2a, la formación incipiente de la ZrO_2-t. En los especímenes sintetizados a 850 °C por 13 h, figura 2b, se definen las señales de difracción de la fase de la ZrO_2-t. Lo que coincide con los resultados de Lee et al., 2002, en donde proponen la sustitución del ión Zr^{4+} (0.84 Å), por el de Ce^{3+} (1.02 Å), y, dado que no se identifican otras señales, se propone la formación de la solución sólida del tipo $Zr_{1-x}Ce_{2x}O_{2+x}$.

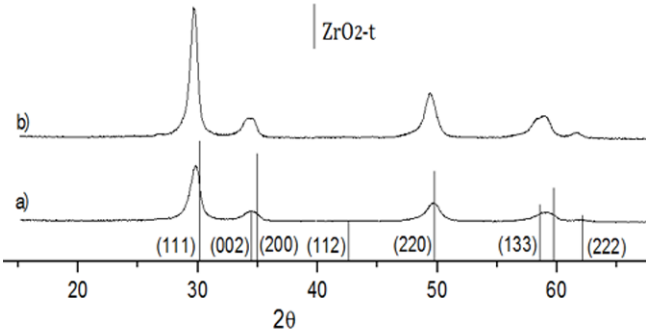


Figura 2. Difractogramas de rayos X de ZrO_2 con 15% mol de Ce a, a) 750 °C, 20h; b) 850 °C, 13h.

Sistema ZrO_2-Fe

10% mol Fe_2O_3

Los especímenes de ZrO_2, con adiciones de Fe^{3+} al 10% mol, cristalizada a 500 °C, por 16.5 h; 550 °C por 14.5 h; y 600°C, por 13.5 h, muestran el patrón de difracción de rayos X, figuras 3a, 3b, y 3c, respectivamente, correspondiente a la ZrO_2–c (d_{111} 2.9646 Å, d_{200} 2.5645 Å, d_{220} 1.8152 Å, d_{311} 1.5467 Å, d_{222} 1.4810 Å PDF 00-049-1642). Lo cual indica que, los iones Fe^{3+} introducidos se disuelven para dar lugar a la formación de una solución sólida del tipo $Zr_{1-x}Fe_{2x}O_{2+x}$ (Carreto et al., 2013). El desplazamiento de las distancias interplanares encontradas en este trabajo, en comparación con el patrón de DRX (Tomaszewski y Godwod, 1995), se ha explicado con la diferencia de los radios iónicos en la sustitución del Zr^{4+} (0.84 Å), por el Fe^{3+} (0.65 Å), lo que provoca una disminución del tamaño de la celda (Stefanic et al., 2000).

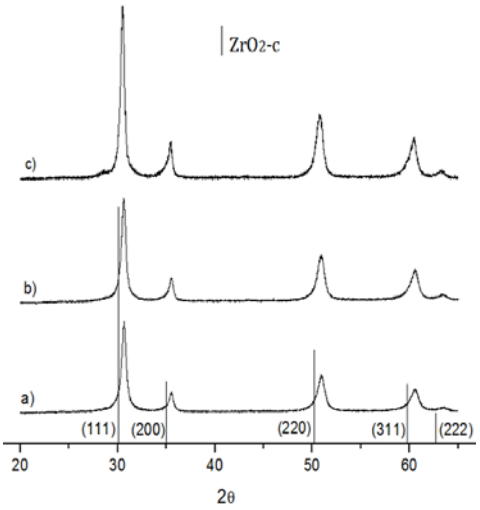


Figura 3. Patrones de DRX de ZrO_2 con 10% mol de Fe a, a) 500°C, 16.5h; b) 550 °C, 14.5h; y c) 600 °C, 13.5h.

15% mol Fe_2O_3

El patrón de difracción de la ZrO_2 con 15% mol de Fe^{3+} a 750 °C por 20 h, exhibe las señales de difracción, figura 4a, donde se aprecia una mezcla de fases que corresponden a la ZrO_2-c y al comienzo de la formación de Fe_2O_3-m (PDF 00-016- 0653). En los especímenes tratados a 800°C por 5h, su difractograma, figura 4b, indica una mezcla de fases, de la ZrO2-c, la ZrO_2-m (PDF 00-007-0343) y el Fe_2O_3-m (d_{031} 2.981 Å, d_{420} 2.728 Å, d_{521} 2.176 Å, d_{-622} 1.855 Å, d_{720} 1.735 Å. PDF 00-016- 0653). Estos resultados concuerdan con el estudio publicado por Stefanic et al., 2000, en el cual, con Fe^{3+}, al 10% mol, a 600 y 800 °C, obtienen una mezcla de fases, de la ZrO_2 tetragonal y cúbica, con la del Fe_2O_3 monoclínico.

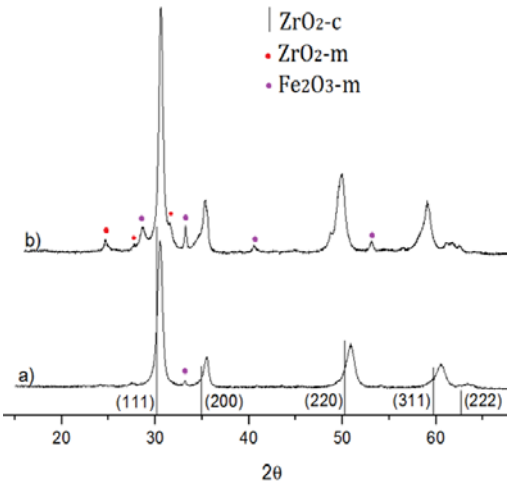


Figura 4. Patrones de DRX de ZrO_2 con 15% mol de Fe a, a) 750°C, 20 h; y b) 800 °C, 5 h.

Conclusiones

La estabilidad de las fases de la ZrO_2 con 10 y 15% mol de Ce^{3+} y Fe^{3+}, se obtuvo, por medio del método de coprecipitación a través de la disolución de las sales metálicas, a 60 °C y a un pH de 10, con agitación vigorosa, y adiciones de CTAB para la producción de mesoporosidad. Las fases obtenidas se caracterizaron por DRX.

En el sistema ZrO_2 con Ce^{3+} al 10 y 15% en mol, se estabiliza la fase de la zirconia pura tetragonal a temperaturas de 500 °C, y desde 750 a 800 °C, respectivamente, con un tiempo de cristalización mayor a las 16 h.

En el sistema ZrO_2 con Fe^{3+} al 10%, la ZrO_2-c se obtiene a las condiciones de cristalización, desde los 500 hasta los 600 °C, con tiempos mayores a las 14 h. Para adiciones de 15% en mol y a partir de los 750 °C, la ZrO_2-c se encuentra acompañada, con las fases de la ZrO_2-m y del Fe_2O_3-m.

Agradecimientos

M en C. Cecilia Salcedo Luna. Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación. USAI. Facultad de química. UNAM.

Dr. David Díaz y Dr. Fabián Ruiz, Unidad de Posgrado. Facultad de química. UNAM.

Referencias

Abbas H., Argirusis C., Kilo M., Wiemhöfer H., Hammad F., Hanafi Z. (2011). Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia. *Solid State Ionics.*, 184: 6-9.

Bohnke O., Gunes V., Kravchyk K., Belous A., Yanchevskii O., V'Yunov O. (2014) Ionic and electronic conductivity of 3 mol% Fe_2O_3-substituted cubic yttria-stabilized ZrO_2 (YSZ) and scandia-stabilized ZrO_2 (ScSZ). *Solid State Ionics., 262:* 517–521.

Cabrera J., Narváez J., Rodríguez J. (2009). Síntesis de ZrO2 nanométrico utilizando precipitación controlada. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia,* 47: 20-28.

Campo D., Rodríguez J. (2011). Tetragonal ZrO2 obtained by controlled precipitation method. *Dyna.*, 165: 224-233.

Carreto E., Chávez M., Carda J., Montoya J. (2014). Efecto de la adición de iones Ce^{3+} y Fe^{3+} en la síntesis de ZrO2 cúbica mesoporosa por coprecipitación. *Memorias Congreso Internacional de Química*, UAM.

Davison S., Kershaw R., Dwight A., Wold A. (1988). Preparation and characterization of cubic ZrO_2 stabilized by Fe(III) and Fe(II). *Journal of Solid State Chemistry,* 73: 47-51.

Devanathan R., Weber W. J., Singhal S. C., Gale J. D. (2006). Computer simulation of defects and oxygen transport in yttria-stabilized zirconia. *Solid State Ionics.*, 177: 1251-1258.

Durán P., González M., Moure C., Jurado J. R., Pascual C. (1990). A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO_2-CeO_2 system in air. *Journal of Materials Science,* 25: 5001-5006.

Foschini C., Souza D., Varela J. (2001). AC impedance study of Ni, Fe, Cu, Mn doped ceria stabilized zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society,* 21: 1143-1150.

Harmsworth P.D., Stevens R. (1991). Microstructure and phase composition of ZrO_2-CeO_2 thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science,* 26: 3991-3995.

Hartmann P., Brezesinski T., Sann J., Lotnyk A., Eufinger J., Kienle L., Janek J. (2013). *American Chemical Society*, 4: 2999-3013.

Ho C., Yu J., Wang X., Lai S., Qiu Y. (2005). Meso- and macro- porous Pd/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ as novel oxidation catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 15: 2193-2201.

Jaenicke S., Chuah G., Raju V., Nie Y. (2008). Structural and Morphological Control in the Preparation of High Surface Area Zirconia. *Catalysis surveys from Asia*, 12: 153-169.

Li P., Chen I. (1994). Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants. *Journal of the American Ceramic Society,* 77: 118-128.

Muroi T., Echigoya J., Suto H. (1988). Structure and phase diagram of ZreO2-CeO2 ceramics. *Transactions of the Japan Institute of Metals,* 29: 634-641.

Pradeep E., Habu T., Tooriyama H., Ohtani M. (2015). Ultra-simple synthetic approach to the fabrication of CeO_2-ZrO_2 mixed nanoparticles onto homogeneous, domain, and core-shell structures in mesoporous spherical morphologies using supercritical alcohols. *The Journal of Supercritical Fluids*., 97: 217-223.

Rodríguez J., González R., Manzo A., Suárez K., Solorza-Feria O., Citalán S. (2010). Celdas de combustible. Canadá, p. 2-3.

Stefanic G., Music S., Popovic S., Nomura K. (1999). A study of the ZrO_2-Fe_2O_3 system by XRD, ^{57}Fe Mössbauer and vibrational spectroscopies. *Journal of Molecular Structure,* 480: 627-631.

Stefanic G., Grzeta B., Music S. (2000). Influence of oxygen on the thermal behavior of the ZrO_2-Fe_2O_3 system. *Materials Chemistry and Physics*, 65:216-221.

Terribile D., Trovarelli A., Llorca J., Leitenburg C., Dolcetti G. (1998). The preparation of hingh Surface area CeO_2-ZrO_2 mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catalysis Today*, 43:79-88

Timurkutluk B., Timurkutluk C., Mat D., Kaplan Y. (2016). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 56: 1101–1121.

Tomaszewski H., Godwod K. (1995). Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix. Journal oh the European Ceramic Society., 15: 17-23.

Varez A., García E., Sanz J. (2006). Cation miscibility in CeO_2-ZrO_2 oxides with fluorite structure. A combined TEM, SAED and XRD Rietveld analysis. *Journal of Materials Chemistry,* 16: 4249-4256.

Zhao Z., Jin R., Bao T., Lin X., Wang G. (2011). Mesoporous ceria-zirconia supported cobalt oxide catalysts for CO preferential oxidation reaction in excess H_2. *Applied Catalysis B: Environmental,* 110: 154-163.

Zinatloo A. S., Salavati-Niasari M. (2016). Preparation of nanocrystalline cubic ZrO_2 with different shapes via a simple precipitation approach. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.*, 27:3918–3928.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de nano-hidroxiapatita por los métodos sol-gel y coprecipitación

Juárez Robles Diana Elizabeth*, Salas Avalos Nayely Selene, Chávez García María de Lourdes, Tania Ariadna García Mejía

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Cerámicos, Av. Universidad 3000, Ciudad de México, C. P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: diana.juarez@outlook.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
28/agosto/2017

Palabras clave
Nano-hidroxiapatita, método Sol-Gel, método Co-Precipitación

Keywords
Nano-hydroxyapatite, Sol-Gel technique, Co-precipitation technique

RESUMEN

El propósito del proyecto es la síntesis de hidroxiapatita (HAP) de tamaño nanométrico para el reemplazo del tejido óseo. La HAP se obtuvo, por sol-gel y coprecipitación, en función del pH, la temperatura y el tiempo. El método de sol-gel proporcionó una HAP, con presencia de CaO, desde los 600 hasta 1000 °C. La HAP pura se logró, con coprecipitación, a pH>10, 700 °C y 22 nm de tamaño de partícula. A un pH<7, se consiguió la HAP, con el fosfato tricálcico beta, β-TCP, a 1000 °C, con 102 nm; este último, es importante en el hueso humano joven. Los resultados se analizaron, por difracción de rayos X, espectroscopía de absorción infrarroja, y microscopía electrónica de barrido.

ABSTRACT

The purpose of project is the synthesis of hydroxyapatite nanosize for the replacement of bone tissue. HAP was achieved by sol-gel and coprecipitation as a function of pH, temperature and time. The former provided HAP mixed with CaO, from 600 to 1000 °C. The pure HAP, with the last, was prepared at pH>10, at 700 °C and 22 nm particle size. At pH<7, HAP was obtained with beta tricalcium phosphate, β-TCP, which is important of young human bone, at 1000 °C, 102 nm. The results were analyzed by X ray powder diffraction, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy.

Introducción

La necesidad de restaurar o sustituir tejido óseo ha estado presente en la humanidad. Cuando una cantidad de hueso se encuentra comprometida, ya sea por la deformidad congénita, el traumatismo, las enfermedades degenerativas, la vejez, o la tumoración, es preciso recurrir a los implantes óseos, ya sean naturales o sintéticos (Dandy y Dennos, 2011; Silberman y Varaona, 2011).

Las prótesis implantadas o reparadas tienen que cumplir, con una serie de características de, funcionalidad mecánica, y biocompatibilidad, durante su vida de servicio; sin que sea necesario su reemplazo por otro implante (Teoh, 2000). Dentro de éstas la interconectividad de los poros favorece la integración, y la vascularización; la biocompatibilidad, la biodegradabilidad controlada, y la biorresorción permiten que el implante sea remplazado, eventualmente, por el tejido óseo. El substituto debe ofrecer diferenciación superficial, y la proliferación de las células; las propiedades mecánicas semejantes al tejido que se desea reemplazar, y soportar el proceso de esterilización (Sachlos y Czernuszka, 2003).

La fijación del material implantado al hueso es uno de los problemas comunes. Debido a que los huesos cambian con el tiempo, el lugar en donde la pieza estaba fija, se mueve en menos de un año, en consecuencia, la prótesis se afloja; debido a que se desprenden partículas de desgaste, y éstas reaccionan como un cuerpo extraño (Dandy y Dennos, 2011; Silberman y Varaona, 2011). Por lo que, se requieren dispositivos médicos, con propiedades mecánicas, físicas y químicas similares a los tejidos que se necesitan sustituir o reparar (Hubbell, 1995).

Los biomateriales cerámicos del tipo de los fosfatos de calcio forman los constituyentes principales de los huesos, estos minerales óseos destacan por sus propiedades fisicoquímicas semejantes al hueso y su porosidad, lo que brinda la fijación por relleno de las cavidades (Wang, 2003; Kruse et al., 2011; Dorozhkin, 2007). Los biocerámicos son duros y frágiles; con puntos de fusión alto; conductividad térmica y eléctrica bajas; resistencia al desgaste alto, y con resistencia a las fuerzas de torsión y flexión bajas (Wang, 2003; Kruse et al., 2011).

La hidroxiapata $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAP, es un cerámico osteoinductor, en la formación de hueso nuevo, debido a sus propiedades de biocompatibilidad, con los tejidos del cuerpo humano. La HAP, forma el 70% de la composición del hueso en peso seco; demuestra biocompatibilidad, con los, huesos y dientes, por su bioactividad y osteoconductividad (Sachlos y Czernuszka, 2003; Kim et al., 2006; Zhou, 2011). La necesidad de reparar el hueso fracturado; substituir al faltante, y en su caso al osteoporótico, genera el mejoramiento de su composición y su estructura en las cerámicas biocompatibles (Sadat et al., 2013).

La HAP es el material de desarrollo escogido para este estudio, con base en la limitante de la fijación de la prótesis al hueso y, al conocimiento de que los fosfatos de calcio permiten la osteoconducción. Lo que significa la fijación de la HAP, su crecimiento, su vascularización, y, con el tiempo, a su sustitución por el hueso (Sachlos y Czernuszka, 2003; Nayak, 2010; Rogel et al., 2008; Gopi et al., 2016).

El interés de este trabajo es encontrar las condiciones de síntesis necesarias para la obtención de una hidroxiapatita de tamaño nanométrico, que servirá, de base para el diseño, de un nanocompuesto para la conformación, y reparación del hueso. Las rutas de síntesis propuestas son la, de sol-gel, y coprecipitación; en función de, la temperatura y el tiempo de reacción, y las condiciones de cristalización.

Metodología

En la síntesis de la HAP por los métodos de co-precipitación y sol-gel, los reactivos fueron grado Q.P. de J.T. Baker, nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$], pentaóxido de fósforo (P_2O_5); fosfato de amonio ($NH_4H_2PO_4$); hidróxido de amonio (NH_4OH). Agua destilada. Alcohol etílico.

Síntesis de la hidroxiapatita (HAP)

La HAP se sintetizó, por los métodos de coprecipitación y sol-gel, los cuales se detallan a continuación. Para obtener una HAP, sin fases secundarias, se probaron los tiempos de reposo; tiempos de secado, y las condiciones de cristalización. El seguimiento de caracterizaron de la muestra se realizó por DRX e IR-TF.

Síntesis de HAP por coprecipitación, HAP-03

La obtención de 5 g HAP por la técnica de coprecipitación, se realizó a partir de dos disoluciones. La dis-1, de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, se vertió por goteo en la dis-2, de $NH_4H_2PO_4$, con agitación vigorosa a 75 °C, por 40 min, el control del pH desde 7 a 11, mediante NH_4OH, hasta su precipitación. El cual se dejó en reposo con variación del tiempo desde 24 a 72 h. El sólido se separó, lavó y secó a 80 °C, desde 24 a 72 h. Para la cristalización se probó, desde 600 a 1000 °C, con etapas de 100 °C, y desde 2 hasta 24 h (Figura 1).

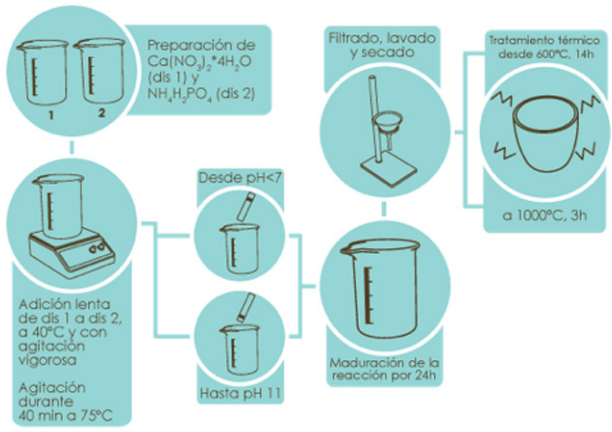


Figura 1. Esquema del método de coprecipitación para la síntesis de nano-hidroxiapatita, n-HAP.

Síntesis de HAP por sol-gel, HAP-04

La síntesis de 5 g HAP por el método de sol-gel se realizó a partir de una disolución de, $Ca(NO_3)_2$·$4H_2O$, y $NH_4H_2PO_4$, en alcohol etílico, manteniendo la relación molar Ca/P=1.67, a 60 °C. El pH se controló desde 2 a 9, con NH_4OH, hasta la formación del gel. Éste se añejó a temperatura ambiente, desde 24 a 40 h; se secó a 80 °C, desde 24 a 72 h, y la cristalización a partir de 600 hasta 1000 °C, con variaciones de 100 °C, y de 2 a 16 h (Fug. 2)

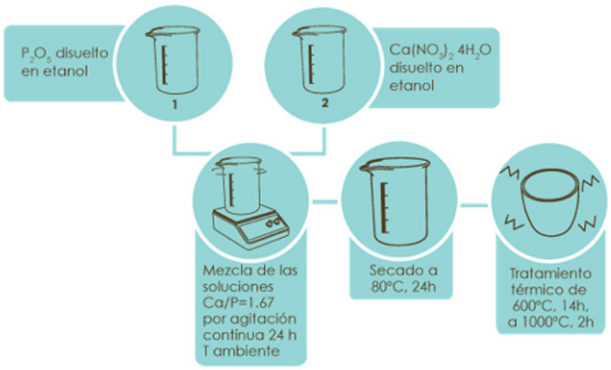


Figura 2. Esquema del método sol-gel para la síntesis de nano-hidroxiapatita, n-HAP.

Caracterización

La caracterización del compuesto se realizó por difracción de rayos X de polvos, DRX, en la, identificación y determinación de la composición de las fases, pureza y tamaño de partícula, (Difractómetro de polvos Siemens D500, y difractómetro Advance Davinvi D8), radiación de $K\alpha_{Cu}$, de 10° a 65° de 2θ, con una constante de tiempo de 0.5 s y, de paso angular de 0.02°. Los grupos funcionales se identificaron por espectroscopía de absorción infrarroja, IR-TF (Perkin-Elmer FIR Spectrum 400 y UATR Two), en el infrarrojo medio de 4000 a 500cm^{-1}. Microscopía electrónica de barrido, MEB, (JEOL JSM-5900-LV ESEM; acoplado con EDS, Oxford ISIS) para la morfología, el análisis químico elemental, el tamaño y la distribución de las partículas.

La ecuación de Scherrer, en base al difractograma de rayos X, se usó para determinar el tamaño de partícula.

$$\tau = K\lambda/\beta\cos\alpha$$

Dónde τ es el tamaño de partícula; K es la constante con un valor de 0.89; λ corresponde a la longitud de onda del microscopio usado; β es el ancho medio, Δ(2θ), de la señal más alta en radianes, y α es el ángulo 2θ de la señal con la intensidad más alta, en grados.

Resultados y discusión

HAP03-1 por coprecipitación

Los resultados de la síntesis por coprecipitación para el material obtenido HAP03-1 a un pH menor a 7 y a 1000°C, muestran, por DRX, varias señales identificadas como, una mezcla de fases, con la HAP en una proporción mayor (d_{hkl} (Å): 2.81_x, 2.77_5 y 2.72_6; JCPDS 01-074-0565), y en, menor del fosfato tricálcico beta, tipo whitlokita, β-TCP, $Ca_3(PO_4)_2$, (d_{hkl} (Å): 3.20_5, 2.87_x y 2.60_6; JCPDS 00-055-0898) (Figura 3).

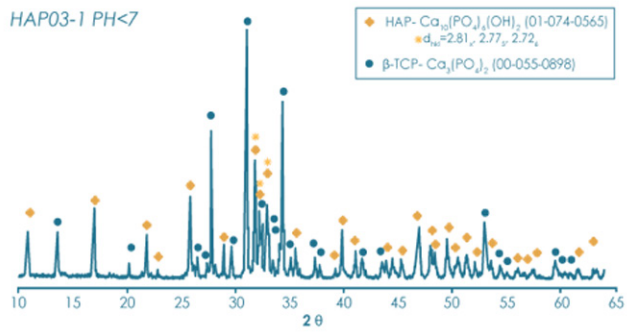


Figura 3. Difracción de rayos X para HAP03-1.

El análisis de la HAP03-1, por IR-TF, en la Figura 4, muestra señal aguda en 3573 cm^{-1}, atribuida a la vibración de estiramiento de los iones OH^- estructurales y la, de 632 cm^{-1} a la deformación del O-H^-, pertenecientes a la HAP. La banda en 1086 cm^{-1} y el doblete en 1030 cm^{-1} corresponden a los componentes de la vibración no simétrica, triplemente degenerada, del PO. La señal en 972 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento no degenerada del PO. Las bandas en 1205, 944 y 548 cm^{-1}, se atribuyen a los modos PO de la b-TCP.

Las señales entre 600 y 565 cm^{-1} corresponden al componente de la vibración de deformación, triplemente degenerada, del OPO (Markovic et al., 2004; Arsad et al. 2011).

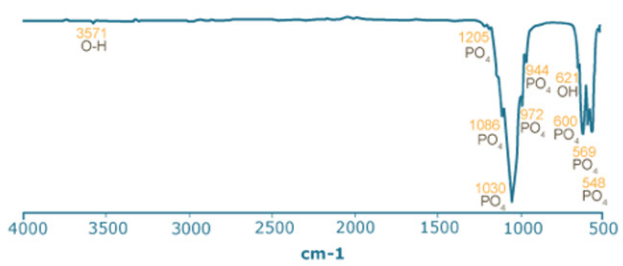


Figura 4. Espectro de absorción IR-TF para la HAP03-1.

La evolución de la cristalización de la HAP03-1 (Figura 5), por DRX, muestra a los 600 °C, una fase incipiente de HAP, con un tamaño de partícula de 20 nm. A 750 °C, la HAP aparece acompañada, con las señales relacionadas a la formación de los fosfatos de calcio de tipo, $Ca_3(PO_4)_2$, α-$Ca_3(PO_4)_2$ (JCPDS 00-009-0348); las cuales se mantienen hasta los 800 °C. En 900 °C, se identifican la HAP y la formación de la whitlokita. Finalmente, a los 1000 °C se mantienen la HAP y β-TCP, con un tamaño de partícula de 102 nm; los resultados de degradación de la HAP con la temperatura coinciden con lo publicado (Knyazev, 2012; Jang et al., 2015). El ancho de la señal de DRX, en función de la temperatura se estrecha, lo cual se ha relacionado con el incremento en la cristalinidad, y en el tamaño de la partícula; obtenida mediante la ecuación de Sherrer, como lo indican otros autores (Fathi y Hanifi, 2007).

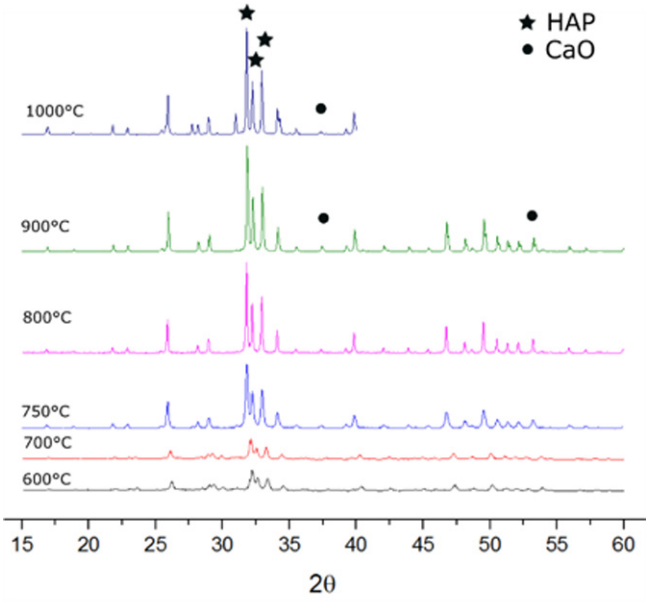


Figura 5. Trayectoria de cristalización para HAP03-1.

HAP03-2 por coprecipitación

La muestra HAP03-2 sintetizada, a un pH entre 10 y 11, y cristalizada a 700 °C, despliega en su difractograma de rayos X la formación, de una fase identificada con la HAP (JCPDS 070-2065), (Figura 6), sin señales adicionales. Lo que sugiere la obtención de una fase pura.

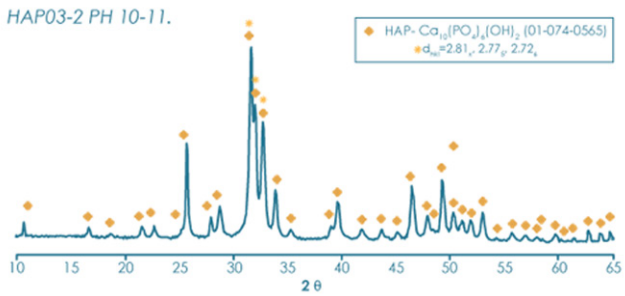


Figura 6. Difractograma de rayos X para HAP03-2.

El análisis de la HAP03-2, por IR-TF, en la Fig. 7, muestra una señal aguda en 3573 cm^{-1}, atribuida a la vibración de estiramiento de los iones OH^- estructurales y la, de 632 cm^{-1} a la deformación del O-H. La banda en 1088 cm^{-1} y el doblete en 1029 cm^{-1} corresponden a los componentes de la vibración no simétrica, triplemente degenerada, del PO. En 962 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento no degenerada del PO. Las señales en 632, 600 y 565 cm^{-1} corresponden a la vibración de deformación, triplemente degenerada, del componente OPO, cuando estas señales son nítidas, son un indicativo de una HAP bien cristalizada (Markovic et al., 2004; Arsad et al. 2011).

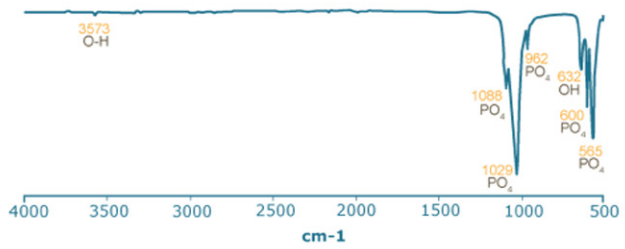


Figura 7. Espectroscopía de absorción infrarroja de la HAP03-2.

La HAP analizada, por MEB (Figura. 8a), se observan partículas de un tamaño de aproximadamente 90 nm, porosas, y aglomeradas. El microanálisis elemental químico (Figura. 8b), permitió asociar la composición de la HAP, con calcio, fósforo y oxígeno, lo cual corroboró la caracterización, por DRX y espectroscopia IR-TF.

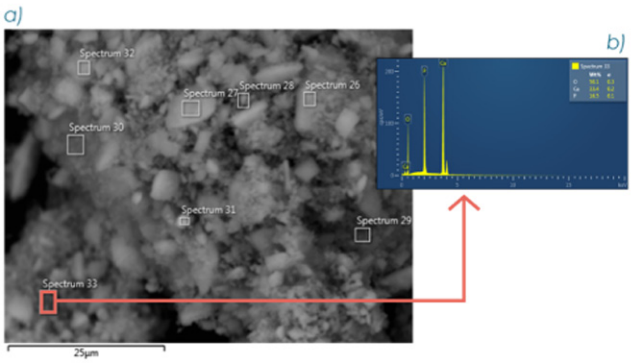


Figura 8. MEB del polvo de HAP03-2 a) micrografía de la superficie, b) espectro de RX.

HAP04-1 por sol-gel

El producto de reacción HAP04-1, por el método sol-gel, por DRX se observan varias señales relacionadas a una mezcla de fases, en donde se identifican a la HAP (JCPDS 01-074-0565), en una proporción mayor, y en, menor, a las del óxido de calcio (d_{hkl} (Å): 2.77_3, 2.40_x y 1.70_5, (JCPDS 00-037-1497)) (Figura 9).

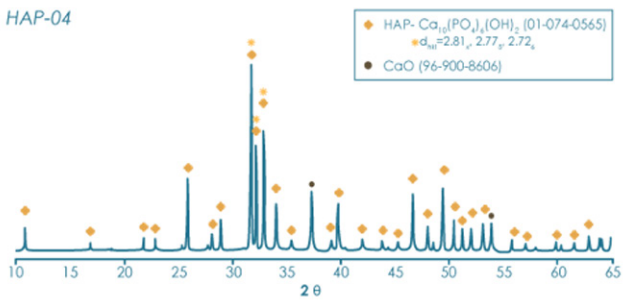


Figura 9. Difracción de rayos X para la HAP04-1.

El tratamiento térmico de la HAP04-1, en su proceso de cristalización caracterizada por DRX, muestra a la HAP acompañada, con el óxido de calcio (Figura 10). A 600 °C, el tamaño de partícula de 19 nm aumentó hasta los 115 nm a 1000 °C. Con la ventaja de que la síntesis por sol-gel, en comparación con el de coprecipitación, eliminó la tendencia de las partículas a aglomerarse.

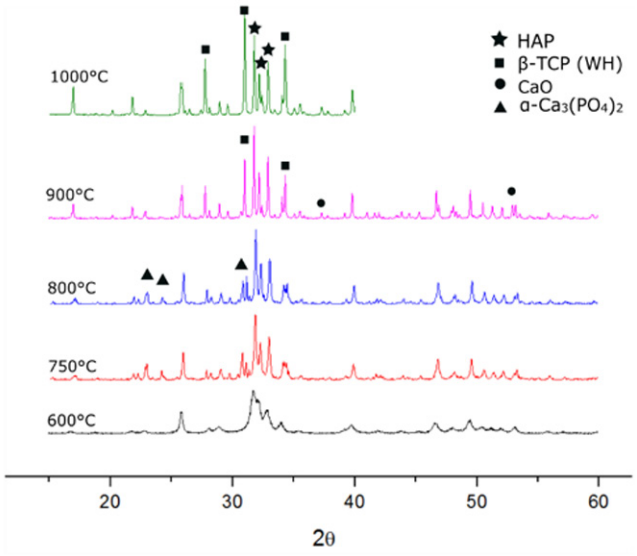


Figura 10. Tratamiento térmico en el proceso de cristalización para la HAP04-1.

En la imagen obtenida por MEB (Figura 11a) de la muestra HAP04-1, se observan partículas definidas y sin porosidad. La distribución del polvo se muestra en aglomerados y partículas individuales. El microanálisis elemental (Figura 11b) de su composición química, permite asociar las partículas observadas con la HAP, debido a la presencia de los elementos, calcio, fósforo y oxígeno, corroborado por su patrón de DRX y su IR-TF; sin embargo, se encontró la presencia de azufre asociada impurezas en los reactivos.

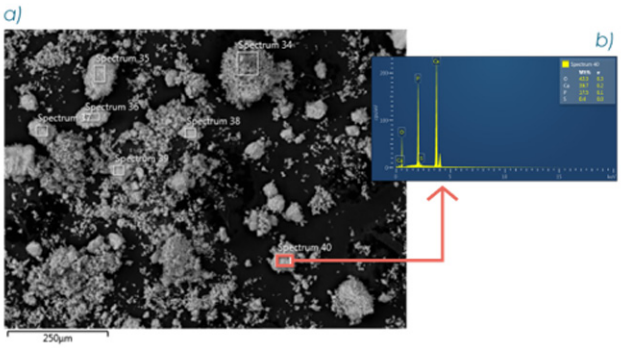


Figura 11. MEB del polvo de HAP04-1 a) micrografía de la superficie, b) espectro de RX.

El análisis de los resultados muestra, que en la obtención de HAP, cada método y sus condiciones de síntesis dan los productos, como se detalla a continuación.

En la síntesis de la HAP, por el método de coprecipiación, el pH juega un papel determinante en las fases obtenidas. A un pH menor a 7, con aumento de la temperatura, se altera la proporción Ca/P, lo que desarrolla HAP con mezcla de otros fosfatos de calcio; mientras para un pH alcalino y temperatura menor a 750°C se obtiene la formación de HAP pura, como lo indican varios autores (Jang et al., 2015; Trinkunaite et al., 2014; Ou et al., 2013).

La obtención de HAP, con el método de sol-gel, mostró mezcla con CaO, sin que los cambios en el pH y la temperatura, modificaran esta mezcla de fases, lo cual está de acuerdo con lo publicado (Fathi y Hanifi, 2007).

La HAP, obtenida tanto por coprecipitación, como con sol-gel, desarrolló cristalización y aumento del tamaño de partícula, en función de la elevación de la temperatura y el tiempo, como lo indica la literatura (Fathi y Hanifi, 2007). El tamaño de partícula de la HAP, semejante al del hueso, de aproximadamente 25 nm (Dorozhkin, 2007), se investigó en el trabajo presente buscando la temperatura y el tiempo mínimos para su desarrollo.

Las condiciones de síntesis, reproducibles de la HAP pura, se consiguieron, por el método de coprecipitación con un pH de 10 a 11. La cristalización, con un tamaño de partícula de 20 nm, a una temperatura de 700 °C, durante 14 h.

Adicional, a la obtención de la HAP pura, se encontró una mezcla de HAP, con b-TCP, la cual es favorable, ya que esta última se encuentra asociada, con el crecimiento del hueso humano joven (Snu y Foundation, 2014; Sterling, 1977), con lo que en este trabajo se logró otro compuesto útil para la regeneración de tejido óseo.

Conclusiones

La síntesis de la HAP pura se logró por el método de coprecipitación, a un pH por arriba de 10. El seguimiento por análisis de DRX y de IR-TF, permitió el compromiso entre temperatura de cristalización, y el tamaño de partícula. En este caso, la temperatura mínima de cristalización se logró a 700 °C, para un tamaño de partícula de 22 nm; aunque, con partículas aglomeradas.

El método de coprecipitación mediante el control del pH, por debajo de 10, permitió obtener adicional a la HAP pura, una HAP con b-TCP. La mezcla de estas fases conforma el hueso humano joven. A 1000 °C se logró un tamaño de partícula de 102 nm.

El método sol-gel proporcionó una HAP en donde estuvo presente el CaO, con un tamaño de partícula 19 nm, a 600°C, sin partículas aglomeradas.

La obtención de HAP pura en este trabajo permitirá continuar la producción del nanocompuesto y las pruebas mecánicas, *in vitro* e *in vivo*.

Agradecimientos

El financiamiento de la Facultad de Química, UNAM (PAIP, Proyecto No. 5000-9038). La beca de maestría otorgada, por el CONACYT. La participación de la estudiante Selene N. Salas. Las facilidades del Laboratorio del Dr. David Díaz y, las del Laboratorio de Química Inorgánica 1C (Fac. Química, UNAM). El trabajo analítico a la M. en C. Ma. Cecilia Salcedo y, de la M. en C. Adriana Tejeda Cruz. A.

Referencias

Arsad M. S., Lee P. M., Hung L. K. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles and β-TCP particles. Proc. In 2nd international conference on biotechnology and food science, 7:184-188).

David J. Dandy, Edwards Dennos J. (2011). Ortopedia y traumatología. Editorial El Manual Moderno, cap. 9.

Dorozhkin Sergey V. (2007). Calcium orthophosphates. *Journal of Materials Science,* 42.4: 1061-1095.

Fathi M. H., Hanifi A. (2007). Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol–gel method. *Materials Letters,* 61.18: 3978-3983.

Gopi D., L. Kavitha, D. Rajeswari. (2016). Synthesis of Pure and Substituted Hydroxyapatite Nanoparticles by Cost Effective Facile Methods. Handbook of Nanoparticles, p. 167-190.

Hubbell Jeffrey A. (1995). Biomaterials in tissue engineering. *Nature Biotechnology*, 13.6: 565-576.

H. Zhou, L. Jaebeom. (2011). Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering. Acta Biomaterialia, 7: 2769- 2781.

Jang H. L., Lee H. K., Jin K., Ahn H. Y., Lee H. E., Nam K. T. (2015). Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite. *Journal of Materials Chemistry B*, 3.7: 1342-1349.

Kim Hae-Won, Hae-Hyoung Lee, J. C. Knowles. (2006). Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly (lactic acid) for bone regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research* Part A, 79.3: 643-649.

Knyazev A. V., Chernorukov N. G., Bulanov E. N. (2012). Apatite-structured compounds: Synthesis and high-temperature investigation. Materials *Chemistry and Physics*, 132.2: 773-781.

Kruse A., Jung R. E., Nicholls F., Zwahlen R. A., Hämmerle C. H. F., Weber F. E. (2011). Bone regeneration in the presence of a synthetic hydroxyapatite/silica oxide-based and a xenogenic hydroxyapatite-based bone substitute material. *Clinical Oral Implants Research*, 22.5: 506-511.

Markovic M., Fowler B. O., Tung M. S. (2004). Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, 109.6, 553.

M. Sadat-Shojai, K. Mohammad-Taghi, E. Dinpanah-Khoshodargi, A. Jaishidi. (2013). Synthesis methods for nanosized hydroxiapatite with diverse structures. Acta Biomaterialia, 9: 7591-7621.

Nayak A. K. (2010). Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. International Journal of *ChemTech Research*, 2.2: 903-907.

Ou S. F., Chiou S. Y., Ou K. L. (2013). Phase transformation on hydroxyapatite decomposition. *Ceramics International*, 39.4, 3809-3816.

Rogel M. R., Qiu H., Ameer G. A. (2008). The role of nanocomposites in bone regeneration. *Journal of Materials Chemistry*, 18.36: 4233-4241.

Sachlos E., J. T. Czernuszka. (2003). Making tissue engineering scaffolds work. Review: the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds. *European cells & materials Journal,* 5.29: 39-40.

Silberman Fernando S., Oscar Varaona. (2011). Ortopedia y Traumatología. Editorial Médica Panamericana, p. 425-230.

Snu R&DB Foundation (2015). *Whitlockite and method for manufacturing the same, US 20140044966A1*. Estados Unidos: Patent Application Publication.

Sterling Drug Inc. (1977). *Un procedimiento para la obtención de un producto de whitlockita, 863.721*. Estados Unidos: Ministerio de Industria y Energía.

Teoh S. H. (2000). Fatigue of biomaterials: a *review. International Journal Fatigue*, 22.10: 825-837.

Trinkunaite-Felsen J., Stankeviciut, Z., Yang J. C., Yang T. C., Beganskiene A., Kareiva A. (2014). Calcium hydroxyapatite/whitlockite obtained from dairy products: Simple, environmentally benign and green preparation technology. Ceramics International, 40.8, 12717-12722.

Wang M. (2003) Developing bioactive composite materials for tissue replacement. Biomaterials, 24.13: 2133-2151.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Caracterización y acondicionamiento de zeolitas mexicanas con calcio para ser usados como materiales adsorbentes

Sampedro Duran Javier, Gutiérrez Arzaluz Mirella*, Mugica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gam@correo.azc.uam.mx

Recibido:
21/junio/2017

Aceptado:
1/septiembre/2017

Palabras clave
Zeolita natural, Acondicionamiento, Adsorbentes

Keywords
Natural zeolite, Conditioning, Adsorbents

RESUMEN

En este trabajo se presenta la caracterización de zeolitas naturales mexicanas y su acondicionamiento con calcio para el proceso de adsorción usando cinco zeolitas naturales recolectadas en yacimientos de diferentes municipios del estado de Oaxaca, México. Los resultados de caracterización mostraron que las zeolitas tienen estructura tipo clinoptilolita y están presentes diferentes cationes en su estructura, las cuales fueron lavadas para eliminar impurezas e intercambiadas con solución de sodio 2 M y una de ellas se seleccionó para ser acondicionada con solución de calcio, para esta zeolita los resultados de caracterización por SEM/EDS, XRD y FTIR mostraron que la estructura tras el acondicionamiento no se modificó y que el contenido de calcio se vio incrementado.

ABSTRACT

This work presents the characterization of Mexican natural zeolites and their conditioning with calcium for the adsorption process using five natural zeolites collected from different municipalities in the state of Oaxaca, Mexico. The characterization results showed that the zeolites have clinoptilolite type structure and different cations are present in their structure, which were washed to remove impurities and exchanged with 2 M sodium solution and one of them was selected to be conditioned with calcium solution, for this zeolite the characterization results by SEM / EDS, XRD and FTIR showed that the structure after the conditioning was not modified and that the calcium content was increased.

Introducción

En México en los años setenta se descubrió el primer depósito de zeolita (clinoptilolita) en el estado de Oaxaca (Mupton, 1973), posteriormente se encontraron importantes reservas de estos materiales en diferentes estados como Sonora, Puebla y San Luis Potosí. Actualmente la Sociedad Mexicana de Mineralogía A.C. reporta yacimientos de zeolitas en 18 estados de la Republica en los cuales se pueden encontrar hasta 17 especies minerales zeolíticas, destacando cuatro especies; Clinoptilolita, Mordenita, Erionita y Chabasita (Ostroumov *et al*., 2017).

Estos materiales son de fácil acceso, por lo que han sido utilizados en diferentes sectores y actividades. En el estado de Oaxaca se han construido distintos tipos templos y viviendas con bloques de rocas de zeolitas, en la región son conocidas como piedra de cantera. Otras aplicaciones son las que están relacionadas con actividades agrícolas y ganaderas o en la industria donde son utilizadas como catalizadores o como adsorbentes a través filtros moleculares (Vaca-Mier *et al.,* 2001; Wanga y Peng, 2010; Zhang *et al.,* 2011; Rasuli *et al.,* 2014).

Distintas propiedades físicas y químicas otorgan a las zeolitas características únicas que pueden ser aprovechadas. En el proceso de adsorción, las propiedades del intercambio catiónico de las zeolitas son atributos deseables ya que nos permite realizar una modificación en su área superficial sobre las especies iónicas presentes, con la finalidad de obtener un material modificado que pude ser usado como un adsorbente selectivo (García y Pérez, 2002; Yang, 2003). En este trabajo se presenta el estudio de la caracterización y la modificación con iones calcio y manganeso de zeolitas provenientes del estado de Oaxaca.

Metodología

Obtención de las zeolitas naturales

Las zeolitas se obtuvieron de los parajes conocidos como "Las crucecitas", "El crucero" y "Peña del Tambor", en la tabla 1 se muestran los municipios donde fueron recolectadas en la región de Valles Centrales del estado de Oaxaca y la clasificación para su identificación (Cano y Arredondo, 2004). Las muestras se obtuvieron en forma de piedra, se trituraron y se tamizaron con una malla No. 40 (mesh 35), se sometieron a un lavado con abundante agua desionizada para eliminar material soluble e impurezas. Posteriormente se secaron a 100 °C durante 24h.

Con el fin de contar con un material adsorbente óptimo, las zeolitas denominadas en este trabajo como: ZN B y ZN C (se eligieron por su composición), se sometieron a un intercambio iónico con una solución de NaCl 2M en una relación de 100g de zeolita por 1000 mL de solución, con agitación durante 24h en un rotavapor a temperatura ambiente. Las zeolitas intercambiadas se lavaron con abundante agua desionizada para eliminar los iones cloro y finalmente se secaron a 100°C durante 24 h.

Tabla 1. Localización de los sitios y características físicas de las zeolitas naturales.

Nombre Zeolita	Distrito	Municipio	Paraje	Color
	Etla	Reyes Etla	El crucero	Verde
	Etla	Reyes	Peña del Tambor	Verde obscuro
	Etla	Magdalena, Apasco	Las crucecitas	Blanca
	Etla	Magdalena, Apasco	Las crucecitas	Azul
	Etla	Magdalena, Apasco	Las crucecitas	Verde

Se eligió la zeolita ZN B sódica para acondicionarla con solución de cloruro de calcio anhidro en una concentración de 2M, se colocaron en agitación 10 g de zeolita sódica con 100 mL de $CaCl_2$ en el rotavapor durante 12 h, a temperatura ambiente, una vez transcurrido el tiempo se decantó el agua y se secó a 100 °C durante 24 h.

Caracterización de las zeolitas

Los materiales de la tabla 1 y las modificadas con sodio (ZN B y ZN C) y calcio (ZN B) se han caracterizado por diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip, modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

Resultados y discusión

Caracterización de las zeolitas naturales

Las muestras de zeolita natural descritas en la tabla 1, una vez tamizadas y lavadas se caracterizaron por XRD y FTIR para corroborar la fase cristalina y poder identificar el tipo de zeolita y por SEM/EDS para ver su morfología y su composición elemental.

La figura 1, presenta los resultados de XRD de las cinco zeolitas, y se observa que de acuerdo con Mansouri, *et al,* (2013), las cinco muestras son cristalinas y la fase zeolítica predominante es la tipo clinoptilolita cuyos principales ángulos de difracción son: 11.2, 12.9, 15.6, 20.2, 26, 31, 33.1, 35.6 y 37.5°, siendo el de 26° en el ángulo 2-theta el de mayor intensidad correspondiente al plano (400), (JCPDS, 2000).

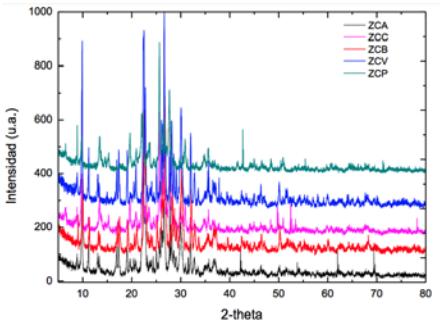


Figura 1. Difractogramas de XRD de las zeolitas naturales reportadas en la tabla 1.

La figura 2, presenta los retultados de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por las bandas que aparecen en torno a 3600 y 1630 cm^{-1} (OH group). Las bandas que aparecen a 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1067 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo stretching del tetraedro TO_4, y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corrresponden a la vibración externa del modo stretching del enlace O-T-O.

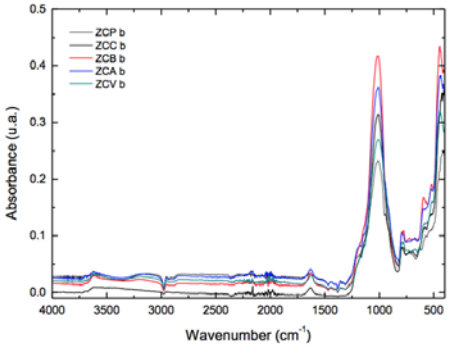


Figura 2. Espectros de FTIR de las zeolitas naturales.

En la figura 3, se presentan los resultados de SEM, en todos los casos se observan cristales con morfologías irregulares y de tamaños heterogéneos, en la tabla 2, se presentan los resultados del análisis elemental por SEM/EDS, en los que podemos distinguir la composición, en la zona de análisis, para cada una de las zeolitas naturales y la composición encontrada en las zeolitas ZN B, Zn C y ZN P se corresponde con la reportada para otras zeolitas naturales tipo clinoptilolita en donde la presencia de los cationes Na, Ca y K siempre están presentes y la relación Si/Al oscila entre $4 \leq Si/Al < 6.2$.

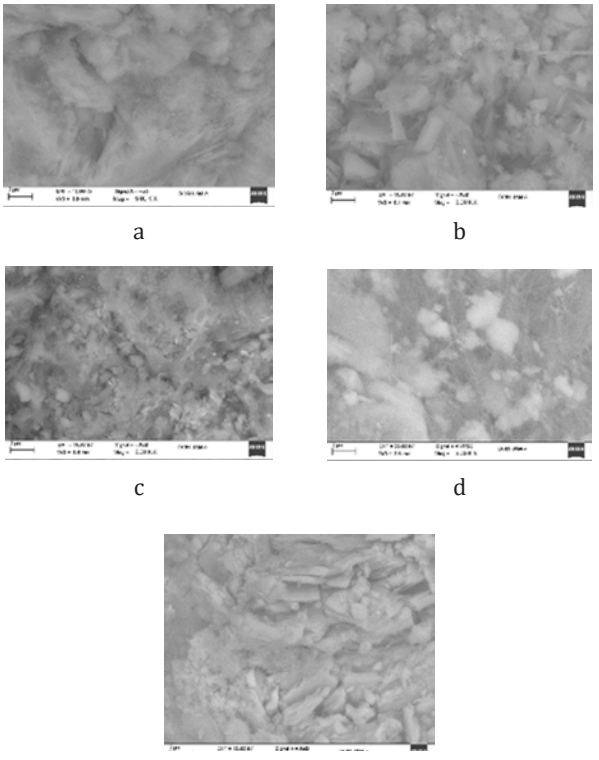


Figura 3. Micrografías de SEM de las zeolitas a) ZN A, b) ZN B, c) ZN C, d)ZN P, e) ZN V

Dada la composición de las zeolitas ZN B fue modificada por intercambio iónico con solución de Na y posteriormente fue modifica con calcio.

La figura 4, presenta los resultados de XRD de la zeolita modificada con sodio y posteriormente con calcio y se comprueba que la estructra de la zeolita no se ve modificada tras la modificación con iones sodio y calcio.

La figura 5, presenta los resultados de FTIR de la zeolita modificada con iones Na y Ca, y se comprueba que la estructura ibterna de la zeolita no se ve modificada tras el acondicionamiento.

Tabla 2. Composición elemental por análisis SEM/EDS de las zeolitas naturales.

Elemento	ZN a	ZN B	ZN C	ZN P	ZN V
C	2.98	2.59	1.80	8.54	6.93
O	54.91	49.68	55.66	52.22	31.10
Na	0.74	0.24	1.54	0.89	0.0
Mg	0.58	0.40	0.46	0.20	0.78
Al	30.43	5.26	5.94	5.80	3.49
Si	1.85	35.94	29.18	26.90	26.85
K	1.02	3.04	3.97	2.75	2.07
Ca	0.0	1.59	0.0	1.53	1.89
Fe	1.71	1.25	1.44	1.19	6.89
Si/Al	0.06	6.83	4.91	4.63	7.69

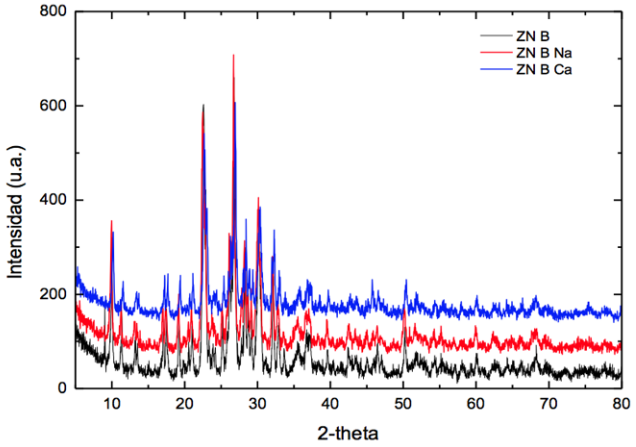


Figura 4. Difractogramas de XRD de las zeolitas naturales modificadas con iones sodio y calcio.

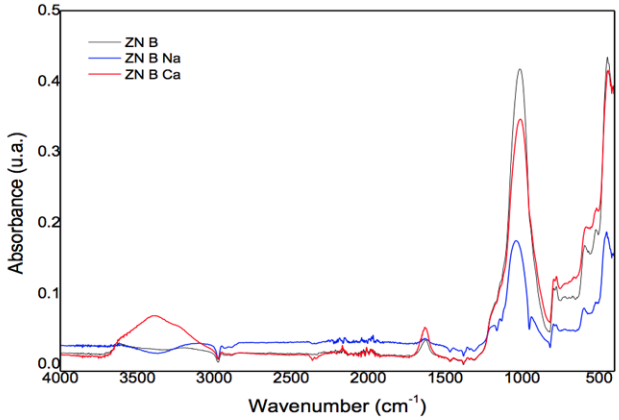


Figura 5. Espectros de FTIR de la zeolita natural modificada con iones sodio y calcio.

La figura 6 presenta los resultados de análisis SEM/EDS zeolita ZN B modificada con iones sodio y calcio y se observa que se incrementó 5 veces la concentración de sodio y 3 veces la concentración de Ca.

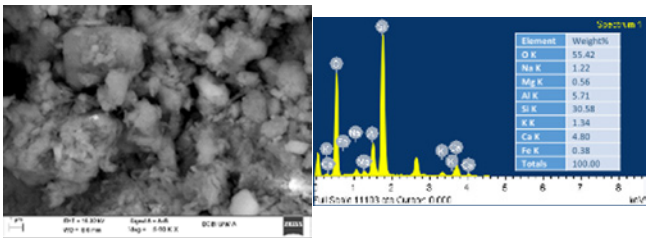


Figura 6. Micrografía y análisis de SEM/EDS de la zeolita ZN B modifica con iones sodio y calcio.

Conclusiones

Los resultados de caracterización de XRD, FTIR y SEM/EDS mostraron que los materiales naturales recolectados son materiales cristalinos con estructura zeolítica tipo clinoptilolita y que la zeolita ZN B presenta una relación Si/Al de 6.83. Estos resultados también mostraron que las diferentes etapas de acondicionamiento no modifican la estructura cristalina de la zeolita. Tras el acondicionamiento con iones sodio y calcio se encontró una concentración cinco veces mayor en sodio y tres veces mayor en calcio con respecto a la zeolita natural, lo que lo provee de propiedades óptimas como material adsorbente o como intercambiador iónico.

Agradecimientos

Sampedro y Garay Rodríguez agradecen la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Cano G. M. A., Arredondo C. V. (2004). Zeolitas de Oaxaca: características mineralógicas y morfológicas. INIFAP. CIRPAS. Campo Experimental Valles Centrales de Oaxaca. Publicación Técnica No. 1. Oaxaca. 63p.

García M. J., Pérez P. J. (2002). Quimica Estructural de Materialez Zeoliticos. En J. García Martínez, & J. Pérez Pariente, Materiales Zeolíticos: Sintesis, Propiedades y Aplicaciones (págs. 14-15). San Vicente del Raspeig: Universidad de Alicante.

JCPDS files card Nos. 025-1349 (2000).

Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H. A., Atabi F., Shahraki B. K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite -clinoptilolite– as a sorbent. *Environm. Protection Eng.*, 39: 139-152.

Mupton F. A. (1973). First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico. *American Mineralogist,* 58: 287-290.

Ostroumov F. M., Ortiz H. L. E., Corona C. P. (2017). Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones. Sociedad Mexicana de MineralogíaA.C.:http://www.geocities.ws/smexmineralogia/zeolitas.hm

Rasuli L., Mehdi E. M., Hossein M. A. (2014). Eliminación de fluoruro de soluciones acuosas mediante zeolita natural modificada con un tensioactivo catiónico. Fresenius Environmental Bulletin, Volume 23 – No 2.

Vaca M. M., López C. R., Gehr R., Jiménez C. B. E., J. A. P. J. (2001). Heavy Metal Removal With Mexican Clinoptilolite:Multi-Component Ionic Exchange. Wat. Res. Vol. 35, No. 2, 373–378.

Wanga S., Peng Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal,* 156: 11–24.

Yang, R. T. (2003). Zeolitas and Molecular Sieves. En R. T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, Inc. 157-187.

Zhang, Z., Tan, Y., & Zhong, M. (2011). Desflourination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. Desalination 276, 246–252.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio de adsorción de arsénico con zeolita natural mexicana

Garay Rodríguez Maritza E., Palma Aramburu Felipe, Gutiérrez Arzaluz Mirella*, Mugica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gam@correo.azc.uam.mx

Recibido:
21/junio/2017

Aceptado:
31/agosto/2017

Palabras clave
Adsorción, Iones arsénico, Zeolita natural.

Keywords
Adsorption, arsenicions, natural zeolite.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el empleo de un medio adsorbente que consiste en una zeolita natural mexicana (tipo *clinoptilolita)* recubierta con óxido de hierro, como una alternativa para remover el arsénico, usando una columna con un lecho de zeolita acondicionada, puesto que combina las ventajas de un filtro convencional con las de un medio adsorbente natural, proporcionando un tratamiento en continuo, de bajo costo y relativamente fácil de operar. Los resultados de XRD, SEM/EDS y FTIR mostraron que los métodos de modificación empleados ser aptos para preparar los materiales adsorbentes. Los resultados de remoción de arsénico demostraron que la zeolita natural tipo clinoptilolita modificada con Fe es apta para remover ion arsénico de agua contaminada y los mejores resultados se obtuvieron con la muestra de menor tamaño de partícula, con concentración inicial de iones As de 1 ppm y a pH de 5 de la solución.

ABSTRACT

In this work the use of an adsorbent medium consisting of a Mexican natural zeolite (type clinoptilolite) coated with iron oxide, as an alternative to remove the arsenic, is presented using a column with a conditioned zeolite bed, since it combines the advantages of a filter conventional with those of a natural adsorbent medium, providing a continuous, low cost and relatively easy to operate treatment. The results of XRD, SEM/EDS and FTIR showed that the modification methods employed were suitable for preparing the adsorbent materials. The arsenic removal results showed that the Fe-modified clinoptilolite type natural zeolite is capable of removing arsenic ions from contaminated water and the best results were obtained with the smaller particle size sample with an initial concentration of 1 ppm as pH of 5 of the solution.

Introducción

La presencia de arsénico en las fuentes de abastecimiento de agua es indeseable por sus efectos negativos en la salud del ser humano. La exposición a arsénico, aún en bajas concentraciones, puede ocasionar diversos problemas de salud en el ser humano. La mayor amenaza por arsénico, proviene del agua que es bebida, generalmente como resultado de una ingesta prolongada de agua con bajas concentraciones de arsénico inorgánico, por lo que la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece que el límite máximo es de 0.025 mg/L de iones arsénico en agua.

El arsénico, tanto en su forma orgánica como inorgánica, es un elemento tóxico, ya que persiste en el ambiente como resultado de la disolución natural y de la contaminación antropogénica (Söros *et al.*, 2003). El arsénico (una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera preocupantes para la salud pública en las fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano) está presente de forma natural en altos niveles en aguas subterráneas, es indeseable por sus efectos negativos en la salud del ser humano(Rivera y Piña, 2005); los efectos agudos inmediatos son: vómitos, dolor abdominal y diarrea; los primeros síntomas de la exposición mínima (5 años aprox., a altos niveles de arsénico inorgánico) se observan generalmente en la piel e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas y durezas y callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies (hiperqueratosis), estos efectos pueden ser precursores de cáncer de piel, la exposición prolongada puede causar cáncer de vejiga y de pulmón publicado en un informe de la OMS en junio del 2016. Las principales fuentes de exposición son: el agua destinada al consumo humano, los cultivos regados con agua contaminada y los alimentos preparados con agua contaminada (OMS, 2016). Debido a los problemas de salud, se ha modificado la Norma Oficial Mexicana, NOM 127-SSA-1994, en cuanto a la concentración máxima permisible de arsénico en el agua de consumo humano, esta modificación programa una disminución anual de 0.025 mg/L en el 2005. La norma actual es de 0.025mg/L. En México se han reportado concentraciones de arsénico en agua en las regiones de: Zimapán Hidalgo, Huautla Morelos, San Luis Potosí, Torreón, Michoacán, Baja California (Armienta *et al.*, 2001; Esteller *et al.*, 2015; Leal y Gelover, 2006; Birkle y Merkel, 2000; Carrillo *et al.*, 2000.).

Dentro de los materiales con capacidades más altas de adsorción para arsénico inorgánico, están el carbón activado, alúmina activada, arenas, zeolitas naturales, entre otros. La adsorción ofrece muchas ventajas incluyendo operación simple y estable, disminución de reactivos añadidos, instalaciones compactas, y generalmente menor costo de operación.

Algunos autores como Baskan y Palab investigaron la eliminación de arsénico del agua potable por adsorción en clinoptilolita natural y modificada con hierro. Se estudiaron concentraciones de arsénico de 0.1-0.5mg/L, las zeolitas se modificaron con $FeCl_3$ (0.1 y 0.01 M) los resultados muestran un 92% adsorción de arsénico con $FeCl_3$ 0.1M y 84% para 0.01M. Pfano y sus colaboradores eliminaron arsénico (V) del drenaje de una mina obteniendo la máxima adsorción de As con una concentración inicial de As (V) 10 mg/L, 3.0 g adsorbente, tiempo de contacto de 90 min y temperatura de 53 °C.

Este trabajo presenta el estudio de la remoción de iones arsénico (V) en agua, usando una zeolita natural mexicana (tipo clinoptilolita) como material absorbente. Las zeolitas fueron modificadas con óxido de hierro a partir de nitrato férrico, proporcionando medios acondicionados artificialmente con una mejor capacidad de adsorción para contar con un material abundante y económico, que está presente en el suelo mexicano, como una alternativa para remover el arsénico de cuerpos de agua contaminados. El depósito de los óxidos de hierro en la superficie de la zeolita, fue posible dadas las propiedades superficiales que presentan estos materiales, por lo que la zeolita natural mexicana puede ser un excelente soporte del recubrimiento de óxidos de hierro. En la adsorción del arsénico se determinaron los parámetros de operación como son: tipo de material modificado, así como su tamaño de grano, la concentración de arsénico adsorbido, el pH óptimo, la temperatura y el tiempo.

Metodología

Preparación y caracterización del adsorbente

Como material adsorbente se usó una zeolita natural mexicana tipo clinoptilolita procedente de la mina San Francisco del estado de San Luis Potosí, con fórmula química $(Na,K,Ca)_2 3Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}\cdot 12H_2O$, esta zeolita se adquirió con un tamaño de partícula de malla No. 8 (mesh 8) de acuerdo a la norma ASTME-11-09, parte de la zeolita se molió y tamizó a dos diferentes tamaños de partículas, malla No. 40 (mesh 35) y malla No. 30 (mesh 28), con el fin de tener tres tamaños de partícula del material adsorbente (Tabla 1) para ver el efecto del tamaño de partícula sobre la velocidad de adsorción.

Primeramente se realizaron lavados de la zeolita natural con agua desionizada hasta la obtención una agua transparente para eliminar impurezas y material

soluble, seguida de una etapa de secado a 110 °C durante 24 h. Posteriormente las zeolitas fueron sometidas a tratamiento de intercambio iónico, dicho procedimiento consistió en someter 20 g de zeolita natural con 200 mL de solución de NaCl 2M por espacio de 2 horas en un rotavapor a 90 **°C,** finalmente se lavó varias veces para eliminar los iones cloruro y después se secó a 110 °C durante 24 h (zeolita sódica).Una de las muestras de zeolita en forma sódica fue sometida a un proceso de impregnacióncon iones hierro bajo el siguiente procedimiento: Se pesaron 30 g de zeolita sódica de los tres diferentes tamaños de partícula y se impregnaron por separado, gota a gota con 12 mL de solución de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de concentración 2 M, a la cual previamente se le modificó el pH con solución de NaOH, la zeolita se mezcló con la solución durante 2 minutos y posteriormente se dejó secar a 110 °C por 16 h y finalmente se lavó con abundante agua desionizada, hasta que el agua de lavado fue clara y nuevamente se dejó secar a 110 °C por 24 h (zeolita modificada con Fe).

La tabla 1 muestra el listado de las diferentes muestras de zeolitas que se usaron como material adsorbente:

Tabla 1. Materiales adsorbentes.

Nombre	Descripción	Tamaño (mm)
ZN	Zeolita Natural lavada	2.360
ZN-Na	Zeolita Natural Sódica	2.360
ZN-Na/Fe1	Zeolita Natural Sódica con iones hierro	2.360
ZN-Na/Fe2	Zeolita Natural Sódica con iones hierro	0.600
ZN-Na/Fe3	Zeolita Natural Sódica con iones hierro	0.425

Los materiales de la tabla 1, se caracterizaron por diferentes técnicas como son: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractometro Philip, modelo x'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55 VP, marca Carl Zeiss, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

Pruebas de adsorción de arsénico

Para estudiar la capacidad de remoción de arsénico de aguas contaminadas, con la zeolita natural y las zeolitas acondicionadas, se procedió a estudiar lo siguiente: Efecto del tiempo de contacto, efecto del material adsorbente (zeolita natural y modificada con iones iones hierro), efecto del pH de la solución (5 y 7 modificándolo con HNO_3), efecto del tamaño de partícula y del tipo de sistema de remoción (Sistema de columna, con flujo a través o sistema de tanque agitado), todos los ensayos se realizaron partiendo de una solución de concentración de arsénico de 1 o 3 ppm y se realizaron a temperatura ambiente, también se realizaron algunos ensayos a 60 °C para ver el efecto de la temperatura.

La zeolita natural y la modificada con sodio, se sometieron a las pruebas de adsorción de arsénico, en un reactor de tanque agitado, en cada prueba la masa de zeolita fue de 3 g y se usaron soluciones de arsénico de 1 y 3 ppm, el volumen de la solución fue de 30 mL, y la solución se ajustó a pH neutro, la temperatura del sistema se mantuvo constante a 25 °C o 60 °C, las pruebas de realizaron durante 5 h. La zeolita modificada con iones hierro se empleó como material adsorbente en sistema de columna, los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y pH =5 o neutro, con 30 g de zeolita modificada y 100 mL de solución de As de concentración de 1 o 3 mg/L y con un caudal de salida de 0.5 mL/min. Se empleo un Test de Arsénico de la marca MQuant™ para determinar la concentración de arsénico en agua contaminada. El kit ofrece dos intervalos de medición uno de 0.1 - 3.0 mg/L de As y el otro de 0.005 - 0.5 mg/L de As.

Algunas de las muestras de agua tratada en sistema de columna y con zeolita modificada con hierro se sometieron a determinación de arsénico por análisis de adsorción atómica en el Laboratorio de Análisis y Tratamiento de Aguas de la UAM-Azcapotzalco.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

La figura 1 muestra los resultados del análisis por XRD de la zeolita natural y las modificadas, el difractograma de la zeolita natural corresponde con los picos de difracción de la zeolita tipo clinoptilolita de acuerdo a lo reportado por Mansouri, *et al.* (2013) los difractogramas de las zeolitas modificadas presentan los mismos picos de difracción de la fase zeolítica clinoptilolita por lo que se puede afirmar que la estructura de la zeolita no fue alterada tras los tratamientos de acondicionamiento. La zeolita impregnada con Fe presenta un pico de difracción en torno a 42° en el ángulo 2-theta correspondiente al plano (400) del Fe_3O_4(Herojit singh *et al.,* 2013).

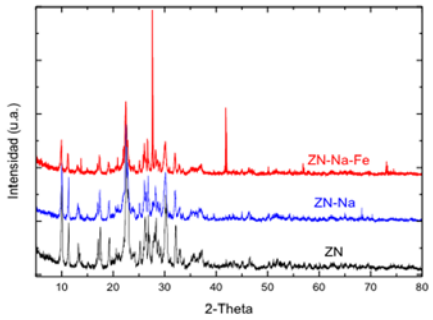


Figura 1. Difractogramas de XRD de la zeolita natural y las zeolitas modificadas.

En la figura 2 se presentan los resultados de FTIR de la zeolita natural y de las modificadas con iones hierro, en donde se observan las bandas características de una zeolita. Las muestras modificadas con hierro, presentan además las bandas correspondientes a la presencia de agua y a la presencia de magnetita, tal como se reporta en la tabla 2. En la muestra modificada con hierro se observa un corrimiento de la banda del tetraedro de SiO_2, probablemente debido a la intereacción entre el óxido de hierro y la zeolita, y aparece la banda del Fe_3O_4 que corrobora la presencia de éste óxido tal como se observó por análisis de XRD.

Tabla 2. Vibraciones en FTIR para las zeolitas.

Número de onda cm^{-1}	Vibración	Tamaño (mm)
570	Fe-O	Vibración stretching del Fe_3O_4
760	TO	Vibración interna en la zeolita
1060	TO_4	Vibración externa en la zeolita
1600	OH	Agua estructural
3300	OH	Agua superficial

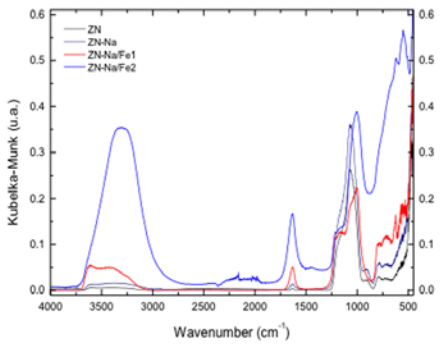
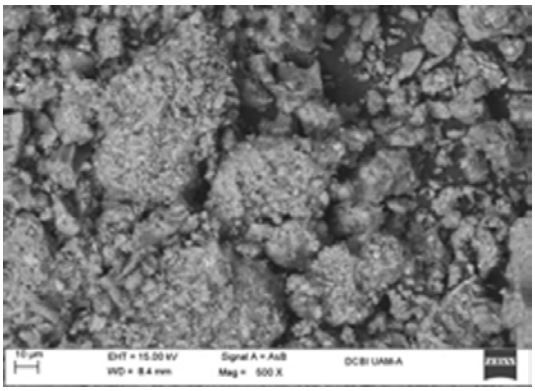
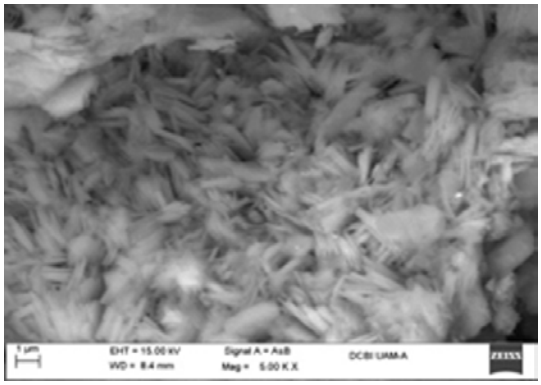


Figura 2. Espectros de FTIR de la zeolita natural y las zeolitas modificadas.

En la figura 3, se presentan las micrografías de SEM de la zeolita natural tipo clinoptilolita, la figura 3a, a baja magnificación (500X) se observan granos de zeolita de forma y tamaño irregular, la micrografía de la figura 3b, a altas magnificaciones (5000X) presenta cristales en forma de espigas entrecruzadas y de tamaño homogéneo.



a



b

Figura 3. Micrografias de SEM de la zeolita natural, a) magnificación de 500X, b) magnificación de 5000X.

En la figura 4, se presentan los resultados del análisis elemental por SEM/EDS realizado en toda la superficie de las micrografías a 5000X para los tres análisis, la figura 4a, es el espectro de la zeolita natural en donde se observa que la composición de la zeolita además del silicoaluminato propio de la zeolita, tiene diferentes cationes como son Na, Mg, K, Ca, hierro, siendo los tres últimos los que se encuentran en mayor porcentaje. La figura 4b, muestra el espectro de la zeolita intercambiada con sodio y se observa que tras el intercambio disminuyeron los porcentajes de los cationes K, Ca y Fe y se incrementó el del Na. Finalmente, en la figura 4c, se presenta el espectro de la muestra de zeolita modificada con iones Fe, cuyo porcentaje se incremento 7 veces más con respecto al contenido de este metal en la zeolita natural.

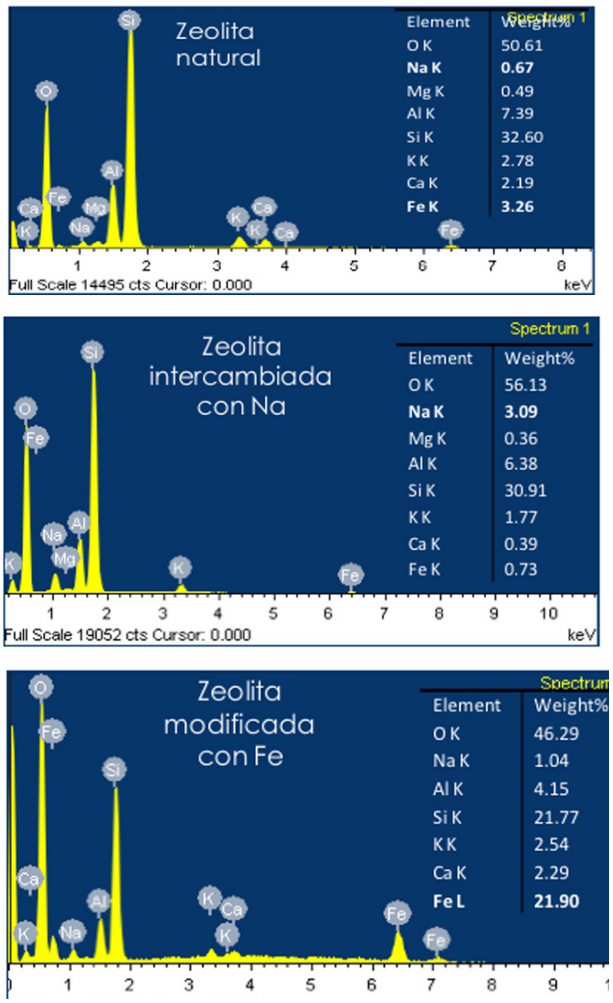


Figura 4. Análisis SEM/EDS, a) zeolita natural, b) zeolita modificada con Na y c) zeolita modificada con Fe (ZN-Na/Fe_3).

Resultados de adsorción de arsénico

Con respecto a los estudios de remoción de iones As (V), primeramente, se presentan los resultados con las zeolitas natural y sódica y posteriormente con las modificadas con hierro.

En la remoción de arsénico primeramente se realizaron las pruebas con la zeolita natural y la intercambiada con sodio en un sistema de tanque agitado a pH neutro. La zeolita natural se probó a 25°C con una concentración inicial de 1 ppm de As y la zeolita sódica se probó a 25 y 60 °C con 3 ppm de As. En los resultados que se muestran en la tabla 3, se observa que la variable tiempo no influye en nada en el porcentaje de remoción y en este caso, el acondicionamiento de la zeolita, tras ser intercambiada con iones Na^+, sí influye en la remoción del contaminante, ya que el porcentaje de remoción se incrementó en más del 10%, aunado a que se incremento la concentración de iones As (V) en solución y por otra parte, el efecto de la temperatura que se estudió con la zeolita en forma sódica y a la concentración de 3 ppm, también se ve favorecido ya que el porcentaje de remoción se incrementó en un 17% a 60 °C con respecto al ensayo realizado a 25 °C.

Tabla 3. Resultados de Adsorción de iones As (V) con zeolita natural e intercambiada con Na.

Material Adsorbente	Tiempo (h)	T (°C)	$C_{inicial}$ (mg/L)	% de remoción	$Ads_{equilibrio}$ (mg/g)
ZN	4	25	1	20.00	0.2×10^{-3}
ZN-Na	5	25	3	33.34	1.0×10^{-3}
ZN-Na	4	60	3	50.00	1.5×10^{-3}

Las zeolitas modificadas con hierro se probaron en el sistema de columna a pH 5 y 7 y con concentración de As de 1 y 2 ppm. En la Tabla 4 se muestran las pruebas realizadas.

Tabla 4. Resultados de Adsorción de iones As (V) con zeolita modificada con hierro.

Prueba	Material Adsorbente	pH	$C_{inicial}$ (mg/L)	% de remoción	$Ads_{equilibrio}$ (mg/g)
1	ZN-Na/Fe1	7	2	90	27.0×10^{-3}
2	ZN-Na/Fe2	7	2	98.75	52.6×10^{-3}
3	ZN-Na/Fe3	7	1	98.75	39.0×10^{-3}
4	ZN-Na/Fe3	5	1	99.75	99.0×10^{-3}

En la figura 5, se presentan los resultados con las muestras de materiales adsorbentes modificados con Fe, comparando los resultados obtenidos con las muestras ZN-Na/Fe1 y ZN-Na/Fe2 se puede observar que con un menor tamaño de grano (de 2.360 a 0.600 mm) el porcentaje de remoción es mayor (90% a 98.75%) además de que la adsorción de equilibrio es de 29.6×10^{-3} y 51.1×10^{-3} mg/g, un 40% mayor con la muestra de menor tamaño. Comparando el efecto del pH se ve claramente que el ensayo realizado a pH ácido favorece por mucho la remoción de los iones As (V) a pH=7 se tienen 39.4×10^{-3} mg As por gramo de zeolita y a pH de 5 se tiene 98.0×10^{-3} mg/g; por lo que se concluye que la mayor remoción se obtiene con la muestra de menor tamaño de partícula (0.425 mm) a pH ácido (de 5) y con concentración inicial de iones As de 1 ppm, en este caso se tuvo la menor relación masa de material adsorbente por litro de solución (10.15 g/L) y la mayor adsorción de As (0.098 mg/g).

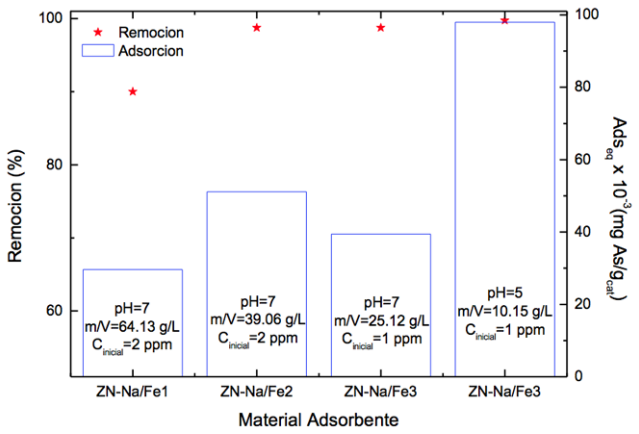


Figura 5. Resultados de Adsorción con las zeolitas modificadas con Fe.

Conclusiones

Los resultados de XRD, SEM/EDS y FTIR han mostrado que el material natural si se trata de una zeolita tipo clinoptilolita y que los métodos de modificación empleados para preparar los materiales adsorbentes permitieron corroborar el intercambio con sodio y la impregnación de hierro lo que genero un material con propiedades adsorbentes ideales para la remoción del arsénico de aguas contaminadas. Los resultados de remoción demostraron que la zeolita natural tipo clinoptilolita es apta para remover el ion arsénico de agua contaminada, encontrándose en este estudio que la incorporación de hierro a la zeolita favorece la remoción del ión As (V) encontrándose que las variables de estudio que propiciaron una mayor remoción fueron: la muestra de menor tamaño de partícula de 0.425 mm a pH de 5 y con concentración inicial de iones As de 1 ppm.

Agradecimientos

Garay Rodríguez y Palma Aramburu agradecen la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Armienta M. A., Villaseñor G., Rodriguez R., Ongley L. K., Mango H. (2001). The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology*, 571-58.

ASTME-11-09. Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes. ASTM Internatonal. Helping our world work better. https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E11-09.htm

Baskan M. B., Palab A. (2011). Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, 396-403.

Birkle P., Merkel B. (2000). Environmental Impact by Spill of Geothermal Fluids at the Geothermal Field of Los Azufres, Michoacán, Mexico. *Water, Air and Soil Pollution,* 371-410.

Carrillo C. A., Drever J. I., Martínez M. (2000). Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio-El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 1295–1303.

Herojit singh L., Govindaraj R., Amarendra G., Sundar C. S. (2013). Local structure and magnetic properties of cubic iron oxide nanoparticles formed in zeolite as deduced using Mössbauer spectroscopy.*Appl. Phys. Letters,* 103, 193104/1-5.

Esteller M. V., Domínguez M. E., Garrido S. E., Avilés M. (2015). Groundwater pollution by arsenic and other toxic elements in an abandoned silver mine, Mexico. *Environ Earth Sci.*, 2893-2906.

Leal A. M. T., Gelover S. S. (2006). *Evaluación de acuíferos de la Mesa del Norte.* Morelos: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA.

MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html.

Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F., Shahraki B.K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite -clinoptilolite– as a sorbent. *Environm. Protection Eng.*, 39: 139-152.

OMS. (2016). *Arsénico.*Resumen del 2016: repaso de la salud mundial de la OMS. Obtenido de: http://www.who.int/features/2016/year-review/es/

Pfano Mathews N., Nikita Tawand, T., Hlanganani T. (2017). Investigation of As(V) removal from acid mine drainage by iron (hydr) oxide modified zeolite. *J. Environmental Management*, 550-558.

Rivera M. L., Piña M. (2005). Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. [en línea]. 30/09/2016.

http://www.zeocat.es/docs/aguaarsenico2.pdf

Šiljeg M., Foglar L., Gudeljc I. (2012). The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite. *Chemistry and Ecology*, 75-87.

Söros C., Bodó E.T., Fodor P., Morabito R. (2003). The potential of arsenic speciation in mollusks for environmental monitoring. *Anal. Bioanal. Chem.,* 377: 25-31.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de geopolímeros porosos

Salas Avalos Nayely Selene*, Chávez García Maria de Lourdes, García Mejía Tania Ariadna

Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química, UNAM. Av. Universidad No- 3000, Col., C. U., Ciudad de México, C. P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: sele.salas@gmail.com

Recibido:
16/junio/2017

Aceptado:
2/septiembre/2017

Palabras clave
Geopolímeros, porosos, metacaolín

Keywords
Geopolymers, porous, metakaolin

RESUMEN

Se presentan las condiciones de la síntesis de los geopolímeros, GPs, porosos, con base en metacaolinita, MK, activada, con hidróxido de potasio, KOH, a concentraciones de 10 y 12 M, con H_2O_2, 30% m/v, en cantidad constante de 2µL, como agente espumante. Los GPs porosos son una alternativa amigable, con el medio ambiente en el desarrollo de materiales de construcción, debido a que en su proceso de fabricación se tiene una disminución en la emisión de CO_2, en comparación con el cemento Portland. Los resultados mostraron por difracción de rayos X de polvos, por un lado, que la formación del gel geopolimérico aumenta en función del aumento en la concentración de KOH. Por el otro, el desarrollo de los poros está en función de la cantidad del agente espumante, H_2O_2; con influencia de la solución activadora.

ABSTRACT

Synthesis conditions of the porous geopolymers, GPs, are presented, based on metakaolin, MK, activated with concentrations of potassium hydroxide, KOH, 10 and 12 M, and with H_2O_2, 30% m/v, in a fixed amount of 2µl as a foaming agent. Porous GPs are a friendly alternative for the environment in the development of building materials in that in its manufacturing process there is a decrease in CO_2 emission, compared to ordinary Portland cement, OPC. The results showed by X ray powder diffraction, on the one hand, that the formation of the geopolymeric gel increases as a function of the increase in KOH concentration. On the other hand, the developments of the pores are in function of the amount of the foaming agent, H_2O_2; influenced by the concentration of the activating solution.

Introducción

Los geopolímeros, GP, son una generación nueva de materiales cerámicos con ventajas técnicas en cuanto a, una resistencia mecánica elevada a edades tempranas y la estabilidad frente a medios agresivos. Su producción contribuye también a la mitigación de problemas medio ambientales y ofrece una alternativa amigable para la sustitución del cemento Portland ordinario, CPO. Se estima que la síntesis de cemento geopolímerico emite de cinco a seis veces menos CO_2 que la del CPO.

La adición de espumantes como el peróxido de hidrógeno al material geopolimérico produce porosidad, con ello se evitan las pérdidas de energía dentro de las construcciones y la cantidad de desechos podrían disminuir, contribuyendo a la construcción sostenible (Vaou, 2010). Además, el peso ligero de los bloques minimiza la carga, haciéndola fácil y rápida de manejar. Debido a su densidad baja, se reducen la conductividad, y la velocidad del sonido a través de las paredes, actuando como aislantes acústicos, potenciando la sustentabilidad de los edificios (Galiano y Pereira, 2016; Hajimohammadi et al., 2017).

Joseph Davidovits, en la década de 1970, definió a los geopolímeros como materiales sólidos sintetizados, por la reacción de un aluminosilicato reactivo, como es el metacaolín, MK, que procede de la arcilla caolinítica calcinada, con una solución alcalina (Davidovits, 1991).

La geopolimerización es una reacción química de minerales, con base en los aluminosilicatos, los que presentan la habilidad de disolverse en una disolución activante; constituida por un elemento del primer grupo de la tabla periódica. La alcalinidad alta de la disolución induce, a que cierta cantidad de átomos de aluminio y silicio de la MK, se hidrolicen para formar monómeros inorgánicos para, su posterior policondensación, dando lugar a una estructura rígida, con composiciones químicas, y características comparables a las, de las rocas naturales (Palomo, 1999; Chen, 2016).

La estructura de los GPs es una red polimérica de Si-O-Al, constituida por tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$ enlazados alternativamente, por medio de los átomos de oxigeno. El hidróxido del metal alcalino ayuda en la disolución de la sílice y la alúmina; mantiene la neutralidad eléctrica en la matriz, y actúa como catalizador de la reacción (Provis y Deventer, 2009).

Las propiedades físicas y químicas, y las características microestructurales de los geopolímeros, con base en MK están en función, de la cantidad de sílice presente en el sistema, la cual se puede incrementar al incorporar soluciones activantes, a base de silicatos. Por tanto, el desempeño mecánico de los sistemas geopoliméricos se optimizan, a partir de su composición química. Esto, brinda una alternativa en el control de la nanoestructura, la porosidad, y las propiedades de los materiales geopoliméricos para ser utilizados en una variedad de aplicaciones en, la sustitución del CP; el encapsulamiento de los desechos; los paneles resistentes al fuego, y los cementos refractarios (Okada y Oyama, 2008).

El interés de este trabajo es doble, obtener las condiciones de síntesis de los GPs porosos, con base en la reacción de MK con KOH, mediante la adición de H_2O_2, como un agente espumante. Y, el estudio de las condiciones de síntesis y la influencia que estas tienen, en el material.

Metodología

La síntesis de geopolímeros utiliza como fuente de aluminosilicatos al caolín, como agente activante al KOH (reactivo analítico); H_2O_2, 30% m/v; Agua destilada. Mortero de ágata. Moldes. El GP patrón sin porosidad se obtuvo por reacción de caolín con [KOH] 10 M, sin H_2O_2.

Procedimiento experimental y caracterización

En el proceso de síntesis de los GP, el caolín se somete a tratamiento térmico a 800 °C, durante 3 h para obtener el MK precursor de la reacción alcalina. La síntesis de los GPs se realizó por medio de la reacción de la MK con KOH, 10 y 12 M, en un mortero de ágata, durante 10min, hasta tener una pasta homogénea y manejable. La cual se deja en reposo por 30 min para la adición posterior del H_2O_2, 30% m/v, desde 1µL hasta 2µL, por molienda, durante 2 min. La pasta se vacía en los moldes, para llevarse a un proceso de pre curado a 30 °C, por 3h, y después a, uno de un curado a 60 °C, por 48 h, para su caracterización final, por DRX, IR-TF y MO (Figura 1).

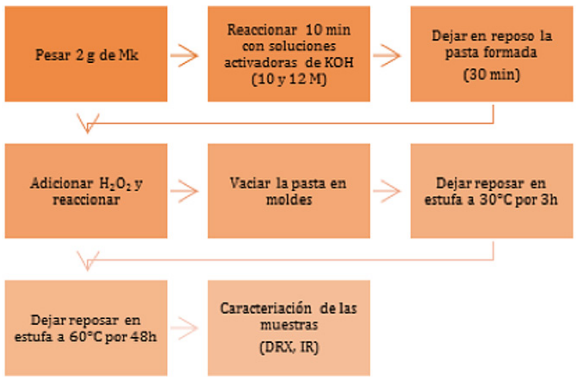


Figura 1. Proceso de síntesis de geopolímeros porosos.

La caracterización de los reactivos, y de los GPs, se realizó por medio de, difracción de rayos-X de polvos DRX, (Bruker, modelo D2 Phaser); el análisis elemental del caolín se hizo por fluorescencia de rayos-X, FRX (Espectrómetro Rigaku Primus II); espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier, IR-TF (Perkin Elmer UATR Two), y microscopía óptica esterográfico, MO (Carl Seizz, Germany Ocular 2x).

Resultados y discusión

Caolín

El análisis elemental del caolín, por FRX, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis elemental del caolín.

Caolín F			
Elemento en forma de óxido	Porcentaje en masa %m	Elemento en forma de óxido	Porcentaje en masa %
SiO_2	64.52	Fe_2O_3	0.263
TiO_2	0.516	MnO	0.297
Al_2O_3	29.765	MgO	0.234

La síntesis de los GPS se realizó, por duplicado para cada una de las concentraciones de KOH, para GP1 y GP2 con 10M y, para GP3 y GP4 con 12 M.

Geopolímeros

Difracción de rayos X de polvos

El análisis de los difractogramas de rayos X de los geopolímeros sintetizados, con KOH en concentración de 10 M y 12 M, muestra que, su constitución es una fase amorfa en proporción mayor y, en menor, de cristalinas como son, el cuarzo (JCPDS-00-046-1045), la alunita (JCPDS-00-065-0217), y la illita (JCPDS-00-051-1556).

El difractograma, de los GP1 y GP2 sintetizados, con una [KOH] de 10 M despliega un halo, entre 20° y 32° de 2θ, relacionado al gel polimérico, indicativo de la alteración estructural del MK, por la reacción con el K^+ (Rodríguez y Mejía, 2009). En el análisis por DRX de los GP3 y GP4 obtenidos con, 12M, el halo se amplía y difunde hasta los 40° de 2θ. Lo que sugiere que el aumento de la concentración de la solución activadora influye en la formación de la fase amorfa; mientras que las fases cristalinas permanecen sin alteración, durante la geopolimerización, lo cual coincide con lo publicado (García y Chávez, 2016)

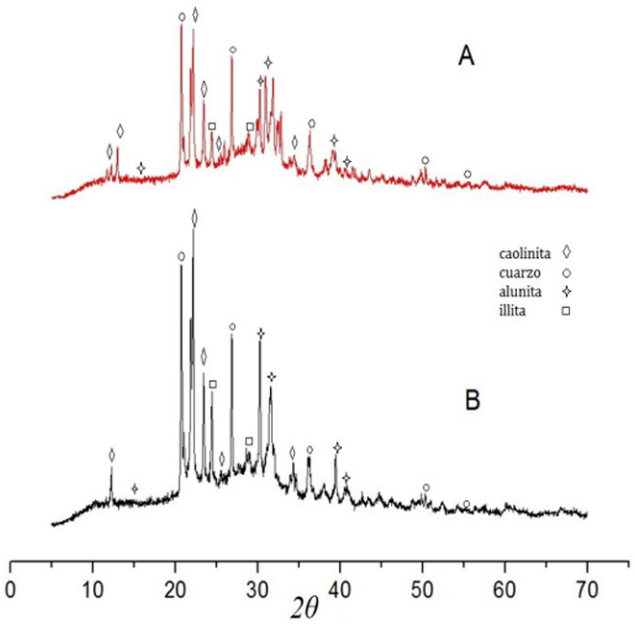


Figura 2. Difractogramas de rayos X de lo, **A**. GP1 [KOH] 10M y **B.** GP3 [KOH] 12M.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

El análisis, por IR-TF de los GPs porosos, muestra una banda entre 3400 a 3000 cm^{-1}, características de las vibraciones del –OH (-H enlazado), junto, con otra entre 1600 cm^{-1} a 1650 cm^{-1}, asociada a la vibración de flexión de los enlaces O-H-O; indicativas del agua presente en los GPs (García, 2016). La señal ancha entre los 900 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} está relacionada a las vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si, la cual se desplaza en función de la activación del precursor en la formación del GP, siendo mayor, para el espécimen con una concentración alta de 12 M. Las bandas ubicadas entre los 800 cm^{-1} y los 580 cm^{-1} se relacionan, con las vibraciones de flexión del enlace Al-O para los iones de Al^{3+}, cuya coordinación tetraedral se debe a los cambios de la red, por la ruptura de la estructura de la MK (García, 2016). Entre los 1400cm^{-1} y los 1450cm^{-1} se observa una señal pequeña causada por la vibración de tensión del enlace del C-O, atribuida a la formación de carbonatos, relacionada a una interacción posible de los GPs, con el CO_2 del ambiente (Rodriguez y Mejía, 2009).

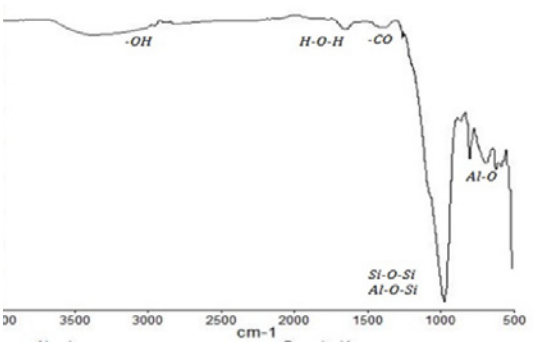


Figura 3. Espectro de IR de GP1.

Microscopía Óptica

Las micrografías ópticas de los GPs, en la Figura 4, se comparan, con las del GP patrón. El cual muestra una superficie uniforme con poros aislados. En comparación, la MO en los GPs con H_2O_2, 30% m/v, en una cantidad de 2µL, sintetizados con KOH a 10 M (GP1 y GP2) y 12 M (GP3 y GP4), desarrollaron porosidad. Las micrografías de los GP3 y GP4 preparados, con 12M, presentaron poros de tamaño mayor, a los GP1 y GP2 sintetizados, con 10M. Lo que sugiere, que la concentración de la solución activante influye de forma directa, en el desarrollo de la porosidad.

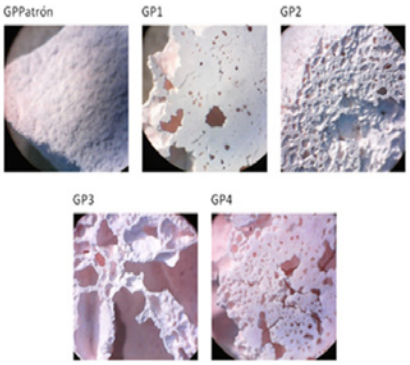


Figura 4. Muestras curadas a 60 °C por 48 h.

Tabla 3. Microscopía óptica de los GPs porosos, con respecto al grado de concentración de KOH.

Muestra	MK(g)	[KOH]10M	H_2O_2 30% m/v	OBSERVACIONES
GP1	2g	1.6 mL	0.002 mL	Formación incipiente de poros
GP2	2g	1.6 mL	0.002 mL	Formación de poros
Muestra	MK(g)	[KOH]12M	H_2O_2 30% m/v	OBSERVACIONES
GP3	2g	1.6 mL	0.002 mL	Formación elevada y crecimiento de poros
GP4	2g	1.6 mL	0.002 mL	Formación elevada y crecimiento de poros

Conclusiones

Se encontraron las condiciones de síntesis para los geopolímeros porosos, con base en la reacción de metacaolinita con KOH como activador, a 10 y 12 M; mediante el H_2O_2, 30% m/v, como agente espumante, en una cantidad de 2 µl.

Los GPs de MK sintetizados con [KOH] 10 y 12 M mostraron por DRX, el halo característico del gel polimérico, entre 20° y 40° de 2θ, de extensión mayor en función del aumento en la concentración. Lo que indica la influencia de la concentración de la solución activadora en la formación del geopolímero. Esto se vio reflejado en el análisis por espectroscopía infrarroja, por el movimiento mayor de la señal entre los 900 cm^{-1} y 1200 cm^{-1}, característica de la formación del gel polimérico, de 12 M con respecto a 10 M, de KOH .

La generación de los poros en los GPs se realizó con una concentración constante de agente espumante H_2O_2, 30% m/v, con 2µl, y está influida con el aumento de la concentración de KOH.

Agradecimientos

El financiamiento de la Facultad de Química, UNAM (PAIP, Proyecto No. 5000-9038). Las facilidades del Laboratorio del Dr. David Díaz y, las del Laboratorio de Química Inorgánica 1C, Facultad de Química, UNAM.

Referencias

Chen L., Wang Z. (2016). Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer, 9: 767-779.

Davidovits J. (1991). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*, 37: 1633-1656.

Galiano Y. L., Pereira C.F. (2016). Contributions to the study of porosity in fly ash-based geopolymers. Relationship between degree of reaction, porosity and compressive strength, 66: 324-337

García M. T. A. (2016). Estudio de la microestructura y la resistencia a la compresión de geopolímeros de metacaolinita con KOH. Aplicación de un diseño factorial 2^K. Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM.

García T. A., Chávez M. (2016). Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers: Influence of KOH Concentration, Temperature, Time and Relative Humidity, 7: 772-791.

Gordillo M., Rodriguez E. (2014). Optimización de la resistencia mecánica de cementos binarios MK/GBFS activados alcalinamente por Metodología de Superficie de Respuesta, 10: 197-220.

Hajimohammadi (2017). Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H2O2: The impact of mix design, 130: 381-391

Novais R. M., Buluberri L. H. (2016). Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored thermal conductivity, 119: 99-107.

Okada K., Oyama A., Isobe T. (2008). Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications, 29: 1917-1923.

Palomo A. (1999). Alkali-activated fly ashes a cement for the future, *Cement and Concrete Resea*rch, 29: 1323-1329.

Proud´homme E., Michaud P. (2010). Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, 357: 1270-1278.

Provis J. L., Van Deventer J. S. (2009). Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications. Oxford - Cambridge - New Delhi: Woodhead Publishing Limited.

Rodríguez E., Mejía R. (2009). Síntesis y caracterización de polimeros inorgánicos obtenidos a partir de la activación alcalina de un metacaolin de elevada pureza, 2, 595-600.

Vaou, V., Panias, D. (2010). thermal insulating foamy geopolymers from perlite, 23: 1146-1151.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Cristaloquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Exfoliación sonoquímica de materiales base carbono y su análisis microestructural para aplicaciones optoelectrónicas

Vázquez Vilchis Rubén Nestor[1], Garibay Febles Vicente[2], Díaz-Barriga Arceo Lucia[3], Suarez Parra Raúl[4], Hernández Pérez Isaías[1], González Reyes Leonardo[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales. Av. San Pablo Xalpa 180, Azcapotzalco, Reynosa Tamaulipas, CDMX, C. P. 02200, México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, CDMX, C. P. 07730, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales , ESIQIE-UPALM, CDMX, C. P. 07738, México.
[4]Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, C. P. 62580, México.

*Autor para correspondencia: lgr@correo.azc.uam.azc.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
Óxido de grafeno, sonoquímica, microcopia eléctronica

Keywords
Graphene oxide sonochemistry, electron microscopy

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el método de sonoquímica como un método de síntesis para la obtención de óxido de grafeno a partir de la exfoliación de grafito. Se presenta a este método como uno de los más simples para la síntesis de materiales. Además, se estudian las propiedades del material funcionalizado con nanopartículas de CeO_2, incrementando sus propiedades catalíticas. Se realizaron estudios microestructurales de los materiales a partir del análisis de espectroscopias de difracción de Rayos X (DRX) y microscopias de Barrido (MEB) y transmisión convensional (MET) y de alta resolución (METAR). A través de estas se determinaron las morfologías de los materiales, sus estructuras cristalinas, así como sus distancias interplanares y los planos cristalográficos característicos de cada uno.

ABSTRACT

This paper shows the sonochemical methode as an excellent methode for synthesis of graphene oxide by graphite exfoliation. It shows this methode as one of easiest methodes for material synthesis. Moreover, it analized the properties of nanoparticles of ceria oxide (CeO_2) incorpored in graphene oxide, rising it catalyst properties. We realized microesructural analysis of materials by X Ray Difraction (XRD) spectroscopy and Scanning (SEM) and Transmission conventional (TEM) and high-resolution (HRTEM) microscopy. This analysis determined materials morphologies, cristal structures, interplanar distances and crystallographic planes.

Introducción

Materiales de dos dimensiones (2D), tal como el grafeno son considerados conceptualmente una nueva clase de materiales que ofrecen nuevas aplicaciones en el campo de la nanotecnología (Dehui Deng et al., 2016; A. Shalaby et al., 2015). Estas nuevas aplicaciones se basan, fundamentalmente, en sus características estructurales, físicas y químicas. Por ejemplo, el enlace covalente C-C- es uno de los más fuertes en la naturaleza y estos son los constituyentes básicos de la red de grafito, otra característica es que los cristales de grafeno son conformados por una monocapa de átomos de carbono con enlaces π y el tipo de hibridación de los orbitales sp^2 distribuidos en un arreglo bidimensional tipo panal de abejas con una distancia interplanar de 0.34 nm, exhibiendo un comportamiento de semimetal debido al traslape entre las bandas de valencia y de conducción, muestran una movilidad de transportadores de carga superior a 20, 000 $m^2\ V^{-1}\ s^{-1}$ a temperatura ambiente y una densidad de carga de $10^{12}\ cm^{-2}$; (Geim et al., 2007; Morozov et al., 2008) y un área superficial específica del orden de 2600 $m^2\ g^{-1}$ (Yun et al., 2011a). Por lo qué, el grafeno es considerado un excelente soporte catalítico que permite ser funcionalizado mediante la incorporación de nanopartículas, tanto metálicas y/o semiconductoras, incrementando la selectividad y mejorando el desempeño en procesos catalíticos. Esta funcionalización puede realizarse mediante reacciones con moléculas orgánicas o inorgánicas y mediante interacciones covalentes y no covalentes con el grafeno (Georgakilas et al., 2012).

En este contexto, la funcionalización de grafeno con CeO_2, óxido de cerio, tienen un gran potencial de aplicaciones en diversas áreas de investigación. Particularmente, en la remediación de aguas residuales mediante luz visible debido a su alta absorbancia de luz solar. (Gao et al; 2004; Zhou et al; 2006). Asimismo, el CeO_2, puede incrementar las propiedades catalíticas promoviendo la dispersión del componente activo e incrementando la interacción metal-soporte (Ning, 2016a), Además de que presenta un intercambio irreversible entre Ce^{3+} y Ce^{4+} (Ning, 2016b).

Sin embargo, en la gran mayoría de los métodos de síntesis empleados para obtener grafeno, este tiende a aglomerarse cuando se disuelve en agua o cualquier solvente orgánico debido a las interacciones π- π que pueden limitar sus aplicaciones y desempeño catalítico; (Yun et al., 2011b). Además, de que su desempeño catalítico puede ser disminuido; debido a las impurezas remanentes durante el proceso de lavado y/o método de obtención; Jian Ru Gong. (2011).

Por lo que, ante la gran variedad de métodos para sintetizar grafeno, en el presente trabajo se determinó utilizar la síntesis sonoquímica para la obtención del óxido de grafeno, usando como material de investigación al grafito; ya que este material presenta una estructura tipo laminar y enlace débil tipo van der Waals, lo que facilita la exfoliación mediante ondas de ultrasonido. Y su posterior funcionalización con CeO_2.

En el presente trabajo, se muestra el estudio microestructural y optoelectrónico del óxido de grafeno funcionalizado con CeO_2. La correlación de los datos experimentales permitirá establecer y evaluar su desempeño en potenciales aplicaciones para sistemas catalíticos heterogéneos.

Metodología

Materiales base carbono de 2D fueron obtenidos a partir de polvo natural de grafito 99.99% (Alfa Aesar Co.) Los polvos fueron sometidos a ondas de ultrasonido a 20 kHz en donde la variable de control fue el tiempo de exposición al ultrasonido. La síntesis de ultrasonido puede ser consultada a detalle en la siguiente referencia (González et al., 2010). En forma breve, se utilizó una sonda de inmersión de 20 kHz durante 50 minutos, en una mezcla de acetona y metanol. Una vez concluido el tiempo de síntesis, el material se filtró y separó, para posteriormente lavarlo con acetona y agua bi-destilada. El producto obtenido del lavado, se sometió a secado en una parrilla a 60 °C con agitación magnética. Es importante señalar, que ante la controversia de la formación y/o colapso de las estructuras durante el lavado y secado, se procedió a obtener muestras durante la síntesis, lavado y secado del material con el propósito de elucidar el efecto de cada una de estas etapas en la formación del óxido de grafeno y el efecto de los defectos intrínsecos que presenta el material de grafito. Para la síntesis de CeO_2 se utilizaron reactivos grado analítico (Sigma Aldrich) en forma de acetatos y sintetizados mediante sonoquímica, siguiendo el mismo procedimiento de lavado y secado que se realizó para el óxido de grafeno.

Para determinar la formación de la(s) fase(s) se empleó la técnica de difracción de rayos-X (DRX, Bruker D8 Advance, radiación, Cu Kα). La microestructura y morfología de los productos obtenidos de síntesis fueron analizados mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB, FEI-Nova 200 NanoLab, 10 kV), Microscopia de ultra alta resolución (METAR, Tecnai F30, Cs=1.2nm, 300 kV, resolución punto a punto 0.20 nm). Las muestras fueron preparadas en viales y dispersadas en acetona. Las suspensiones fueron depositadas, mediante capilares,

en rejillas estándares de 300# de Cu. Los análisis de las micrografías fueron realizados en el software Digital Micrograph. Las mediciones de las distancias interplanares se realizaron mediante un análisis digital, para determinar los parámetros reticulares, en el espacio reciproco.

Resultados y Discusión

Difracción de rayos (DRX)

En la figura 1, se muestra los patrones de DRX correspondientes a las muestras del grafito y del óxido de grafeno obtenido por sonoquímica. El análisis de la Figura 1 permite diferenciar entre el óxido grafeno y grafito. El grafito tiene una estructura 3D con un patrón de DRX bien definido. Para el caso del óxido de grafeno, estructura en 2D en el mejor de los casos, presenta espectro de DRX que muestran únicamente las reflexiones (111) y (200). Por lo tanto, la posición 2-theta de cada reflexión depende de las distancias interlaminares entre el número de capas del óxido de grafeno; (Thomas N. Blanton; 2012). Asimismo, se determinó la separación de capas del grafito comercial en el óxido de grafeno, de 3.34 Å a ~6.9 Å. Esta afirmación es confirmada mediante microscopia electrónica.

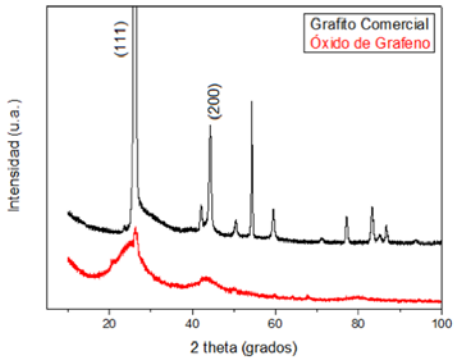


Figura 1. Grafito comercial y óxido de grafeno.

En la Figura 2 se muestra los patrones de difracción para las nanoparticulas de CeO_2 obtenidas por sonoquìmica. El perfil del patrón de DRX para el CeO_2 confima la naturaleza policristalina del material. Las bajas intensidades relativas de las reflexiones confirman que el tamaño de partícula del CeO_2 es del orden nanometrico. Los picos Identificados corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) en las posiciones 2 theta mostradas en el espectro. Los planos cristalograficos fuerón indexados de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS No. 34-0394 del cristal de CeO_2. Los picos de difracción mostrados en el espectro de DRX indican la naturaleza de un sistema cúbico tipo structura de fluorita; (Murugananthamm-Clellianh, 2012).

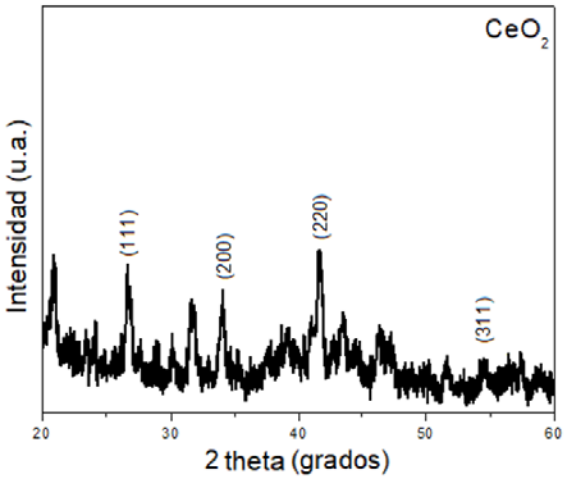


Figura 2. CeO_2 sintetizado por sonoquímica.

Microscopia Electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis de morfología y dimensiones de las láminas del óxido de grafeno se utilizó MEB, como se observa en la Figura 3.

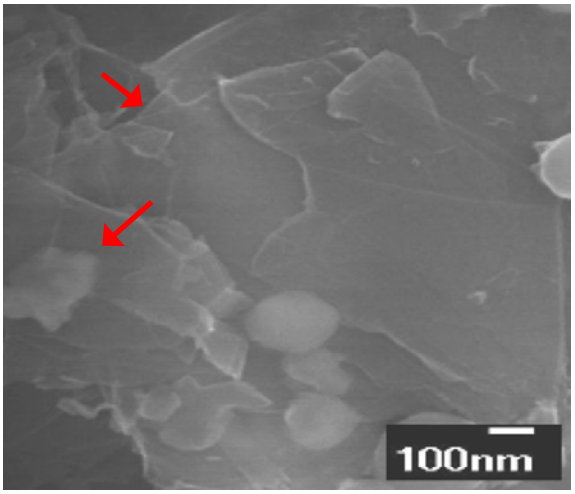


Figura 3. Micrografia de MEB, en donde observan las laminas del óxido de grafito obtenidas por sonoquimica, indicadas por los flechas.

La micrografía de MEB del grafeno, Figura 3, muestra la eficiencia del proceso de exfoliación del grafito, el cual podría ser incrementado si el tiempo de exposición al ultrasonido se incrementa, esto es debido a la mayor exposición del sistema soluto-solvente que permite un incremento en la exfoliación del grafito; (Chia et al., 2014). Lo anterior muestra que el espesor de las capas del óxido de grafeno puede reducidar sin afectar el tamaño de las hojas de grafeno producido en función del tiempo de exposición del ultrasonido. Lo que demuestra la eficacia del método para exfoliar grafito a óxido de grafeno.

Microscopia Electrónica de transmisión (MET)

La figura 4, muestra la imagen de MET convencional de las láminas de óxido de grafeno obtenidas por síntesis sonoquímica. Esta imagen muestra un tamaño micrométrico del óxido de grafeno y el bajo contraste entre las láminas confirma un espesor delgado de la muestra. Lo anterior puede ser demostrado por las líneas con contrastes oscuros debido al número o de láminas de grafeno; (Meyer, 2014). La combinación de microscopia electrónica de barrido y de transmisión, permiten obtener información sobre la calidad del proceso de síntesis y del material obtenido. Por lo que, la información obtenida por MET de alta resolución es una herramienta que permite confirmar la argumentación anterior. En la Figura 4b, se muestra una micrografía de alta resolución indicando la zona indica con un circulo la zona seleccionada para el análisis de TEM de alta resolución.

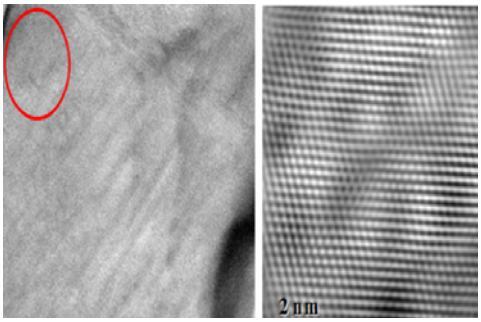


Figura 4. a) Micrografía de transmisión convencional, en donde se muestran las láminas de óxido de grafeno obtenido por sonoquímica, b) micrografía de METAR de la zona marcada con un circula en la figura 4a.

Finalmente, la incorporación del CeO_2 confirma una distribuciòn homogenea y una estructura cristalina cubica centrada en las caras. Tal y como se muestra en la Figura 5.

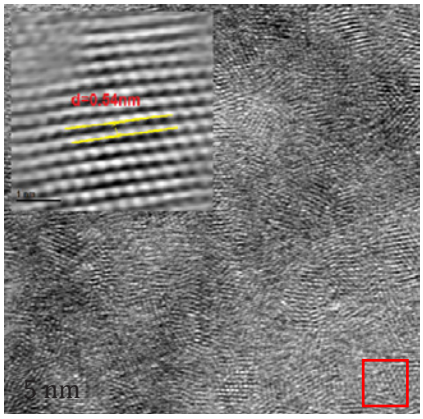


Figura 5. Micrografía MET de Óxido de Grafeno-CeO_2 que muestra la estructura cristalina y la distancia interplanar del material.

Conclusiones

Aunque son muchos los métodos con los que se cuentan actualmente para la obtención de óxido de grafeno, la síntesis sonoquímica como un método para la exfoliación de grafito y como consecuencia la obtención de óxido de grafeno es un método que se ha demostrado como un método eficiente, que, además, es amigable con el ambiente, es de bajo costo y de tiempo de síntesis corto, en comparación con los demás métodos reportados hasta ahora.

El óxido de grafeno sintetizado por este método muestra características como un tamaño de las láminas de óxido de grafeno de orden micrométrico. Al incorporar partículas de CeO_2, se muestra un material cristalino, con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con una distancia interplanar de 0.54 nm.

De esta manera podemos decir que el óxido de grafeno es un excelente material, que sirve como base para catalizadores y funcionalizado con nanopartículas de CeO_2 es un material que presenta actividad fotocatalítica.

Referencias

Blanton N. T., Majumdar D. (2012). X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction.* 27: 104-107.

Chen Y., Li Y., Sun D., Tian D., Zhang J., Zhu J. (2011). Fabrication of gold nanoparticles on bilayer graphene for glucose electrochemical biosensing. *Materials Chemistry.* 21: 7604-7611.

Deng D., Novoselov K. S., Fu Q., Zheng N., Zhongqun Tian Z., Bao X. (2016). Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nature Nanotechnologies.* 11: 218-230.

Geim A. K., K. S. Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials.* 6: 183-191.

Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S. (2012). Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Review.* 112: 6156-6214.

Gonzales R. L., Díaz B. L. Hernandez P. I., Díaz B A. L., Dorantes R. H., Arce-Estrada E., Suárez-Parra R., Cruz-Rivera J. J. (2010). Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO2 nanoparticles prepared by sonochemical synthesis. *Materials Science & Engineering.* 175: 9-13.

Jin H., Wang N., Xu L., Hou S. (2010). Synthesis and conductivity of cerium oxide nanoparticles. *Materials Letters.* 64: 1254-1256.

Li X., Gao H., Scrivens W. A., Fei D., Xu X., Sutton M. A., Reynolds A. P., Myrick M. L. (2004). Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites. *Nanotechnology.* 15: 1416-1423.

Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., Geim A. K., (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters.* 100: 016602_1-016602_4.

Shalaby A., Nihtianova D., Markov P., Staneva A. D., Iordanova R. S., Dimitriev Y. B. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemichal Cominications.* 47: 291-195.

Zhou J., Mullin D. R. (2006). Adsorption and reaction of formaldehyde on thin-film cerium oxide. *Surface Science.* 600: 1540-1546.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Electroquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis y evaluación de Pd-Ru como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno

Monroy del Angel Samuel[1], Ezeta Mejía Araceli[1]*, Arce Estrada Elsa Miriam[1], Manríquez Ramírez María Elena[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Metalurgia y Materiales. UPALM s/n Edificio 7, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C. P. 07830, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Laboratorio de Investigación de Físico-Química. UPALM s/n Edificio Z5, 2do piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C. P. 07830, México.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:
2/junio/2017

Aceptado:
31/julio/2017

Palabras clave
Aleado mecánico, RRO, nanocatalizadores

Keywords
Mechanical alloying, ORR, nanocatalysts

RESUMEN

Se sintetizó el electrocatalizador Pd-Ru 1:1 por aleado mecánico de alta energía, obteniéndose a 30 horas de molienda, una aleación, caracterizada estructural y morfológicamente por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, observándose aglomerados de partículas con estructura lamelar, morfología irregular y cristalitas entre 4-10 nm. La actividad electrocatalítica del material hacia la reacción de reducción de oxígeno, se evaluó por la técnica de electrodo disco rotatorio en una solución 0.5 M de H_2SO_4, obteniéndose una transferencia multielectrónica global de $4e^-$ para la formación de agua. Del análisis convencional de Tafel se determinó un orden de reacción de ~1 y los parámetros cinéticos tales como, pendiente de Tafel de -108.8 mV dec^{-1}, coeficiente de actividad de 0.544 y corriente de intercambio de 1.05 x 10^{-6} mA cm^{-2}. Por lo anterior, la aleación de Pd-Ru obtenida, puede ser una opción viable como electrocatalizador para el cátodo de una celda de combustible.

ABSTRACT

Pd-Ru 1:1 electrocatalyst was synthesized by high energy mechanical alloying, obtaining an alloy at 30 hours of milling, characterized structural and morphological by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, observing particles agglomerates with a lamellar structure, irregular morphology and crystallites between 4-10 nm. The electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction was evaluated by the rotating disc electrode technique in a 0.5 M H_2SO_4, obtaining a global multielectronic transfer of 4e- for the water formation. From the Tafel analysis was determinate a reaction order of ~1 and kinetic parameters such as, Tafel slope of -108.8 mV dec^{-1}, activity coefficient of 0.544 and exchange current of 1.05 x 10^{-6} mA cm^{-2}. So that the Pd-Ru alloy obtained, may be a viable option as an electrocatalyst for the cathode of fuel cells.

Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una reacción interesante debido a que es un buen ejemplo de reacción electrocatalítica que muestra gran resistividad hacia la superficie del electrodo y a la presencia de otras especies adsorbidas. Se han realizado diversos estudios para investigar los efectos de diferentes materiales del electrodo, diferentes fases cristalinas y arreglos geométricos, propiedades superficiales y electrónicas, así como la influencia del electrolito para comprender la complejidad de su mecanismo de reacción, su cinética lenta y su pronunciada irreversibilidad (Urgeghe, 2006). Así mismo, la RRO es muy estudiada debido a sus variadas aplicaciones, por ejemplo, en procesos industriales como la producción de Zn y Co, en electrodepósitos, en la corrosión de metales y sobre todo en el área ambiental ya que esta reacción se lleva a cabo en el cátodo de las celdas de combustible (CsC) que tienen como objetivo generar energía eléctrica verde o amigable con el ambiente. La complejidad de la RRO requiere del desarrollo de electrocatalizadores eficientes, que faciliten la transferencia de electrones, que sean buenos adsorbedores de oxígeno, que posean una mayor cantidad de sitios activos y que sean capaces de reemplazar al Pt. Otra característica importante en el estudio de los electrocatalizadores, son los materiales de tamaño nanométrico que permiten tener una actividad electrocatalítica elevada ya que la gran cantidad de átomos localizados en la superficie del material (superficie/volumen), genera una mayor área superficial que implica mayor número de sitios activos y una mayor adsorción de las moléculas reactivas sobre la superficie, además, los niveles de conducción de las bandas de energía se separan y extienden, incrementándose la conductividad y el nivel de Fermi, provocando una mayor velocidad del proceso catalítico (CaO, 2004). Entre los diversos métodos de preparación de los electrocatalizadores nanométricos, se encuentra el Aleado Mecánico (AM) que permite obtener materiales nanoestructurados y con las características adecuadas (Schouwstra y Kinloch, 2000), aprovechando el fenómeno fusión-fractura de partículas sólidas en un mezclado de alta energía, obteniéndose un material de tamaño nanométrico (siendo el tamaño dependiente del tiempo de molienda), uniforme (polvos ultrafinos) a bajas temperaturas (máximo 300 ˚C), además, permite obtener, grandes cantidades de material con alto rendimiento y bajos costos de producción, generación de subproductos mínima y flexibilidad operativa (Denis et al., 1999). En este campo, la metodología del aleado mecánico ha sido poco explorada, preparándose electrocatalizadores anódicos de Pt-Ru (Denis et al., 1999; Denis et al., 2000) y electrocatalizadores para la RRO de RuxFey (Sotelo et al., 2007) Ni59Nb40Pt0.6Ru0.4 (González et al., 2008), CoNi (García et al., 2007), RuSe, RuMo (Ezeta et al., 2012) y RuSeMo y RuSnMo (Ezeta et al., 2013) con buena respuesta electrocatalítica. En este trabajo se reporta la evaluación hacia la RRO del electrocatalizador Pd-Ru 1:1, sintetizado por AM a 30 horas de molienda, eligiendo al Pd ya que es considerado el segundo mejor material para la RRO debido a que en estudios previos se ha encontrado que el Pd y sus aleaciones promueven la transferencia de 4 e-, son más baratos e inactivos a la oxidación de metanol y su mecanismo tiene que ver con efectos electrónicos (Wang et al., 2005, Guo et al., 2005); así mismo, se ha demostrado que el Ru posee buena actividad electrocatalítica ya que modifica las propiedades eléctricas de los centros activos y facilita la transferencia electrónica (Ezeta et al., 2012; Ezeta et al., 2013).

Metodología

Síntesis

La síntesis de las nanopartículas (NPs) del electrocatalizador Pd-Ru, se llevó a cabo por el método físico del Aleado Mecánico (AM), empleando polvos micrométricos de Pd y Ru con una pureza de 99.99%. La síntesis se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex 8000 a 1200 rpm y con una velocidad de 5 ms^{-1}. Se empleó un contenedor de acero grado herramienta y bolas de zirconia como medio de molienda con tamaños de 3/8" y 3/16". La relación de polvos Pd-Ru, fue de 1:1 y la relación bolas/polvos de 4:1. Se utilizó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA) y la carga de polvos, bolas y PCA se hizo dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de argón. El tiempo de molienda fue de 30 horas.

Caracterización estructural y morfológica

Difracción de Rayos X (DRX)

Por medio de DRX se identificaron las fases cristalinas formadas y el tamaño de cristalita obtenido, utilizando un difractómetro marca D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) con un monocromador de cuarzo y una radiación Cu Kα con longitud de onda λ = 1.54056 Å, operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo 2Θ de 20 a 100˚ con una velocidad de 2˚min^{-1}.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la morfología, el tamaño de las partículas y la composición del electrocatalizador sintetizado, se empleó la técnica de MEB, utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer).

Evaluación Electroquímica

Preparación de electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo (ET) se prepararon a partir de la tinta del electrocatalizador con carbón Vulcan como conductor eléctrico, Nafion ® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) como soporte y etanol como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 30 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre un disco de carbón vítreo embebido dentro de un cilindro de teflón, formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 24 horas.

Montaje electroquímico

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como capa fina de la tinta sobre carbón vítreo), electrodo de referencia de Ag/AgCl en una disolución 3.0 M de KCl (todos los potenciales en este trabajo son referidos al ENH, realizando la conversión correspondiente) y como electrodo auxiliar una barra de grafito. El electrodo de referencia se colocó en un capilar de Luggin y el electrolito empleado en el estudio fue 0.5 M H_2SO_4 a temperatura ambiente.

Evaluación electroquímica

Inicialmente los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza por medio de voltamperometría cíclica (VC) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} en un intervalo de potencial a partir del potencial a circuito abierto (OCP) hasta -0.06 V/ENH en sentido catódico y 1.44 V/ENH en sentido anódico en una disolución de 0.5 M de H_2SO_4 saturada con N_2. Posteriormente, los electrodos se activaron con una VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial.

La determinación de la actividad catalítica del compuesto sintetizado, se realizó por medio de la técnica hidrodinámica de electrodo disco rotatorio (EDR) empleando una voltametría lineal, en el intervalo de potencial de 0.94 a 0.042 V/ENH a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1}, en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm. La disolución empleada fue 0.5 M H_2SO_4 saturada con O_2, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto y a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

Caracterización estructural y morfológica

La Figura 1 muestra el espectro de difracción de Rayos X del electrocatalizador Pd-Ru a 0 y 30 horas de molienda. A 0 h, se observan señales bien definidas que corresponden a las fases puras de cada elemento. A 30 horas los patrones presentan cambios atribuidos a la formación de una aleación de Pd-Ru ya que se observa la desaparición de las señales de Pd y Ru en sus posiciones características y aparecen señales en nuevas posiciones 2θ. Se observa un ensanchamiento y disminución de la intensidad de las señales respecto a los picos a 0 horas, lo cual está asociado a la disminución en el tamaño de partícula hasta ordenes nanométricos. Los tamaños de las cristalitas del electrocatalizador sintetizado, se encuentra entre 4 y 10 nm, los cuales se determinaron por medio de la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978) que consiste en medir el ensanchamiento medio de los picos de intensidad máximos obtenidos por DRX.

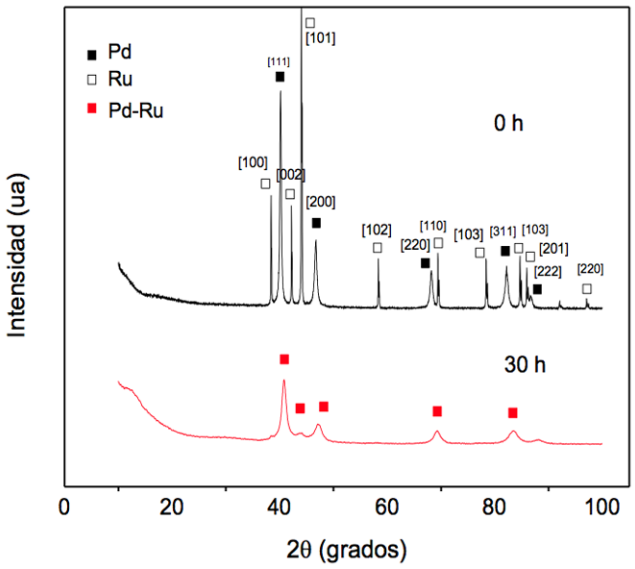
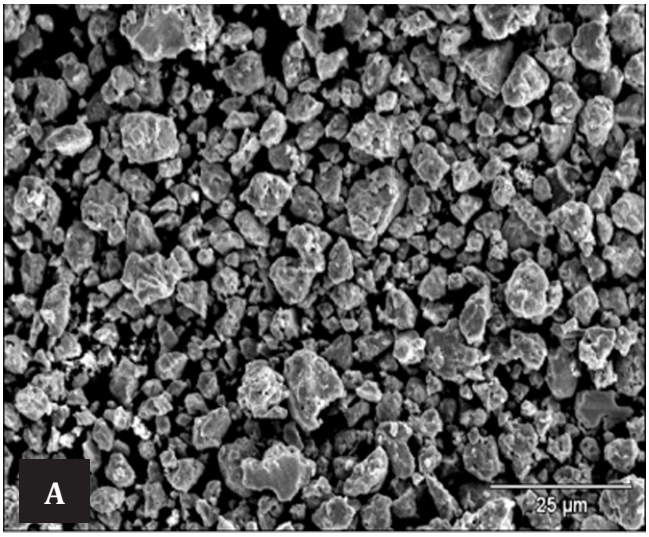


Figura 1. Patrones de DRX a 0 y 30 horas de molienda del electrocatalizadores Pd-Ru 1:1

En la Figura 2, se presentan las micrografías del electrocatalizador sintetizado a a) 1000X y b) 4000X obtenidas por MEB. En las micrografías, se observa la formación de capas planas, laminillas o estructuras lamelares, características del AM (Suryanarayana, 2001) sobre aglomerados de partículas con morfología irregular y con tamaños entre 2 y 20 µm. La aglomeración de partículas se origina debido a que las cristalitas con muy pocos nanómetros, tiende a agruparse por interacciones

de tipo electrostático. También es posible observar a 4000X, algunas partículas dispersas de forma irregular que conforman los aglomerados.



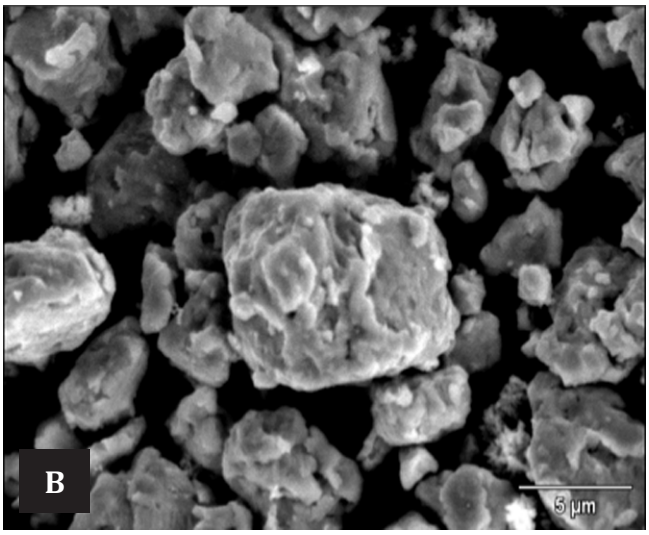


Figura 2. Micrografías del electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a 30 horas de molienda con una magnificación de a) 1000X y b) 4000X.

Por medio de MEB, se realizó un análisis elemental de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) para identificar cualtitativa y semicuantitativamente los elementos presentes en el electrocatalizador de Pd-Ru sintetizado de forma puntual. En la Figura 3, se presenta el espectro de EDS, observando la presencia de los picos característicos de Ru, en una escala de energía de 2.4 y 2.6 keV y de Pd en 2.9 y 3.6 keV, así como la presencia de un pico de Zr en 2.1 keV y 3 picos de hierro en 0.75, 6.5 y 7.05 keV; la presencia de Zr y de Fe en la muestra se debe al desgaste del medio de molienda y del contenedor empleados en la síntesis del electrocatalizador. A partir de este análisis se identificaron semicuantitativamente los elementos que componen al electrocatalizador, dichos resultados se muestran en la Tabla 1.

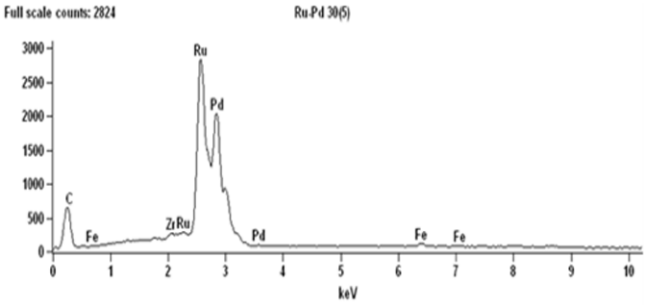


Figura 3. Espectro EDS para el electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a 30 horas de molienda

Tabla 1. Composición química del electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a 30 horas de molienda.

Elemento	% atómico	% peso
Pd	40.79	38.97
Ru	56.20	56.52
Zr	1.38	1.54
Fe	1.63	2.97

Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica del Pd-Ru en la RRO, se inicia con la activación de los electrodos por medio de voltamperometría cíclica (VC) con el objetivo de reestructurar la superficie a escala atómica estabilizando e incrementando las propiedades electrocatalíticas del material, así como para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de los electrodos. En la Figura 4, se presenta la VC del electrocatalizador, observándose los picos de oxidación y reducción característicos del electrocatalizador, así como una alta densidad de corriente.

La Figura 5 muestra las curvas de polarización para la RRO del electrocatalizador sintetizado a diferentes velocidades de rotación, observándose que a bajos sobrepotenciales, el proceso está controlado por transferencia de carga y es independiente de la velocidad de rotación y a altos sobrepotenciales, se observa un control por transporte de masa. El control por transferencia de carga se encuentra de 0.94 a 0.55 V/ENH, el control mixto entre 0.55 a 0.40 V/ENH y el control cuasidifusional o por transporte de masa de 0.40 a 0.042 V/ENH.

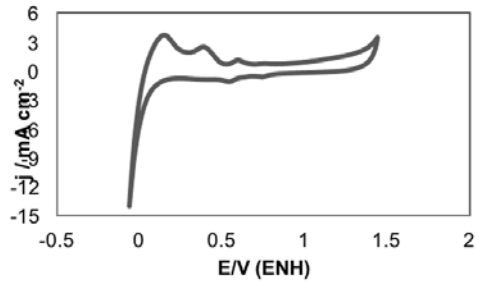


Figura 4. VC del electrocatalizador Pd-Ru 1:1 en una disolución 0.5 M H_2SO_4, velocidad de barrido de 50 mVs^{-1}.

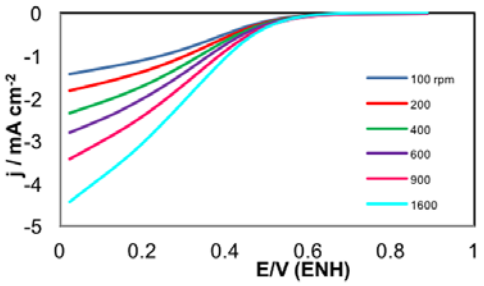


Figura 5. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd-Ru 1:1 en 0.5 M H_2SO_4 y v = 5 mV s^{-1}.

A partir de las curvas de polarización es posible calcular los parámetros cinéticos. Para conocer la transferencia electrónica, se construyeron las gráficas de Koutecky-Levich, graficando el inverso de la densidad de corriente (j^{-1}) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($w^{-1/2}$). En la figura 6, se presenta la gráfica de Koutecky-Levich para el electrocatalizador Pd-Ru. De este gráfico y calculando el número de electrones transferidos, se establece que el electrocatalizador sintetizado, lleva a cabo una transferencia que tiende a 4 e-, según la reacción: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$, ya que por experiencia se sabe que Pd y Ru (Ezeta et al., 2012) siguen la ruta directa de transferencia de 4 e- para la RRO.

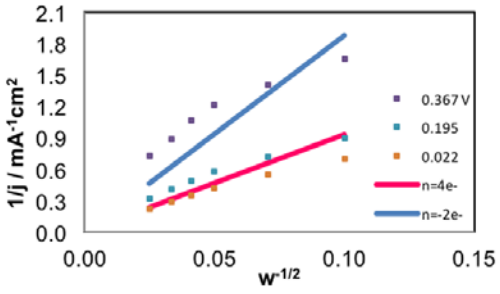


Figura 6. Diagramas de Koutecky Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica del electrodos de Pd-Ru 1:1.

La determinación de los parámetros cinéticos como coeficiente de transferencia (a), pendiente de Tafel (b) y corriente de intercambio (i_o), se obtuvo realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa, a partir de las graficas de Tafel. Los datos están en la tabla 1. En la Figura 7, se muestra la gráfica de Tafel corregida (bajo campo) por transporte de masa para el electrocatalizador Pd-Ru.

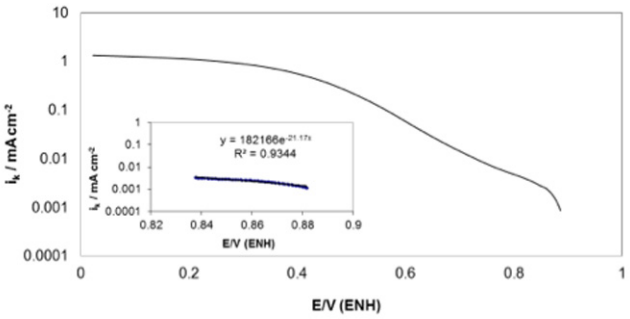


Figura 7. Pendientes de Tafel para el electrocatalizador Pd-Ru 1:1 a bajo campo.

El orden de reacción se obtiene de la pendiente de la recta al graficar log i vs log ($1-i_L$) a potenciales determinados y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Los valores de potencial elegidos fueron de dentro de la zona mixta. A partir de este gráfico, se determinó que el orden de reacción para el electrocatalizador de Pd-Ru 1:1 es alrededor de uno.

En la tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO para el electrocatalizador Pd-Ru, incluyendo, el orden de reacción, los valores de potenciales a circuito abierto y el sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.23 V/ENH a 25 ˚C).

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con el electrocatalizadore de Pd-Ru 1:1 en 0.5 M H_2SO_4.

Pd-Ru 1:1	OCP V/ENH	-b mV dec^{-1}	α
	0.56	108.8	0.544
j_o mA $cm^{-2} x\ 10^{-6}$	n	h	Ord. reac
1.05	~ 4	0.67	1.1

Las características estructurales de un electrocatalizador son determinantes para una buena actividad catalítica hacia cualquier reacción electródica. En este trabajo de investigación se observa que los tamaños de cristalita son menores a 10 nm generando una importante aglomeración de partículas y por ende una pequeña o nula dispersión

de éstas, características derivadas del método de síntesis y que resultan ser indeseables en electrocatálisis, sin embargo, a pesar de estos inconvenientes, la actividad electrocatalítica del Pd-Ru 1:1 obtenido por AM a 30 horas de molienda, se considera aceptable al comparar los parámetros cinéticos y la densidad de corriente con los obtenidos para Pt que es el mejor catalizador para la RRO, por lo que se puede corroborar que el método de síntesis, permite obtener electrocatalizadores nanoestructurados con buena actividad hacia la RRO.

Conclusiones

Por la técnica de AM es posible obtener una aleación de Pd-Ru con cristalitas de tamaño nanométrico y aglomerados de partículas hasta de 20 µm con morfología irregular y con estructura lamelar originada por la técnica de síntesis.

El electrocatalizador de Pd-Ru 1;1 sintetizado, sigue la ruta directa multielectrónica de aproximadamente 4 e- para la formación de H_2O, presentando un orden de reacción que tiende a 1.

En base a los parámetros cinéticos obtenidos, se considera que el electrocatalizador Pd-Ru 1:1, presenta buena actividad catalítica hacia la RRO en medio ácido y a temperatura ambiente.

El electrocatalizador de Pd-Ru 1;1 obtenido por AM, es una opción técnica y economicamente viable para ser usado en el cátodo de las celdas de combustible.

Referencias

Cao G. (2004). Imperial College Press. London.

Cullity B.D. (1978) Elements of X-Ray Difracction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. 101.

Denis M. C., Gouérec P., Guay D., Dodelet J. P, Lalande G., Schulz R. (2000). Improvement of the high energy ball milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cell. *J. Appl. Electrochem*., 30:1243-1253.

Denis M. C., Lalande G., Guay D., Dodelet J., Schulz R. (1999). High energy ball milled Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. *J. Appl. Electrochem*., 29: 951-960.

Ezeta A., Mora J. M. Arce E. M. (2013). Exploration of trimetallic nanoparticle as electrocatalysts for oxygen reduction. *Int. J. Electrochem. Sci*. 8: 2044-2055.

Ezeta A., Solorza O., Dorantes H.J., Arce E. M. (2012). Electrocatalytic properties of bimetallic surfaces for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Electrochem. Sci*. 7: 8940-8957.

García M. A., Fernández S. M., Vargas J. R. (2007). Oxygen reduction reaction on cobalt-nickel alloys prepared by mechanical alloying. *J. Alloys and Compounds*, 522:434-524.

González R. G., Pierna A. R,, Solorza O. (2008). Kinetics study of oxygen reduction reaction on an amorphous Ni59Nb40Pt0.6Ru0.4 catalyst in acid media. *J. New Mater Electrochem, Syst*., 11: 63-67 .

Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Wong C.W. (2005). Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*. 50: 1973-1983.

Schouwstra R. P., Kinloch E. D. (2000). A short geological review of the bushveld complex. *Platinum Metals. Rev.*, 44:33-39.

Sotelo P., González R. G., Cabañas J. G., Solorza O. (2007). Mechanically milled Ru_xFe_y electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 2: 523-533.

Suryanarayana C. (1999). Non-Equilibrium processing of materials. Oxford Pergamon Press. 49.

Urgeghe Ch. (2006). Oxygen evolution and oxygen reduction in electrochemical energy conversion. Università degli Studi de Ferrara.

Wang Y. X., Balbuena P. B. (2005). Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: Ab-initio-derived thermodynamic guidelines. *Phys. Chem*., B109:18902-18906.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Pectina de tejocote como inhibidor de la corrosión del acero API 5LX52 en medio ácido

Manríquez Ramírez María Elena[2*], Corrales Luna Mónica[1], Ezeta Mejía Araceli[1], Romero Hernández Adrián[1], Cabrera Sierra Román[3], Arce Estrada Elsa Miriam[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE. Depto. Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM Ed. 7, CDMX, C. P. 07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE. Laboratorio de Investigación de Físico-Química. Edif. Z5, 2do piso. CDMX, C. P. 07738, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE. Depto. Ingeniería Química Industrial, Edif. 7, CDMX, C.P. 07738, México.

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

Recibido:
12/junio/2017

Aceptado:
1/agosto/2017

Palabras clave
Pectina, inhibidor, acero

Keywords
Pectin, inhibitor, steel

RESUMEN

La corrosión de metales y aleaciones en diferentes ambientes agresivos es comúnmente controlada mediante la adición de inhibidores de corrosión. En el presente trabajo se muestra un estudio sobre la extracción de la pectina de tejocote identificada a partir de la técnica FTIR y su aplicación como un inhibidor de la corrosión del acero API 5L X52 en medio ácido. Mediante las técnicas de Polarización Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se estableció que la eficiencia de inhibición de la corrosión del acero se incrementa con el incremento en la concentración de la pectina, alcanzándose eficiencias de hasta un 80%.

ABSTRACT

Metals and alloys corrosion in different aggressive environments is commonly controlled by the addition of corrosion inhibitors. The present work shows Tejocote pectin extraction study, identified by FTIR and its applications as corrosion inhibitor of API 5L X52 steel in acidic medium. Through the techniques of Linear Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy, it was established that the corrosion inhibition efficiency of the steel increases with the raise in pectin concentration, achieving efficiencies of up to 80%.

Introducción

El desarrollo y uso de inhibidores de corrosión (IC) basados en compuestos orgánicos heterocíclicos ha presentado un incremento en los últimos años, en diversos campos tales como el automotriz, construcción, químico, alimentos, agua, energía, vehículos marinos y petróleo, entre otros. Diversos estudios han demostrado que la eficiencia de los inhibidores de corrosión orgánicos se debe a que estos compuestos poseen grupos funcionales polares conteniendo nitrógeno, azufre, fósforo u oxígeno en su molécula o compuestos heterocíclicos y electrones-π que le brindan a estos compuestos capacidad de adsorción sobre la superficie metálica y formar una capa protectora que inhibe el proceso de corrosión. La eficiencia de este tipo de inhibidores de corrosión depende también de la naturaleza y del estado de la superficie metálica (Raja *et al.*, 2008).

La estabilidad de la película del IC depende de las propiedades fisicoquímicas de la molécula relacionadas con sus grupos funcionales, aromaticidad, posibles efectos estéricos, densidad electrónica de los átomos donadores, tipo de medio en donde se presenta la corrosión y la naturaleza de la interacción entre el inhibidor y la superficie metálica (Chandler *et al.,* 2002).

Existen antioxidantes naturales los cuales pueden ser utilizados como inhibidores de corrosión, los cuales pueden ser sintetizados o extraídos de frutos, semillas y diversas plantas (Praveen *et al., 2009*; Vrsalovic, 2009).

En los últimos años los productos bionaturales han cobrado importancia debido a sus innumerables beneficios para la salud. Uno de estos productos es la pectina, que es un biopolímero constituido principalmente por ácido galacturónico, y que debido a sus propiedades gelificantes y de adsorción se emplea en la industria de los alimentos, cosmética y farmacéutica. Es por esas propiedades que la pectina se ha utilizado también como inhibidor de corrosión con buenos resultados.

Extractos de frutas y plantas conteniendo pectinas entre otros compuestos han sido evaluados como IC. Cítricos como la naranja y el limón, mango, fruta de la pasión, jitomate son una fuente abundante de pectina y existen diferentes estudios relacionados sobre su uso como IC. En México, se cuenta con una elevada producción de tejocote, el cual es también una fuente importante de pectina, por lo que existe la posibilidad de utilizar los residuos industriales de este fruto como un IC. En este trabajo se estudió el efecto y el desempeño de la pectina extraída a partir del tejocote como IC del acero API 5LX52 en una solución de 0.5M HCl, utilizado las técnicas electroquímicas de Polarización lineal (PL) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). La caracterización de la pectina extraída se llevó a cabo mediante la técnica de Espectroscopia FT-IR.

Metodología

Extracción y caracterización de la pectina

Para la extracción de la pectina a partir de la cáscara del tejocote, se le adicionó HCl al 37%, hasta obtener un pH de 3 y se mantuvo a una temperatura de 70 °C. Posteriormente se llevó a cabo la precipitación de la pectina mediante la adición de alcohol etílico, y finalmente el extracto se secó en un horno a 40 °C. Para la determinación de los grupos funcionales se utilizó un equipo espectroscopia infrarroja Perkin Elmer (FTIR) acoplado a un accesorio de transmitancia reflectada, ATR.

Preparación de soluciones

El medio de agresivo utilizado en este estudio fue una solución de 0.5 M HCl al cual se le adicionaron 200, 500, 750 y 1000 ppm de la pectina de tejocote.

Preparación de testigos metálicos del acero API 5LX52

El acero empleado en el estudio fue acero al carbón API 5LX52, cuya composición es: 0.24%C, 0.05%Si, 0.01%Cu, 0.021%Ni, 0.018%P, 0.014%S, 0.092%V, 0.001%Mo 0.001 y el remanente corresponde al hierro.

Caracterización electroquímica

Para las pruebas electroquímicas se maquilaron probetas cilíndricas del acero API 5L X52, las cuales se montaron en resina epóxica de manera tal de tener un área expuesta de 0.1963 cm^2. La superficie expuesta del acero (electrodo de trabajo, ET) fue desbastada con papel de carburo de silicio grados 240, 400 y 600. Al final del desbaste, el electrodo fue lavado con agua desionizada y etanol de acuerdo a las normas ASTM G 01-03, 2003 y ASTM G 31-72, 2004.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de vidrio con tres electrodos: el electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS, E^o = 0.2415 V) acoplado a un capilar de Luggin para minimizar la caída óhmica, el contraelectrodo de grafito y el acero como electrodo de trabajo (ET). Todos los potenciales están referidos al electrodo ECS. Los estudios se realizaron a temperatura ambiente. Se empleó un potenciostato/galvanostato Autolab Modelo PGSTAT302N, acoplado

a una PC para el control y adquisición de datos y el software utilizado fue el NOVA 1.11. En las pruebas de polarización lineal se llevó a cabo un barrido de potencial entre -250 y +250 mV con respecto al potencial a circuito abierto (OCP) a una velocidad de barrido de v=0.0016 mVs^{-1}. Los espectros de impedancia electroquímica se obtuvieron aplicando una perturbación de ±10 mV de amplitud en un barrido de frecuencias de 100 mHz a 0.01 Hz. Para el análisis de los resultados se utilizó el software FRA (Frequency Response Analyzer System).

Resultados y discusión

FT-IR de la pectina del tejocote

En la Figura 1 se muestra el espectro FT-IR de la pectina extraída de tejocote, observándose dos señales anchas a 3143.40 y 3377.16 cm^{-1} debidas a las vibraciones de tensión del O-H, indicando que existen estos grupos en la estructura de la pectina. La banda de 2930 cm^{-1} corresponde a la tensión del C-H de los grupos CH_2 y CH_3. Las bandas de particular importancia para la determinación del grado de esterificación son aquellas que aparecen alrededor de 1630 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} que corresponden a los grupos carboxilos libres y esterificados, y permiten la identificación de pectinas de alto y bajo metoxilo. Las bandas con un alargamiento pronunciado entre 1626.15—1646.99 cm^{-1} corresponden a la banda de vibración de tensión simétrica del grupo C-O-O. La presencia de ambas bandas confirma el alto grado de esterificación y la presencia de pectina de alto metoxilo. Las señales muy pequeñas a 1370.51—1441.11 cm^{-1} y 1365.84—1443.29 cm^{-1}, corresponden a la banda de vibración de tensión del C—O—H. A 1327.93 y 1365.84 cm^{-1}, existe una banda de vibración de tensión del C-O. Las señales a 1235.03 y 1238.43 cm^{-1} corresponden a la banda de vibración de tensión asimétrica del C—O—C, indicando la abundancia de los grupos metoxilos (—O—CH_3). Las señales fuertes a 1021.18 cm^{-1} y 1037.52 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión del grupo simétrico C—O—C que confirma también el alto grado de esterificación y la presencia de pectina de alto metoxilo. (S.A. Umoren et al., 2015)

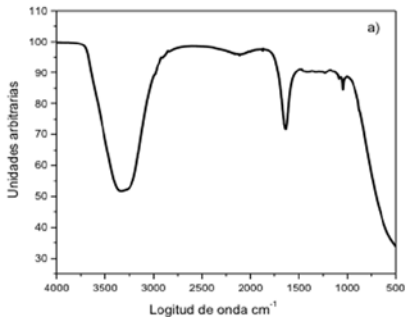


Figura 1. FTIR de la pectina de tejocote.

Mediciones de polarización lineal

Se obtuvieron las curvas de polarización de Tafel en ausencia y presencia del inhibidor derivado de la cáscara de tejocote para el acero API 5L X52 en 0.5M HCl. En la Figura 2 se muestran los gráficos *j-E* correspondientes obtenidos a 25 ˚C y una v=0.0016 mVs^{-1}. Los parámetros de corrosión tales como el potencial de corrosión (E_{corr}) y las pendientes anódica y catódica (β_a y β_c) fueron obtenidos por extrapolación de las pendientes de Tafel y sus valores se muestran en la Tabla 1. Del análisis de la Figura 2 y de la Tabla 1 es evidente que las corrientes de las ramas anódica y catódica en presencia del IC, son menores que en ausencia del inhibidor denotando una inhibición de ambas reacciones (oxidación y reducción). Por otro lado, los valores del E_{corr} en presencial del inhibidor se desplazan en dirección positiva, sin embargo, el desplazamiento es menor a 85 mV, indicando que la pectina se comporta como un inhibidor de tipo mixto, es decir que reduce la velocidad tanto de la reacción de oxidación del metal como de la reacción de reducción de los protones (Amin et al., 2009; Zaky *et al*., 2008).

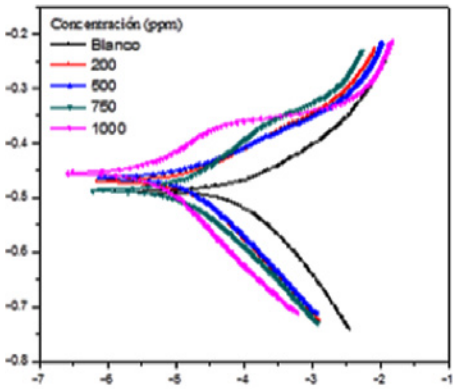


Figura 2. Curvas Tafel del acero API 5L X52 en una solución de 0.5M HCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de pectina a 25°C.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos calculados a partir de la técnica de polarización potenciodinámica.

Concentración (ppm)	β_a (mV/ dec^{-1})	β_c (mV/ dec^{-1})	E_{corr} (mV)
Blanco	133	72	492.8
200	129	69	467.0
500	117	57	461.7
750	-	98	449.5
1000	-	61	459.2

Estudios por Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para obtener un análisis más específico de los procesos que se llevan a cabo en la interface metal/solución y del proceso de inhibición de la corrosión del acero se procedió a obtener y modelar los espectros de impedancia obtenidos. La Figura 3 muestra los diagramas de Nyquist en ausencia y presencia de la pectina a 25 °C. En todos los casos se observa una respuesta similar: semicírculos deprimidos, causados por la inhomogeneidad de la superficie metálica debido a la rugosidad de la superficie y/o a efectos interfaciales (Umoren *et al*, 2016**)**. Esta respuesta indica que el proceso de la disolución del acero, está controlada por un solo proceso de transferencia de carga, el cual no se modifica por la presencia del IC (Amin *et al*, 2009**)**. Por otra parte, se observa que el diámetro del semicírculo tiende a incrementarse con el incremento en la concentración del IC, indicando un incremento en la resistencia a la transferencia de carga debido a la adsorción del IC sobre la superficie metálica (Zaky *et al.*, 2008). Este incremento en el módulo de impedancia del sistema a medida que la concentración del IC se incrementa, sugiere la formación de una película protectora sobre la superficie del acero y consecuentemente, la reducción en la velocidad de corrosión.

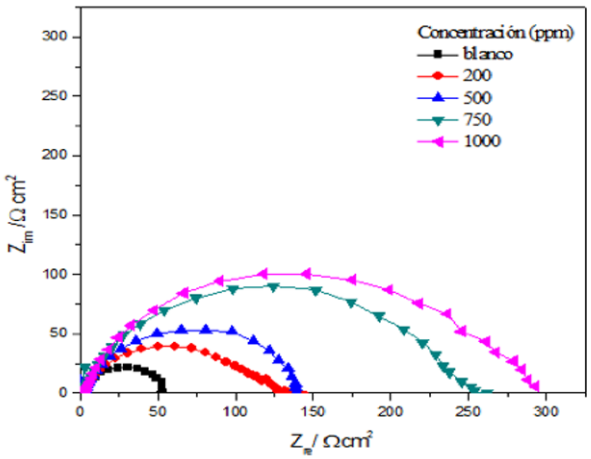


Figura 3. Diagramas Nyquist para el sistema API 5LX52 en 0.5M HCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de pectina.

Los espectros de impedancia fueron ajustados mediante el software NOVA 1.11 con el circuito equivalente $R_s(R_{tc}CPE)$, mostrado en la Figura 4, donde R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y *CPE* es el elemento de fase constante. Este elemento es definido como:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(iw)^{-n} \qquad (1)$$

donde Q es el coeficiente de proporcionalidad o admitancia, w es la frecuencia angular en rads^{-1}, i es la unidad imaginaria $i^2 = -1$, y n es el exponente del CPE, el cual da idea de la heterogeneidad o rugosidad de la superficie. Dependiendo del valor de n, el *CPE* puede representar la resistencia ($n = 0$, $Y_o = R$), la capacitancia ($n = 1$, $Y_o = C$), la inductancia ($n = -1$, $Y_o = L$) o la impedancia de Warburg ($n = 0.5$, $Y_o = W$) (Branzoi *et al*, 2002).

Tabla 2. Parámetros electroquímicos calculados a partir de la técnica EIS para el sistema API 5LX52 en 0.5M HCl en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de pectina.

Concentración (ppm)	R_s	C_{dl}	n_1	R_{ct}	*EI (%)*
Blanco	1.96	276	0.78	54.2	-
200	2.73	198	0.78	114.3	52.5
500	2.33	207	0.80	144.2	62.4
750	3.22	283	0.83	254.3	78.6
1000	1.49	290	0.85	273.4	80.1

Los parámetros cinéticos obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia se muestran en la Tabla 2. Para determinar el valor de la capacitancia asociada al semicírculo se consideró el parámetro de la admitancia (Q) debida al con la capacitancia interfacial. Para el cálculo se consideró la ecuación, que establece la relación entre dichos parámetros, así como la eficiencia calculada a partir de la resistencia a la trasferencia de carga:

$$C_{dl} = (Y_0 2\pi f_{max})^{n-1} \qquad (2)$$

El espesor de la capa protectora, d, que está relacionada con la C_{dc}, se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C_{dc} = \varepsilon\varepsilon_0/d \qquad (3)$$

Donde ε es la constante diélectrica de la capa protectora y ε_0 es la permitividad del espacio libre.

La eficiencia de inhibición se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$EI_{EIS}(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} * 100 \qquad (4)$$

donde R_{tc} y R_{tc}^0 es la resistencia de transferencia de carga en presencia y ausencia de inhibidor, respectivamente.

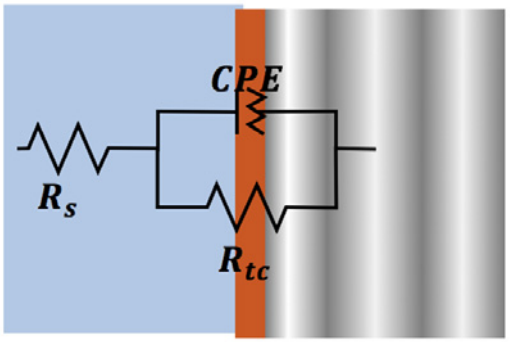


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente (CQ).

Se observa que a medida que se incrementa la concentración del IC los valores de se incrementan. Los valores de que indican el estado de la superficie, caracterizado por diferentes fenómenos como la heterogeneidad de la superficie resultante de la rugosidad de la misma, la distribución de los sitios activos, la disolución del metal, la presencia de impurezas, la adsorción del inhibidor o la formación de una capa porosa, varía entre 0.78-0.85. El valor menor corresponde a la solución de 0.5M HCl en ausencia del IC, indicando que se tiene una superficie no homogénea resultante de un ataque uniforme, mientras que, en presencia del IC, el valor del parámetro *n* se incrementa, lo que significa, que la heterogeneidad de la superficie disminuye, resultado de la adsorción del IC en la superficie. Los valores de la aumentan con el aumento de la concentración; debido a la sustitución de moléculas de agua por moléculas del IC en la capa de Helmholtz y un cambio en la constante dieléctrica (Boukamp 1989**)**. De este análisis puede deducirse que las moléculas de IC sustituyen a las moléculas de agua para formar una capa de IC protectora sobre la superficie del metal.

Conclusiones

El estudio de la extracción y aplicación como IC de la pectina de tejocote muestra la posibilidad de utilizar la cáscara de tejocote como una fuente económica de pectina, permitiendo a la vez resolver de manera adecuada el manejo de estos residuos. La técnica de FTIR mostró que fue posible la extracción de la pectina del tejocote con un alto grado de esterificación y metoxilo. Las técnicas electroquímicas de polarización lineal e impedancia electroquímica revelaron que la adición de la pectina de tejocote inhibe el proceso de corrosión del acero API 5LX52 en HCl, incrementando su eficiencia con el incremento en su concentración. La mayor eficiencia de la pectina se obtuvo en presencia de 1000 ppm. El potencial de corrosión no se desplazó más de ± 85 mV por lo que a la pectina se le clasifica como un inhibidor de tipo mixto.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero proporcionado por la SIP-IPN y las becas SNI, BEIFI y CONACYT.

Referencias

Amin M. A., Khaled K. F., Fadl S. A. (2009). Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions: Experimental and theoretical studies, *Corrosion Science*, 51: 882-94.

Amin M. A., Abd El-Rehim S. S., El-Sherbini E. E., Hazzazi O., Abbas M. (2009). Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I. Weight loss, polarization, and impedance EFM and EDX studies. *Corrosion. Science*, 51:658-667.

Branzoi V, Golgovici F., Branzoi F. (2002). Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors*. Materials Chemistry and Physics.* 78:122-131.

Boukamp B. (1989). Equivalent circuits (EQUIV.PAS), 3.97:80-87.

Chandler C., Kharshan M., Furman A. (2002). Sugar beets against corrosion. *Corrosion Reviews*, 20: 379–390.

Praveen B. M., Venkatesha T. V. (2009). Metol as Corrosion Inhibitor for Steel. Int. *J. Electrochem. Sci*., 4**:** 267–275.

Raja P. B., Sethuraman M. G., (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review, *Materials Letters*, 62: 113–116.

Tüken T., Dmir T., Kicir N., Sigircik G., Erbil M. (2012). Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide aganist steel corrosion, *Corrosion Science,* 59:110-118.

Umoren S. A., Obot I.B., Madhankumar A., Gasem Z. M. (2015). Performance evaluation of pectin as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches, *Carbohydrate Polymers*, 124: 280-291.

Umoren S.A., Madhankumar A. (2016). Effect of addition of CeO_2 nanoparticules to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl medium. *Journal of mecular liquids.* 224: 72-82.

Vrsalovic L., Kliškic M. Gudic S. (2009). Aplication of Phenolic Acids in the Corrosion Protection of Al-0.8Mg Alloy in Chloride Solution. Int. *J. Electrochem. Sci*., 4:1568 – 1582.

Zaky N. A., Negm F. M. (2008). Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4 N HCl, *Collois Surface* A, 322: 97-102.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Análisis del Electropulido de probetas de acero SAE 1020

José Tapia Luisa*, Álvarez Feregrino Ruth

Centro de Estudios Científicos y Tecnológicos Miguel Bernard del Instituto Politécnico Nacional Av. Nueva Casa de la Moneda 133, Lomas de Sotelo, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11200, México.

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

Recibido:
12/junio/2017

Aceptado:
26/agosto/2017

Palabras clave
Electropulido, acero, tratamiento

Keywords
Electropolishing, Steel, treatment

RESUMEN

El electropulido es un tratamiento superficial mediante el cual el metal a ser pulido actúa como ánodo en una celda electrolítica, disolviéndose. Con el fin de producir una superficie verdaderamente lisa, con la aplicación de corriente, se forma una película polarizada en la superficie metálica bajo tratamiento, permitiendo a los iones metálicos difundir a través de dicho film. Se realizó un estudio de probetas de acero tipo SAE 1020 las cuales se sometidas bajo condiciones controladas de intensidad de corriente y temperatura, para obtener un abrillantamiento de la superficie, logrando así una superficie plana electroplulida, brillante, similar a la de un espejo para su posterior análisis metalográfico.

ABSTRACT

Electropolishing is a superficial treatment by which the metal to be polished acts as an anode in an electrolytic cell, dissolving. In order to produce a truly smooth surface, with the current application, a polarized film is formed on the metallic surface under treatment, allowing the metal ions to diffuse through the film. We carried out a study of steel specimens type SAE 1020 which are subjected under controlled conditions of current and temperature intensity, to obtain a polish of the surface, thus achieving a flat surface electroplulida, shiny, similar to that of a mirror for further analysis metallographic.

Introducción

Existe una gran variedad de tratamientos químicos para superficies, el electropulido es una técnica de acabado químico para superficies, mediante la cual el metal se disuelve electrolíticamente, ión por ión, de la superficie de un objeto metálico. El objetivo primario es minimizar la microrrugosidad, reduciendo de manera espectacular el riesgo de adhesión de suciedad o residuos, mejorando la limpieza de las superficies. El electropulido también se usa para eliminar rebabas, abrillantar y pasivar.

Con el fin de producir una superficie verdaderamente lisa, se someterán las probetas de acero con dos tipos de irregularidades macroscópicas que deben ser eliminadas, analizando el grado de electropulido final.

El proceso tiene como resultado una superficie limpia e intacta. Posibles efectos no deseados en el tratamiento mecánico de la superficie:

- Tensiones mecánica y térmica, inclusiones de partículas y superficies rugosas

- Efectos evitables o reversibles

La resistencia a la corrosión inherente en un tipo de acero inoxidable se aprovecha completamente. Por estos motivos, el electropulido se ha convertido en un tratamiento habitual para el acero inoxidable en las industrias en las que los requisitos de resistencia a la corrosión y limpieza son especialmente elevados. Las aplicaciones típicas se encuentran en la industria farmacéutica, bioquímica y alimentaria.

Dado que el electropulido no implica un impacto mecánico, térmico o químico, se pueden someter a elementos pequeños y mecánicamente frágiles como es el caso de las probetas a estudiar. El electropulido se puede aplicar a piezas de casi cualquier forma o tamaño.

El proceso se realiza con el interés de mostrar el desarrollo del proceso de electropulido que hasta ahora es desconocido por nuestra comunidad estudiantil y hacer el proceso demostrativo para que se logre el verdadero aprendizaje significativo.

Metodología

El electropulido elimina metal de una pieza mediante la aplicación de una corriente eléctrica con la pieza sumergida en un electrolito de una composición específica. El proceso es exactamente el inverso a la galvanización. En un proceso de galvanizado, los iones metálicos se depositan de la solución sobre la pieza. En un proceso de electropulido, la propia pieza se desgasta, añadiendo iones del metal a la solución.

Una instalación típica de electropulido es similar en apariencia a una línea de galvanización. Una fuente de alimentación, que transforma la corriente CA en CC y baja el voltaje a menores tensiones. Por lo general se usa un depósito fabricado de plástico o depósitos con recubrimiento de plomo para mantener el baño químico. Una serie de placas catódicas de plomo, cobre o acero inoxidable se sumergen en el baño, conectadas al polo negativo (-) de la fuente de alimentación. Las piezas a electropulir se fijan a una barra o rejilla hecha de titanio, cobre o bronce. La barra, a su vez, se conecta al polo positivo (+) de la fuente de alimentación. Fig.1

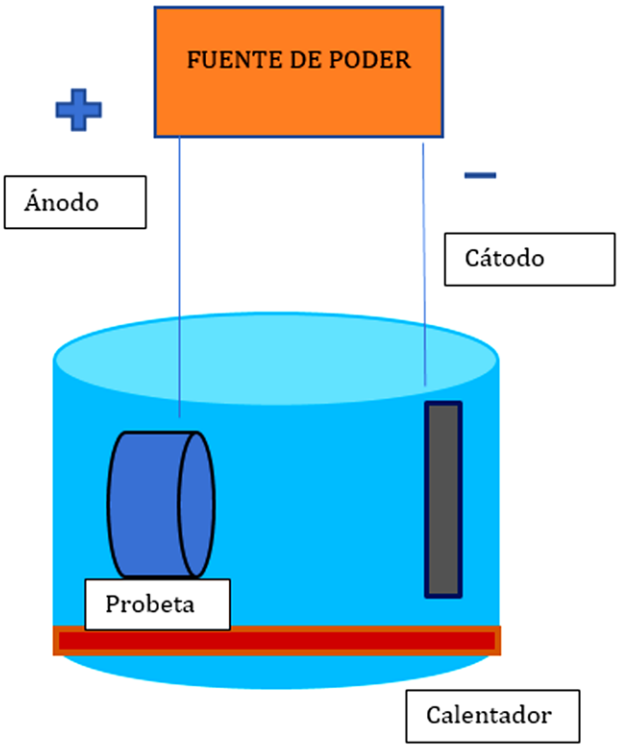


Figura 1. La pieza es el ánodo del proceso electroquímico, es sobre la cual se elimina material de la superficie.

La cantidad de metal eliminado en la pieza es proporcional a la corriente aplicada, a la eficiencia del electrolito y al tiempo de exposición. En el transcurso del proceso de electropulido, las virutas y otros salientes se convierten en áreas con una densidad de corriente muy alta y se corroen preferentemente. Los parámetros del proceso se fijan para controlar la cantidad de metal a eliminar, de forma que se mantengan las tolerancias dimensionales.

En la probeta de acero se logra la eliminación de los componentes indeseables en la superficie para lograr un acabado espejo.

El hecho de que el electropulido sea un proceso de no distorsión por lo general se pasa por alto. Las partes electropulidas no están sujetas a tensiones mecánicas o térmicas a causa del electropulido, ni están afectadas ni dañadas.

Proceso

El proceso de electropulido se realizó aplicando las tres operaciones siguientes:

Preparación del metal: eliminación de aceites, grasas, óxidos y otros contaminantes de la superficie que interfieren con la uniformidad del electropulido.

Se realizó sumergiendo la probeta de metal en una solución para desengrase a base de hidróxido de sodio al 10% durante 20 segundos.

Electropulido: para suavizar, abrillantar y/o eliminar las rebabas del metal.

Este proceso se realizó en un recipiente de vidrio que contenía un electrolito y se procedió a conectar el paso de corriente durante 5 minutos.

Tratamiento posterior: eliminación del electrolito residual y de los productos secundarios de la reacción de electropulido, con posterior secado para prevenir la aparición de manchas.

En este paso se procedió a retirar la probeta de acero del recipiente con la fuente apagada, separando así el electrolito residual.

Cada una de estas operaciones puede implicar la utilización de varios depósitos para lograr el acabado deseado. Para esto se utilizó otro recipiente de vidrio con agua para enjuagar y otro recipiente para guardar el electrolito residual.

Preparación del metal

La preparación del metal incluye dos pasos: limpieza o desengrasado alcalino con hidróxido de sodio, seguido de un decapado allí donde estén presentes los óxidos calientes (soldaduras).

La finalidad de la limpieza con productos alcalinos o disolventes es eliminar cualquier tipo de aceite, grasa, suciedad, huella dactilar o películas similares que se hubieran dejado sobre las piezas después de fabricarlas. Los contaminantes de la superficie presentes sobre cualquier pieza durante el electropulido pueden rebajar la calidad del acabado resultante, lo que es vital para aplicaciones críticas tales como productos médicos, farmacéuticos y semiconductores. Una vez que se hayan retirado las piezas del limpiador, se debe tener cuidado de evitar el contacto innecesario con las manos o con los equipos de proceso, dado que la higiene se debe considerar como uno de los principios básicos de todas las operaciones de acabado de metales. Una limpieza incorrecta o inadecuada es causa habitual de rechazo de piezas.

El depósito de enjuague tiene dos funciones fundamentales: eliminar los residuos químicos de la operación previa, mediante la disolución y actuar como barrera para evitar arrastrarlos al siguiente proceso.

El decapante elimina la ligera oxidación de otros procesos tales como el corte y elimina la película alcalina de las operaciones de limpieza.

Los principios de funcionamiento del enjuague del ácido de descacarillado son fundamentalmente los mismos que los del aclarado del limpiador alcalino. La diferencia principal es que, dado que las soluciones ácidas son por lo general mucho más fáciles de eliminar mediante un aclarado que los residuos alcalinos, se usan por lo general en menores cantidades y/o con tiempos de aclarado más cortos.

Electropulido

Durante el electropulido, el metal se disuelve desde el electrodo anódico, pasando a la solución para formar una sal soluble del metal. Todos los componentes del acero inoxidable –hierro, cromo y níquel – sufren esta reacción al mismo tiempo, obteniendo el suavizado controlado de la superficie. También tienen lugar diversas reacciones secundarias, generando productos secundarios que se han controlar para conseguir la mejor calidad posible de electropulido.

La solución de electropulido está formada por un volumen igual de mezcla de ácido sulfúrico al 96 % y de ácido ortofosfórico al 85 %. Las condiciones de funcionamiento son las siguientes:

Densidad de corriente: de 5 A/dm2 a 25 A/dm2
Temperatura: de 40 °C a 75 °C
Tiempo: de 2 min. a 20 min.
Cátodos: acero inoxidable, cobre, plomo

Ánodo: SAE 1020. Probeta de Acero de bajo carbono, blando, responde bien al trabajo en frío y al tratamiento térmico de cementación. Tiene un alto índice de soldabilidad, y por su alta tenacidad y baja resistencia mecánica es adecuado para elementos de maquinaria y usos convencionales de baja exigencia.

El tanque de lavado recoge la solución de electropulido de la operación previa. Los electrolitos de acero inoxidable por lo general requieren la neutralización con sosa cáustica (hidróxido de sodio o lechada de cal) y producen volúmenes de precipitados relativamente grandes. Las compañías especializadas en electropulido aseguran que se cumplen los estándares medioambientales, sanitarios y de seguridad.

En el aclarado, se debe tener en cuenta que las soluciones de electropulido son viscosas y no se mezclan fácilmente con agua. Se debe tener cuidado de evitar que la solución de electropulido se seque sobre las piezas, dado que el ácido residual podría causar manchas o marcas una vez almacenadas. Por esta razón, los aclarados calientes usados con fines de secado sólo se deberían emplear después de haber aclarado a fondo cualquier electrolito residual.

Tratamiento posterior

La finalidad de un tratamiento posterior de ácido nítrico al electropulido, es disolver la película de productos químicos secundarios que se forma cuando se producen las reacciones electroquímicas. Estos productos secundarios, que están compuestos principalmente por fosfatos y sulfatos de metales pesados, son difíciles de eliminar únicamente aclarando con agua. La eliminación a fondo es crucial para asegurar que la superficie siga siendo consistente, resistente a la corrosión e higiénica durante su almacenamiento y uso posteriores.

Los residuos de las soluciones de ácido nítrico se pueden eliminar con agua fría, dado que son más solubles en agua que los residuos alcalinos.

No debería haber trazas de sustancias químicas en los componentes cuando entran en el agua caliente, o el agua caliente se contaminaría progresivamente. La finalidad del aclarado con agua caliente también es elevar la temperatura del metal lo suficiente como para causar el secado instantáneo de las piezas antes de desmontarlas.

Algunos tipos de piezas no se secarán por completo después del aclarado con agua caliente. Podrían ser necesarios secadores centrífugos, cámaras de aire caliente y otros tipos de estaciones de secado para forzar la evaporación rápida de la humedad residual y para evitar que la pieza se manche.

El siguiente esquema muestra el diagrama de flujo:

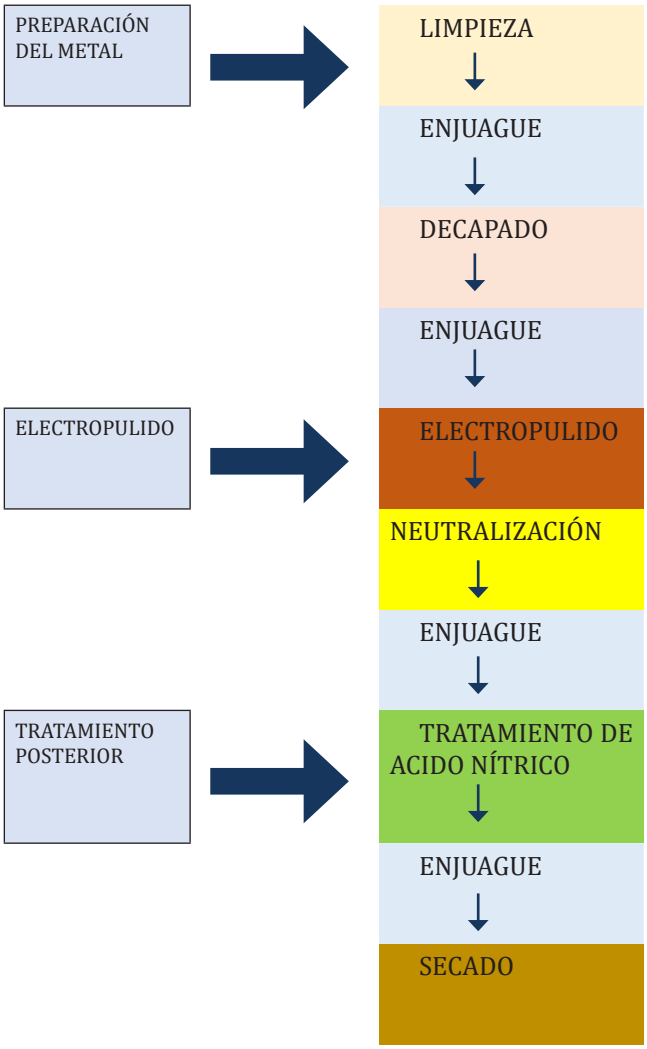


Figura 2. Proceso de electropulido típico.

Las principales desventajas que se presentan de este proceso son:

Se tienen que mantener medidas extremas de seguridad debido al manejo de ácidos, el uso de electricidad y cambios de temperatura que pueden ser peligrosos.

El pulido es demasiado fino, esto implica que nuestra área a pulir tiene que estar en perfectas condiciones, es decir no presentar ninguna impureza.

Resultados y discusión

Los resultados que alcanzamos se pueden reproducir con un alto grado de precisión, de forma que también se pueden tratar de forma segura los componentes con tolerancias estrictas.



Figura 3. La imagen muestra una vista de la misma superficie antes y después del electropulido.

Por ejemplo, una superficie abrillantada como el acabado súper-espejo podría parecer igual que una superficie electropulida a la vista de un ojo inexperto. Podrían producir las mismas lecturas del perfilómetro de acabado de superficies. Las fotos micrográficas de las dos superficies mostrarán, sin embargo, una diferencia sustancial. La superficie electropulida se verá sin marcas distintivas, mientras que en la superficie pulida serán visibles algunos arañazos microscópicos, así como abrasiones incrustadas y compuestos brillantes.

Cuando fuera necesario, el material base podría estar sujeto a operaciones de abrasión mecánica y abrillantado antes del electropulido, para obtener las características finales deseadas en la superficie.

Conclusiones

Con el tratamiento superficial de electropulido se logró producir una superficie verdaderamente lisa, con la aplicación de corriente en el cual el metal pulido actúa como ánodo en una celda electrolítica, disolviéndose.

Este proceso se diseñó utilizando dos electrodos y se realizó una conexión de la fuente de poder, se utilizó un recipiente de vidrio que fungía como depósito del ácido, la probeta de acero a pulir es colocada en el ánodo, se coloca la corriente y se procede a pasar por el electrodo que contiene el electrolito. Se logra obtener el pulido en la probeta que se consideró muy funcional por ser un pulido demasiado fino y es poco probable que mantenga su apariencia con el uso rudo que generalmente se le da al acero 1020. Se espera la implementación de este proceso en probetas para análisis en el laboratorio de metalografía donde no se pueda desbastar lo suficiente y solo se pueda limpiar mediante este sistema logrando eliminar la coloración y pasivar la superficie.

En el laboratorio de las unidades de aprendizaje de metalurgia seleccionamos el electropulido como acabado final para numerosos metales debido a la mejora de su superficie, sin contaminación, sin partículas y con propiedades antiadherentes o simplemente por motivos decorativos. Lo que perseguimos es un acabado agradable estéticamente, un electropulido de alta calidad que se logró evaluar, por lo general, con una inspección visual. Fue necesaria una evaluación microscópica de la superficie, sin embargo, cuando se requiere el más alto grado de acabado es necesario que el estado de la superficie se documente para una evaluación futura.

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional por las facilidades para la realización de este estudio.

Referencias

Aceros Bravo. (6 de junio de 2012). Aceros carbono. Obtenido de http://www.acerosbravo.cl/productos.php?idcat=2

Alenka Kosma B. (2010). Electropulido de acero inoxidable. EUROINOX, 2-8. Obtenido de http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Electropolishing_SP.pdf

Arminix de México. A. de C.V. (2 de FEBRERO de 2014). ELECTROPULIDO. Obtenido de http://www.arminox.mx/electropulido.php

ELECTROPULIDO. (19 de septiembre de 2014). Obtenido de Información tecnica para usuarios: http://www.inoxidable.com/electropulido.htm

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Ingeniería Química

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Simulación de una planta para la hidratación de etileno empleando el simulador ProMax 3.2

Espinoza Tapia Julio César[1-2]*, Colín Luna José Antonio[1], Hernández Pérez Isaías[2], González Reyes Leonardo[2], Barrera Calva Enrique[3], Sánchez Viveros José Manuel[4]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina Iztapalapa Ciudad de México, C. P. 09340, México.
[4]ESFM - IPN, Departamento de Física. Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: julioespinoza294@gmail.com

Recibido:
19/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
ProMax 3.2,
Simulación,
Etanol

Keywords
ProMax 3.2,
Simulation
Ethanol

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la simulación de las diversas etapas que conforman una planta de producción de etanol, de la cual se utilizó etileno como materia prima, empleando el simulador ProMax 3.2 (Bryan Research & Engineering, Inc.), en dicho proceso se considera una producción de 210 Kg / h. Para el desarrollo del proyecto se realizó el balance de materia y energía correspondiente para cada operación unitaria que en conjunto constituyen el proceso químico; además se determinaron las condiciones óptimas de operación de las corrientes pertinentes. Adicionalmente se determinó eficiencia de operación del reactor, también los rendimientos de los intercambiadores de calor y bombas, por último, se determinaron las dimensiones óptimas de las piezas de los componentes en cada operación unitaria; para concluir se determinó el valor promedio para construcción de la planta.

ABSTRACT

In this work, we performed the simulation of the various stages that make up an ethanol production plant, from which ethylene was used as raw material, using the ProMax 3.2 simulator (Bryan Research & Engineering, Inc.), in this process it's consider a 210 kg / h for production. For the development of the project, the material and energy balance for each unit operation that together constitute the chemical process was made; in addition, the optimum operating conditions of the relevant currents were determined. In addition, reactor operating efficiency, yields of heat exchangers and pumps were also determined; finally, the optimum dimensions of the component parts were determined in each unit operation; to conclude, the average value for the construction of the plant was determined.

Introducción

En nuestro país existen diversos compuestos que son de gran interés industrial y comercial, hoy en día el etanol es uno de estos productos, el cual se obtiene para uso industrial mediante la reacción de hidratación catalítica del etileno (con ácido sulfúrico como catalizador). El etileno suele provenir del etano (un componente del gas natural) o de nafta (derivado del petróleo), y después de la síntesis se obtiene una mezcla de etanol y agua que posteriormente hay que purificar. En México la presencia del etanol ha ido en aumento tanto la demanda como la producción de acuerdo con los datos oficiales, en la demanda gracias al aumento en la producción de bebidas alcohólicas además de ser un compuesto de gran interés tanto en la industria farmacéutica, la industria cosmética, perfumería, como combustible y cómo disolvente para sintetizar otros productos; en la parte de la producción se realiza en un 70% la producción.

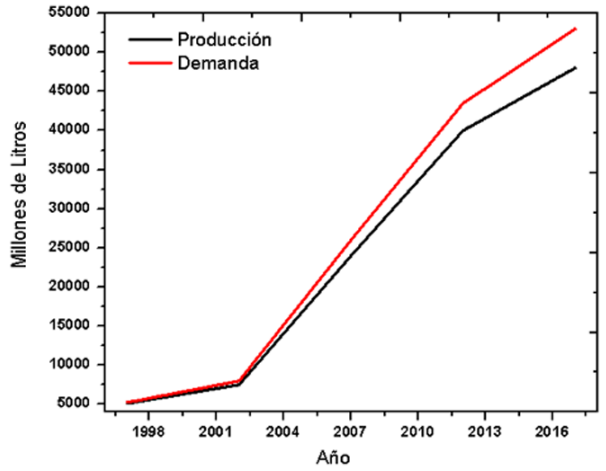


Figura 1. Demanda de etanol en México (Becerra, 2009).

Como se observa la tendencia nacional con respecto al comportamiento en la demanda vs la producción en la última década se tiene cada vez más una mayor demanda por lo cual el contar con una planta de producción de etanol es conveniente para cubrir la fracción no generada en el país (Becerra, 2009). También es importante el mencionar que gracias al uso de herramientas computacionales se han mejorado los diversos diseños de nuevos procesos de producción, además de abrir un amplio campo de oportunidades en la instauración de nuevas plantas a nivel internacional; se obtienen procesos que sean más económicos tanto en su diseño y en su operación, además de que estos se realicen en un menor tiempo (Jiménez, 2003).

El objetivo del presente trabajo fue el estudiar el comportamiento del proceso de fabricación de etanol a gran escala empleando las ecuaciones termodinámicas y de balance correspondientes utilizando un simulador comercial. Una de las diversas opciones en herramientas computacionales para el desarrollo de este tipo de proyectos, existe hoy en día un excelente paquete de simulación de procesos químicos llamado ProMax 3.2, que fue desarrollado y distribuido por la compañía Bryan Research & Engineering (BR&E) a finales de 2005, el cual trabaja con una diversa gama de compuestos químicos considerando un estándar en la industria para el diseño de tratamiento de gases de aminas y también para unidades de manejo de deshidratación de glicoles (Aspen, 2002).

Este simulador es útil para diseñar y optimizar las instalaciones de procesamiento de gas, refinado e instalaciones químicas de diversos procesos. Es un software utilizado en ambiente Windows y que requiere de una interface gráfica (operacional) basado en el manejo de Microsoft Office Visio, lo cual lo hace un software agradable y de fácil manejo para la simulación de diversas operaciones unitarias (BR&E, 2017).



Figura 2. Ventana de inicio del software ProMax 3.2.

Para comenzar la construcción del proceso ingenieril química, se determinó la materia prima y establecer la reacción(es) involucrada(s) durante el proceso; después se define la producción a obtener. En este proyecto se consideró cubrir una producción nominal anual cercana a las 1260 toneladas, lo que involucra contar con un proceso que trabaje de manera continua con un flujo promedio de 210 kg / h aproximadamente (Felder y Rousseac, 2004); se empleara una reacción empleando etileno (gas) y agua (liq) para obtener etanol (liq) utilizando ácido sulfúrico como catalizador empleando un reactor tipo CSTR (Reactor de Tanque Agitado en Continuo), el cual mantiene un flujo continuo tanto en la alimentación de reactivos como en la entrega de productos, en la Fig. 3 se observa el esquema de la reacción para la obtención de etanol a partir de etileno. El etileno o eteno es un

compuesto químico orgánico conformado por dos átomos de carbono enlazados mediante un doble enlace, es uno de los productos de mayor interés en la industria química debido a que se obtiene a gran escala en los procesos de refinación de crudo; es un gas incoloro de olor agradable y dulce que se emplea en diversas síntesis químicas, una de estas reacciones es la de hidratación (adicionarle agua) para generar etanol empleando ácido sulfúrico o ácido fosfórico como catalizador.

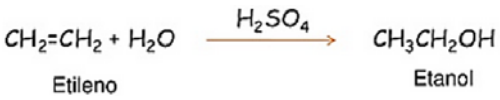


Figura 3. Reacción de obtención de etanol a partir de etileno.

La reacción de hidratación de etileno es un fenómeno reversible, la cual se controla mediante el equilibrio químico (ΔH = - 43.4 KJ/mol), proceso en el cual se obtiene una eficiencia del producto deseado dentro del 95–96%, y el resto es una mezcla de dietiléter acompañado de compuestos ligeros y agua residual (Logsdon, 2000); el catalizador empleado se encuentra soportado en material zeolítico o tierra de diatomeas, el cual puede sufrir de envenenamiento provocado por que el etileno alimentado ocasionalmente contiene trazas de acetaldehído (el cual es un producto indeseable dentro de este proceso). La cinética de reacción se considera gracias a un mecanismo de reacción dividido en cuatro etapas (Nelson and Courter, 1954) que son:

1.- La formación del complejo activado (Π) mediante la adición de un protón a la molécula de etileno.
2.- Se lleva a cabo la conversión del complejo activado (Π) a un carbocatión (etapa dominante en la reacción).
3.- Adición del carbocatión.
4.- Extracción del protón del etanol protonado.

La cinética de reacción está controlada por la segunda etapa del mecanismo de reacción, de la cual se requieren una energía de activación de 125 KJ/mol (Robinson, 1956), y la velocidad de reacción se expresa mediante la siguiente expresión:

$$V_{reac} = K_1 \left(\frac{P_e - P_a}{P_w K_f} \right)$$

En donde

K_1 : Constante Cinética de la reacción.
P_e : Presión parcial del etileno.
P_a : Presión parcial del etanol.
P_w : Presión parcial de vapor de agua.
K_f : Constante de equilibrio.

También la cantidad de etanol producido está limitada por las consideraciones de equilibrio, por lo cual es necesario el determinar la constante de equilibrio y la conversión de la reacción (Logsdon, 2000).

$$log\, K_f = \frac{2132}{T - 6.240} \quad ; \quad \Delta G_f = \frac{28.6}{T - 6.741}$$

En donde

f : Fugacidad.
K_f : Constante de equilibrio.
G_f : Energía libre de Gibbs en basa a fugacidad.
T : Temperatura.

Un factor que modifica el equilibrio químico en un proceso es el realizarlo con modificación de la presión en el mismo, por lo cual en la siguiente grafica se observa el comportamiento de la conversión al equilibrio en función de la temperatura y a distintas presiones (Statman and Martin, 1971).

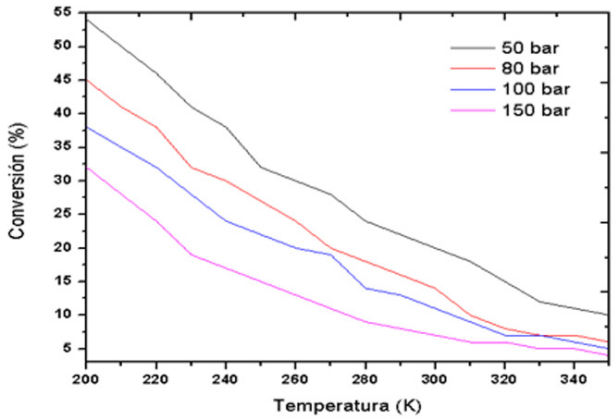


Figura 4. Porcentaje de conversión en equilibrio de la reacción en hidratación de etileno.

Por lo cual las principales variables en una planta de producción real en un proceso de hidratación de etileno operan en promedio a 265 K y 70 Bar; se mantiene un flujo de alimentación de etileno – agua de relación molar de 1.2 y una velocidad espacial de 1725 h^{-1}, recordando que la velocidad espacial por definición es el reciproco del tiempo espacial y representa el número de volúmenes de alimentación tratados en un reactor por unidad de tiempo (Turton et al., 2009).

Desarrollo

Una vez definido el proceso químico a tratar, es necesario el diseñar las diferentes etapas involucradas para el desarrollo del proceso, y en base a los reactivos

y catalizadores utilizados se requieren de un tanque reactor con una cubierta de cobre (como protección de un ataque acido), los intercambiadores y las tuberías expuestas que sean recubiertas o hechas de cobre, y el resto de los recipientes involucrados sean de acero inoxidable (Turton et al., 2009). A continuación, se enlistan las diferentes etapas de proceso involucradas:

Un tanque de almacenamiento de etileno (TK-101).

Un tanque de almacenamiento de agua (TK-201).

Dos compresores para el propiciar el transporte de un flujo constante (C-101, C-102).

Un reactor del tipo CSTR (R-101).

Un recipiente vertical para separación de componentes que no reaccionaron (V-101).

Un recipiente horizontal para la recolección del condensado (V-102).

Una torre de destilación para realizar la separación del producto (T-101).

Intercambiadores de calor (5) entre enfriadores y calentadores de corriente (HE-101, HE-102, HE-103, HE-104, HE-105).

Una bomba con motor para trasladar el fluido deseado (P-101).

A continuación, en la figura 5 se muestra el diagrama de flujo de los diversos procesos unitarios que constituyen la planta de hidratación de etileno considera para el presente proyecto.

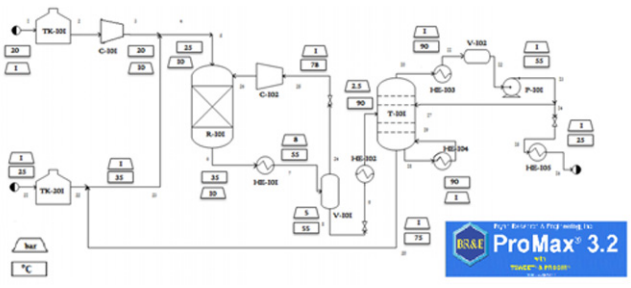


Figura 5. Diagrama de flujo de los procesos unitarios involucrados en una planta de hidratación de etileno.

Una vez definidas las etapas participantes del proceso es necesario establecer las corrientes involucradas, para posteriormente realizar los balances de masa y energía correspondientes, dichos resultados se vislumbran más adelante en la Tabla 1. También se especifican las condiciones de óptimas de operación para el proceso temperaturas entre 290 K – 360 K, y una manejar una presión entre 1 bar – 10 bar (González, 2016).

Resultados

Como se mencionó previamente se requiere de un reactor tipo CSTR; y como consecuencia de la formación de especies no deseadas y de la recirculación del proceso se tiene una conversión global del reactor está dado por la expresión siguiente:

$$\text{Conversión Global} = \frac{\textbf{Reactivo Consumido en el proceso}}{\textbf{Reactivo Alimentado al proceso}}$$

$$\text{Conversión Global} = \frac{\mathbf{4.70}}{\mathbf{4.95}}\ (100) = 95\%$$

Se sabe que la velocidad de reacción está condicionada por la segunda etapa del mecanismo de reacción; pero también dentro del diseño de la planta se emplea la metodología necesaria para el simulado ser cercano a la realidad de los diferentes equipos a las condiciones iniciales indicadas; por lo que para la selección de método termodinámico a emplear depende de las sustancias que se ven involucradas en el proceso, además de los intervalos de operación de presión y temperatura. Para este caso particular se recurrió al método termodinámico de UNIQUAC, modelo adecuado para tratar mezclas binarias (etanol – agua) además de ser una excelente opción para trabajar en el intervalo de reacción indicado previamente.

El simulador ProMax 3.2 dispone de una base datos para sustancias puras y mezclas multicomponentes, así como las herramientas matemáticas necesarias para aplicar el método termodinámico que se seleccionó, por lo que determina las propiedades necesarias para obtener los balances de materia y energía a las corrientes implicadas en el proceso. En la Tabla 1 siguiente se muestran dichos resultados.

Tabla 1. Balances de materia a las diversas corrientes involucradas en el proceso.

	Etanol Kg/min	Etileno Kg/min	Agua Kg/min	Flujo Kg/min	Presión bar	Temperatura K
1	0	4.95	0	4.95	1	290
2	0	4.95	0	4.95	1	290
3	0	4.95	0	4.95	10	290
4	0	4.95	24.75	29.70	10	295
5	0	4.95	24.75	29.70	10	295
6	4.70	0.25	19.80	24.75	10	305
7	4.70	0.25	19.80	24.75	8	325
8	4.375	0	19.80	24.175	5	325
9	4.375	0	19.80	24.175	2.5	360
10	4.375	0	0	4.375	1	360
11	4.375	0	0	4.375	1	330
12	4.375	0	0	4.375	1	325
13	4.375	0	0	4.375	1	325
14	3.50	0	0	3.50	1	325
15	3.50	0	0	3.50	1	325
16	3.50	0	0	3.50	1	295
17	0.875	0	0	0.875	1	325
18	0	0	0.675	0.675	1	360
19	0	0	0.675	0.675	1	345
20	0	0	3.15	3.15	1	345
21	0	0	21.60	21.60	1	295
22	0	0	21.60	21.60	1	295
23	0	0	24.75	24.75	1	305
24	0.575	0.25	0.575	1.40	1	348
25	0.575	0.25	0.575	1.40	1	348
26	0.575	0.25	0.575	1.40	5	348

Con los resultados obtenidos de la simulación con respecto a los balances correspondientes para las diversas corrientes que involucran el proceso, estos fueron empleados posteriormente para dimensionar y encontrar las especificaciones necesarias para los diversos equipos que componen el sistema (González, 2016).

Para el caso de una primera etapa en el proceso, los tanques TK-101 y TK-102, cada uno cuenta con una capacidad de 3000 BLS (Barril Estándar de Petróleo) equivalente a 42 gal., una altura de 7.2 m y un diámetro de 9 m (cada uno); adicionalmente el costo promedio por unidad es de $ 66500.00 (USD). También dentro de esta etapa se consideró al compresor C-101, el cual cuenta operara a un flujo molar de 0.00294 Kmol/s, se tomó en cuenta una eficiencia del 75 % y una entrega de potencia de 44.56 kW, por último, con un costo alrededor de los $ 77300.00 (USD). En la Figura 6 siguiente se muestra el diagrama de los equipos que conforman la primera etapa del proceso (considere que dentro del esquema los rectángulos proporcionan el dato de temperatura y el trapecio nos otorgan el dato de la presión).

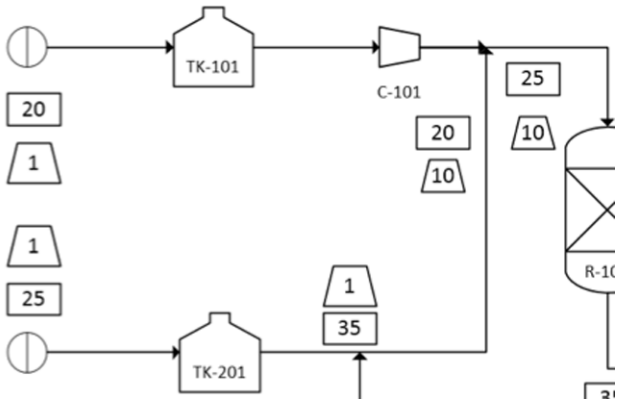


Figura 6. Primera etapa de la planta de hidratación de etileno (2 tanques y 1er compresor).

Posteriormente para una segunda etapa se encuentra el reactor CSTR (R-101), el tanque del reactor tiene una longitud de 9.6 m y un diámetro de 2.6 m, que mantiene una agitación de 500 a 1000 rpm, una cubierta interna de cobre, con un costo promedio de $ 275000.00 (USD). También en esta etapa se tiene otro compresor (C-102), el cual cuenta operara a un flujo molar de 0.00294 Kmol/s, se tomó en cuenta una eficiencia del 75% y una entrega de potencia de 44.56 kW, por último con un costo alrededor de los $ 77300.00 (USD). En la Figura 7 siguiente se observa el diagrama de la etapa descrita.

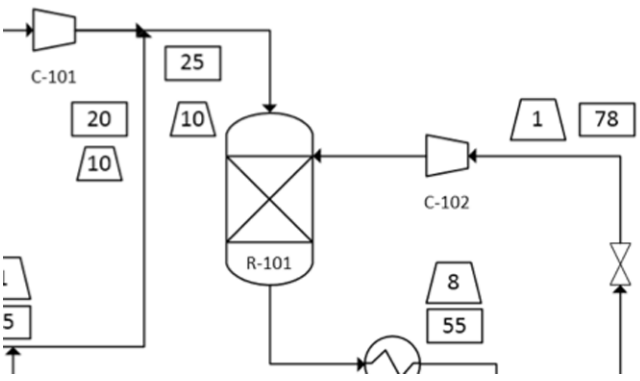


Figura 7. Segunda etapa de la planta de hidratación de etileno (reactor CSTR y 2do compresor).

Después en una tercera etapa se tiene un tanque vertical (V-101), el cual tiene una longitud de 3.2 m y un diámetro de 0.8 m y un costo de $ 8200.00 (USD). También esta etapa se tienen dos intercambiadores de calor (HE-101, HE-102) con un área interna de 13.9 m^2, una potencia de 194.5 kW, con una construcción interna de doble tubo con un costo promedio de $ 27500.00 (USD) por cada

uno. En la Figura 8 siguiente se observa el diagrama de esta etapa.

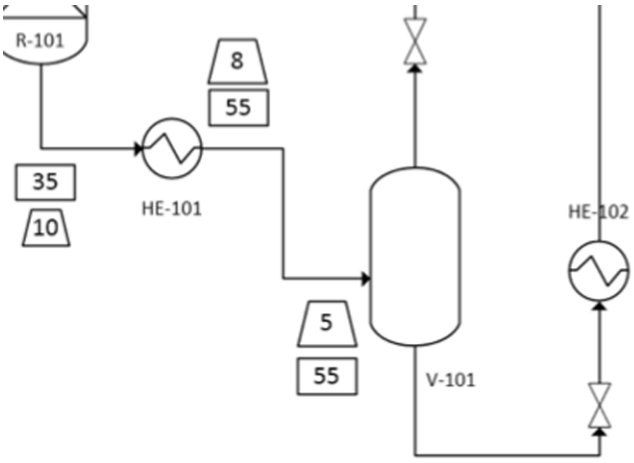


Figura 8. Tercera etapa de la planta de hidratación de etileno (tanque vertical y 2 intercambiadores de calor).

A continuación, en la cuarta etapa del proceso se tiene un tanque de destilado (T-101), con una longitud de 23.5 m y un diámetro de 2.2 m, con un número de platos N = 21 y un costo de $ 12500.00 (USD). También esta etapa se tiene un intercambiador de calor (HE-104) con un área interna de 13.9 m^2, una potencia de 194.5 kW, con una construcción interna de doble tubo con un costo promedio de $ 27500.00 (USD). En la figura 9 siguiente se observa el diagrama de esta etapa.

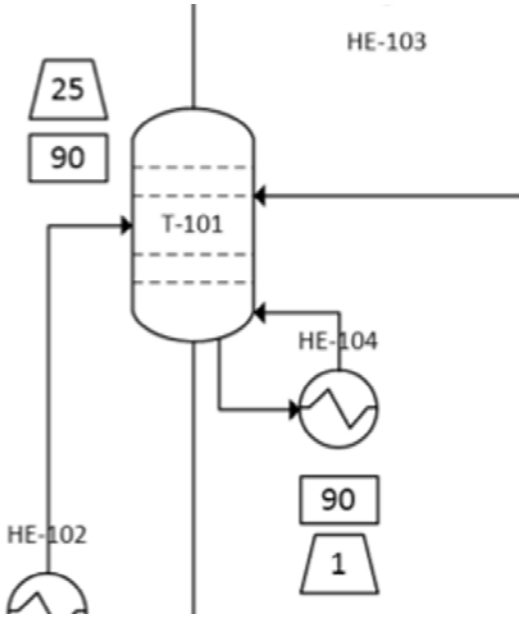


Figura 9. Cuarta etapa de la planta de hidratación de etileno (intercambiador y tanque de destilación).

Posteriormente en la quinta etapa del proceso se tiene un tanque horizontal (V-102), el cual tiene una longitud de 2.3 m y un diámetro de 0.9 m y un costo de $ 3400.00 (USD). También esta etapa se tiene un intercambiador de calor (HE-103) con un área interna de 13.9 m^2, una potencia de 194.5 kW, con una construcción interna de doble tubo con un costo promedio de $ 27500.00 (USD). Por ultimo esta etapa se tiene una bomba (P-101) con una potencia de 0.018 kW, una eficiencia del 75% con un costo de $ 3800.00 (USD) En la Figura 10 siguiente se observa el diagrama de la etapa descrita.

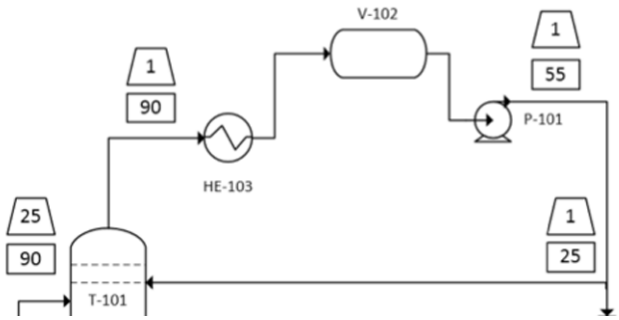


Figura 10. Quinta etapa de la planta de hidratación de etileno (intercambiador, recipiente horizontal y bomba).

Por último, en la sexta etapa del proceso se tiene un intercambiador de calor (HE-105) con un área interna de 13.9 m^2, una potencia de 194.5 kW, con una construcción interna de doble tubo con un costo promedio de $ 27500.00 (USD); En la Figura 11 siguiente se observa el diagrama de esta etapa.

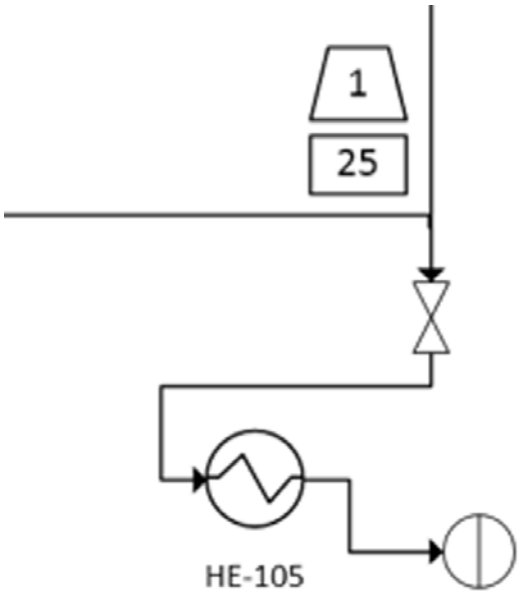


Figura 11. Sexta etapa de la planta de hidratación de etileno (intercambiador de calor).

Tomando en consideración los costos descritos anteriormente, el precio promedio en materia prima,

considerando gastos por diversas contingencias (cambio de divisas, conflictos con subcontratistas, diferencias laborales, entre otros); se determinó un costo aproximado de diseño de ingeniería para la planta descrita previamente $ 1,205,000.00 (USD), el cual considerando un promedio de cambio de ($ 18.50 MNX 2017) nos dice que el costo de la planta es cercano a los $ 22,300,000.00 (MNX), tomando en cuenta información a mediados del año 2017.

Los resultados mencionados anteriormente son una estimación en el costo de implementación, construcción y operación de la planta de hidratación de etileno; la cual consta de las operaciones unitarias descritas anteriormente y también que esté operando a las condiciones iniciales especificadas anteriormente al comienzo de este escrito.

Conclusiones

El contar con herramientas computacionales nos da una gran gama de posibilidades en el desarrollo y construcción de nuevos proyectos, además de que nos permite incrementar la eficiencia de los procesos industriales ya existentes.

Utilizando el simulador ProMax 3.2 se logró construcción un diagrama de flujo del proceso de hidratación de etileno, el cual arroja datos muy cercanos a la realidad tanto en el comportamiento de cada etapa, así como las consideraciones en las dimensiones óptimas de cada etapa y una aproximación al costo de implementación del mismo.

Esta herramienta computacional es de gran utilidad en la implementación de ingeniería de procesos, esto gracias a que cuenta con una amplia gama de herramientas matemáticas y bases de datos que permiten una mejor manipulación de cada requerimiento, por lo que es posible trabajar con diferentes modelos termodinámicos (según sea el caso).

Considerando la demanda de etanol que se desea cubrir el simulador fue de gran utilidad para la determinación de diferentes caudales en las corrientes participantes, así como la determinación de los balances correspondientes involucrados dentro del proceso; adicionalmente recurriendo a las herramientas presentes en el software es posible el estimar el costo por implementación del proceso.

Referencias

Aspen Tech Press Release (2002). Obtenido de http://www.aspentech.com/publication_files/pr1-30-02.htm

Becerra Pérez L. A., (2014). *"La Industria del Etanol en México".* ECONOMIAUNAM, Enero – Abril 2009, Vol. 6 No. 16. México pp. 82 – 98.

BR&E, Bryan Research & Engineering, Inc., 2017

https://www.bre.com/

Felder Richard M., Rousseac Ronald W., (2004). "*Principios Elementales de los Procesos Químicos*" Editorial Limusa Wiley 3ª Edición México D. F., 611 – 623.

González Brambila M. M., (2016). *"Introducción a la Ingeniería de Procesos"*. Editorial Limusa S. A. de C.V. México D. F., 63 – 118.

Jiménez Gutiérrez A., (2003). *"Diseño de procesos en Ingeniería Química"*. Editorial Reverte España.

Logsdon John E., (2000). *"Ethanol"*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. U. S. A. DOI: 10.1002/0471238961.0520080112150719.a01

Nelson, C. R. and Courter, M. L., (1954). *"Ethanol by hydration of ethylene"*. Chem Eng Prog 50, 526 – 532.

Robinson R. L., (1956). *To Imperial Chemical Industries, Ltd*. U.S. Patent 2: 769,847

Statman M. and Martin D. S., (1971). *to Eastman Kodak Co*. U.S. Patent 3,554,926

Turton R., Bailie R. C., Whiting W. B., Shaewititz J. A., (2009). *"Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes"*. 3rd Edition, Pretince Hall, U. S.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Mineralogía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estabilidad térmica y cambios estructurales de zeolitas naturales mexicanas

Sánchez Viveros José Manuel[1*], Zacahua Tlacuatl Gregorio[2], Hernández Pérez Isaías[3], Chávez Rivas Fernando[1]

[1]ESFM-IPN, Departamento de Física, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México
[2]ESIQIE-IPN, Laboratorio de Posgrado, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México
[3]UAM, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

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

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
Zeolita natural, tratamiento térmico, difracción de rayos X

Keywords
Natural zeolite, termal treatment, X-ray diffraction

RESUMEN

En este estudio se describe el análisis estructural de minerales de zeolitas naturales, que fueron tratadas térmicamente a temperaturas de 250, 350, 500, 700 y 950 °C, respectivamente. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X indican que los materiales zeolíticos sufren cambios estructurales importantes debido al proceso de calcinación aplicado. Las alteraciones que se encuentran son que las fases cristalinas se transforman en otras fases estables o metaestables, la estructura de la red colapsa gradualmente, se genera una amorfización completa del mineral, el volumen de la celda unitaria cambia y es afectado el tamaño de cristalita; esto se puede atribuir a procesos de hidratación/deshidratación de moléculas de agua y a la desaluminación de Al^{3+} del armazón tetraédrico.

ABSTRACT

In this work describes the structural analysis of natural zeolite minerals, which were heat-treated at temperatures of 250, 350, 500, 700 and 950 °C, respectively. Results obtained by using X-ray diffraction technique indicate that zeolitic materials experiment main structural changes due to the calcination process applied. The apparent alterations are that the crystalline phases are transformed into other stable or metastable phases, framework structure collapse bit by bit, a full amorphisation of mineral is produced, unit cell volume changes and crystallite size is affected, these variations can be attributed to hydration/dehydration process of water molecules and dealumination of Al^{3+} atoms of tetrahedral framework.

Introducción

Muchas investigaciones se han realizado, sobre el tratamiento de zeolitas naturales; donde se han empleado soluciones alcalinas (NaOH, KOH) y ácidas (HCl, H_3PO_4, H_3BO_3, HNO_3), así como procesos térmicos. Dichos tratamientos, modifican la estructura de los silicatos y, se liberan átomos de aluminio, el proceso es conocido como desaluminación; este procedimiento permite eliminar impurezas de las zeolitas (Jeong et. al., 2001; Panagiotopoulou et al., 2006; Lee et. al., 2000; Akkoca et al., 2013).

Los tratamientos químicos generalmente resultan en una pérdida significativa de la cristalinidad y de la actividad catalítica. Por lo tanto, es importante incrementar la porosidad, área superficial y, de esa manera, se asegura que la capacidad de adsorción de las zeolitas, no tenga pérdida de cristalinidad (Gevokyan et al., 2002). En estos últimos años, se han procesado térmicamente zeolitas de varios depósitos como: Turquía, Taiwán, Cuba, Grecia, Armenia y Georgia, pero sólo se han centrado, en caracterizar sus propiedades físico-químicas y, su aplicación se ha restringido en el área de la construcción, como un aditivo para los concretos (Arcoya et al., 1994).

La comprensión sobre el comportamiento de las zeolitas bajo condiciones de calentamiento, es de vital importancia, desde el punto de vista de sus propiedades catalíticas y adsorbentes; cuando se encuentran en el estado calcinado/deshidratado, se mejora el efecto de tamiz molecular (relativamente a altas temperaturas). La mayoría de las zeolitas pueden ser deshidratas en un cierto grado, sin sufrir una alteración importante en su estructura cristalina; y pueden ser rehidratadas posteriormente (adsorben agua de los alrededores en fase liquida o vapor). Cuando las zeolitas están completamente deshidratadas, sufren cambios estructurales irreversibles y el colapso en su red cristalina (Crucciani, 2006; Bish y Carey, 2001), dichas variaciones se deben, a que hay enlaces muy débiles, en ciertas direcciones de la estructura del armazón; y también, a los cationes que quedan atrapados en los canales y no pueden ser intercambiados.

En la actualidad, se está estudiando el comportamiento térmico de algunas zeolitas naturales (Bish y Carey, 2001). Alguno fenómenos que afectan la estructura de las zeolitas bajo calentamiento son: a) contracción del volumen de la celda unitaria, b) transformación de fases, hacia fases más o menos metaestables, c) rompimiento y formación de nuevos enlaces T-O-T, d) expansión térmica negativa, e) colapso estructural (no existen patrones de difracción de rayos X y f) ruptura estructural debido a procesos de recristalización o de amorfización (Smith, 1976).

Varios factores intrínsecos, tanto químicos como estructurales controlan el comportamiento térmico de las zeolitas, afectando en gran manera la temperatura de deshidratación y de colapso, como lo son: a) la relación molar Si/Al, b) el potencial iónico y tamaño de los cationes intercambiables, c) la coordinación de cationes puros después de la eliminación de moléculas de agua y d) la topología estructural. Además, es bien conocido que la temperatura, a la cual ocurre el proceso de colapso estructural, puede ser afectada por diversos factores extrínsecos.

En estudios recientes, se ha demostrado que, en muchos casos, la desaluminación de zeolitas naturales tiene ventajas significativas al ser usada en la catálisis. En general, debido a su estructura química y tamiz molecular, los catalizadores zeolíticos (a pesar de tener muchas impurezas), exhiben alta selectividad hacia una variedad de reacciones químicas, una satisfactoria estabilidad térmica, una mejor eficiencia que los catalizadores de óxidos metálicos (CuO, Fe_2O_3, NiO, Cr_2O_3), incrementando la resistencia a ser desactivado (tiempo de vida útil), comparado con los catalizadores tradicionales basados en metales nobles tales como: Ni, Pd, Pt, Ag, Rh, Ru, Cu (Fuentes y Díaz, 2003).

Al someter una zeolita a un proceso térmico, se produce la remoción de moléculas de agua, dejando así, grupos ácidos libres de humedad, en la superficie del sólido. La fuerza ácida y la naturaleza de ésta, (Lewis o Brönsted) son determinantes para llevar a cabo reacciones tipo oxido-reducción de moléculas químicas orgánicas (Wilkinson, 1981).

Las zeolitas del tipo Heulandita, tienen una relación molar Si/Al entre el rango de 3 a 5, lo cual define una solución sólida. La diferencia entre una heulandita [(Na, K) Ca_4 $(Al_9Si_{27}O_{72})24H_2O$] y una clinoptilolita o "heulandita con alto contenido de SiO_2" [(Na, K)$_6$($Al_6Si_{30}O_{72}$)$20H_2O$] es su estabilidad térmica; el grupo espacial al que pertenecen es monoclínico (C2/m) con los parámetros reticulares: a = 17.70 Å, b= 17.94 Å, c = 7.42, γ = 116°24' para la heulandita; a = 17.62 Å, b= 17.91 Å, c = 7.39, γ =116°24' para la clinoptilolita (Merkle y Slaughter, 1968; Elaiopoulos et. al., 2010).

La heulandita tiene una relación molar Si/Al < 4, mientras que la clinoptilolita tiene una relación Si/Al >4. Su estructura es caracterizada, por un sistema

bidimensional de 3 tipos de canales con tamaños de: 4.4 x 7.2 Å (Canal A), 4 x 5.5 Å (Canal B) y 4.1 x 4 Å (Canal C). Los canales A (anillos de 10 miembros) y B (anillos de 8 miembros) son paralelos entre sí y con el eje *z*, mientras que los canales C están a lo largo del eje *x*, e intersectan a los canales A y B (ver Figura 1a). En las zeolitas sin modificación alguna, estos canales son ocupados predominantemente por iones Na^+, K^+, Ca^{2+} y moléculas de H_2O (Boles, 1972; Armbruster y Gunter, 1991). El tamaño, número y distribución de los cationes afectan las propiedades de adsorción, la estabilidad de las cavidades, y el comportamiento térmico de estos minerales (Tsitsishvili et al., 1992; Collela, 1999; Ackley et al., 2003).

La mordenita también es una zeolita común (ver Figura 1b), que se encuentra principalmente en rocas ricas en SiO_2, es denotada por la formula química $[Na_3, K, Ca_2 (Al_8Si_{40}O_{96})28H_2O]$. Su relación molar Si/Al corresponde entre 4.5 y 5.5, pertenece al grupo espacial ortorrómbico (Cmcm), con los siguientes parámetros de la celda unitaria: a = 18.11 Å, b= 20.46 Å, c = 7.52 Å. Su estructura está caracterizada por un sistema de canales unidimensional, encerrados en anillos de 12 miembros (0.65 x 0.70 nm) con entrecruzamientos delimitados por anillos de 8 miembros (0.26 x 0.57 nm) (Collela, 1999; Gottardi, 1985).

a) b)

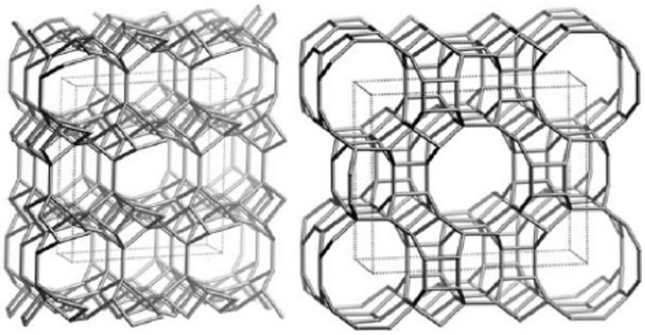


Figura 1. Estructura cristalina de la a) clinoptilolita y b) la mordenita, las líneas punteadas denotan la celda unitaria.

El objetivo de este trabajo es puntualizar en los cambios estructurales que sufre la zeolita natural, al ser sometida a molienda y calcinación; a través de difracción de rayos X. En un estudio anterior (Sánchez et al., 2016) se presentó la influencia del tratamiento térmico en las propiedades catalíticas de las zeolitas, las cuales no se mencionarán en este estudio.

Metodología

Molienda mecánica y tratamiento térmico

Las zeolitas naturales se extrajeron de un yacimiento, localizado en el poblado de Etla, en el estado de Oaxaca. Las muestras corresponden a tobas (rocas) de diferentes tamaños (Figura 2), las cuales se molieron con un molino de bolas de acero aleado de 8 pulgadas de diámetro. El tiempo de la molienda se fijó en 3 horas.

Los polvos obtenidos de las zeolitas fueron seleccionados en 5 lotes, con la misma cantidad de material, dichos lotes fueron tratados térmicamente a 250, 350, 500, 700 y 950°C de forma independiente.

El proceso de calcinación se dividió en 3 etapas: primeramente, las muestras fueron calentadas a una temperatura de 151 °C durante 1 hora, con el propósito de eliminar el agua superficial y mantener estable la estructura, en segundo lugar, se incrementó la temperatura, hasta el valor correspondiente para cada muestra durante 2 horas, finalmente se dejó enfriar a la temperatura ambiente (Zacahua, 2011). Cabe aclarar que la muestra de referencia no fue sometida a calcinación.

El equipo empleado para calcinar el conjunto de muestras, fue una mufla de la marca Thermolyne Sybron, modelo Programmable Asching Furnace Type 2000, con un rango de temperatura máximo de 100 hasta 1200 °C; se trabajó bajo el flujo de aire atmosférico.

Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de las zeolitas se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Rigaku modelo Miniflex 600, con un monocromador de grafito, usando radiación tipo CuKα (λ = 1.5406 Å), con un potencial eléctrico de 40 kV e intensidad de corriente de 15 mA; el tamaño de paso se fijó en 0.001° y la velocidad de barrido fue de 2°/min, en un intervalo de la posición angular de 5° a 40°.



Figura 2. Roca de zeolita natural extraída del yacimiento de Etla, Oaxaca.

Resultados y discusión

Molienda y tratamiento térmico

El mineral de zeolita, que se encuentra en forma de roca, extraído de un yacimiento natural de Etla, Oaxaca, tiene un color verde claro (verde pastel) debido a las impurezas de hidróxido de hierro; también se observan puntos pequeños de color negruzco (Figura 2) y cafés, que se encuentran extendidos a lo largo de la superficie de la roca, esto puede ser atribuido a la presencia de magnetita (Levien et al., 1980). Al aplicar molienda mecánica y tratamiento térmico a diferentes temperaturas, los polvos de la roca zeolítica, cambian de completamente de color, pasando del verde (zeolita a 25 °C, ver figura 3a) a un color amarillo crema (zeolita a 250 °C, figura 3b), para después transformarse a un anaranjado claro (zeolita a 500 °C, Fig. 3c), además el color de los puntos negruzcos de la magnetita desaparece (Figura 3). El color naranja claro permanece así, tanto para la zeolita calcinada a 700 °C como para la zeolita de 950 °C. Generalmente cuando una muestra de zeolita natural se somete a una temperatura mayor de 400 °C, el color verde se torna café (Figuras 3c y d) debido a la oxidación del hierro, que pasa de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Zacahua, 2011; Cruccciani, 2006).



Figura 3. Apariencia física de las muestras de: a) zeolita de referencia; zeolitas calcinadas: a b) 250°C, c) 500°C y d) 950 °C.

Difracción de Rayos X

El difractograma de la muestra no calcinada, se muestra en la figura 4. Las fases cristalinas zeolíticas corresponden a la clinoptilolita (025-1349) y a la mordenita (60-239), de acuerdo a las cartas de difracción de la ICDD (International Centre for Diffraction Data). El difractograma presenta además una fase no zeolítica que es relacionada al cuarzo–α (033-1161). Los picos de difracción no indexados pueden deberse a impurezas de feldespatos y a otras fases zeolíticas como la erionita y heulandita.

Aunque no hay picos relacionados de óxidos de hierro, se tienen pruebas experimentales que, constatan su presencia en la composición de las zeolitas (Sánchez, 2017), ya que en concentraciones muy bajas, no es posible detectarlos por Difracción de Rayos X, sin embargo por técnicas de espectroscopia esto si es posible.

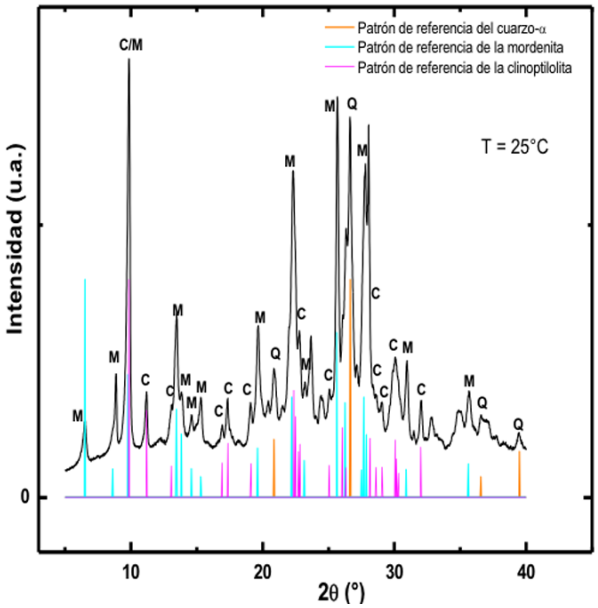


Figura 4. Difractograma de DRX de la zeolita sin calcinar, mostrando las cartas de difracción de la ICCD, las fases encontradas son: M = Mordenita, C = Clinoptilolita y Q = Cuarzo–α.

La zeolita natural contiene un componente amorfo muy acentuado, como se puede apreciar en el rango de 18° a 32° del difractograma (Figura 4), donde aparece un fondo o background grande, debido a que la muestra esta constituida de SiO_2 vítreo, el cual es un constituyente no cristalino, que no tiene un orden periódico de sus átomos, por lo que no puede difractar a los Rayos X.

Para indicar la influencia del tratamiento térmico sobre la estructura cristalina de las zeolitas, los patrones de Difracción de Rayos X de todas las muestras se muestran en la figura 5. Los seis diagramas se trazan con la misma escala de intensidad. Las muestras de zeolitas (de 25 a 950 °C) exhiben alta cristalinidad.

Se encuentran los picos característicos de reflexión atribuidos a la fase clinoptilolita en 2θ = 9.88°, 11.19°,

22.48° y 30.05° con sus familias de planos en (020), (200), (400) y (151), respectivamente (Perraki y Orfanoudaki, 2004). También está presente la fase mordenita con sus picos en 2θ = 6.51°, 8.61°, 9.77° y 25.63° con sus respectivos planos en (110), (020), (200) y (202). Los picos restantes del patrón implican la existencia de fases no zeolíticas tales como el cuarzo–α con sus dos picos principales en 2θ= 20.86° y 26.65° con sus planos en (100) y (101), respectivamente (Tsitsishvili, 1992).

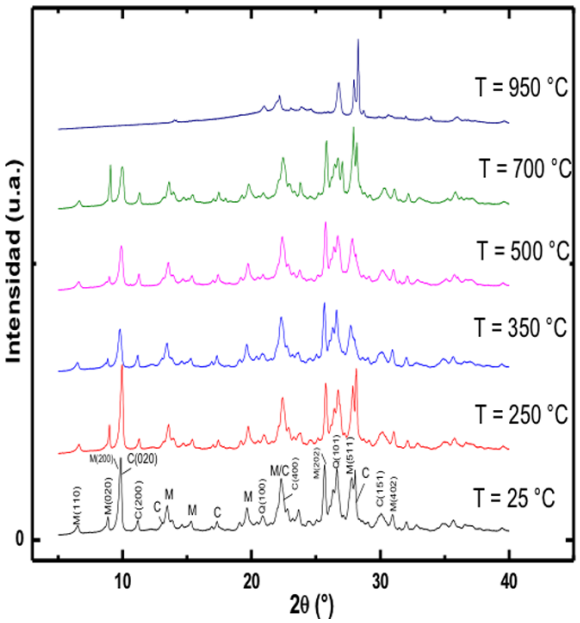


Figura 5. Patrones de DRX de la muestra sin tratamiento térmico y de las zeolitas calcinadas a 250, 350, 500, 700 y 950 °C, respectivamente. Los índices de Miller de los picos principales de las fases clinoptilolita, mordenita y cuarzo-α son indicados.

De acuerdo con el difractograma de la muestra referencia, se aprecia que la reflexión M(020) de la mordenita (teóricamente con d = 9.10 Å) se superpone a la reflexión de la clinoptilolita C(020). A la temperatura de 250 °C no hay efectos considerables en la intensidad de los picos, pero a la temperatura de 350 °C se comienzan a notar variaciones en la intensidad de los picos de la fase clinoptilolita, especialmente el pico C (200) en 9.88° disminuye a la mitad de su altura original (intensidad relativa), y también el pico C en 2θ = 28.15°; esto refleja que está ocurriendo una transformación hacia otra fase diferente.

El patrón de difracción de la zeolita a la temperatura de 500 °C (Figura. 5, línea de color magenta), es muy parecido al de 350 °C, se mantienen constantes las alturas de los picos principales, pero al hacer una magnificación para el patrón de 500 °C, se observan que hay desplazamientos en las posiciones de las reflexiones de la clinoptilolita y la mordenita hacia ángulos mayores, con respecto al patrón de 350 °C, esto se puede asociar a procesos de hidratación y/o hidratación de moléculas de agua que se encuentran dentro de la estructura, ocasionando que el volumen de la celda unitaria disminuye o incremente.

El patrón a 700 °C (Figura 5, línea de color verde), comienza a mostrar alteraciones notables, como por ejemplo, la intensidad de la reflexión M (020) incrementa considerablemente, lo que indica que se está dando una transformación hacia una fase metaestable, este efecto se visualiza también en la reflexión M(511), mientras que la reflexión Q(101) decrece ligeramente. Finalmente, el patrón a 950 °C (ver Fig. 5, línea de color morado) evidencia un completo colapso estructural, dado por la desaluminación de la red, ocasionando un aumento relevante de la componente amorfa, en este caso, solo se mantienen los dos picos asociados a la fase cuarzo–α, Q(100) y Q(101), además de algunos picos de la fase mordenita, como M (511), lo que hace suponer que esas fases son estables a esa temperatura, mientras que la fase clinoptilolita no (Mumpton, 1960).

En la tabla 1 se muestran los parámetros cristalinos de la zeolita de referencia, mostrando los picos de difracción de las tres fases cristalinas, sus respectivas distancias interplanares y posiciones angulares.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de las fases de la zeolita natural sin calcinar.

Fase cristalina	Reflexiones principales	2θ (°)	Distancia interplanar (Å)
Clinoptilolita	(020), (004), (440)	9.88, 22.48, 30.05	8.96, 3.96, 2.97
Mordenita	(110), (200), (202), (511)	6.51, 9.77, 25.63, 27.67,	13.59, 9.06, 3.48, 3.22
Cuarzo-α	(100), (101)	20.86, 26.65	4.26, 3.36

Los procesos térmicos aplicados a la muestra original, ocasionan varios cambios importantes, tales como: a) transformación de la fase clinoptilolita a otra fase distinta, b) colapso estructural, y c) aumento de la componente amorfa o reducción de la fase cristalina (Crucciani, 2006). Se tiene constancia, que las zeolitas del grupo clinoptilolita-heulandita, reaccionan diferentemente bajo el calentamiento, y el factor que lo determina, es su composición química (Alberti y Vezzalini, 1984; Bish y Carey, 2001).

El grosor de la línea de fondo, localizado de 5 a 45° del difractograma (especialmente en la zeolita a 950 °C),

es indicativo del proceso de amorfización de la zeolita debido al tratamiento térmico aplicado (Ivanova et.al., 2004). Las ligeras variaciones en las posiciones angulares de los picos, se relaciona con la remoción de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del mineral y dentro de la celda unitaria (Gottardi, 1985), como la zeolita es un material altamente no hidrofóbico, tiende a rehidratarse con moléculas de agua del medio ambiente, y esto también afecta que haya corrimientos en la posición de los picos de difracción.

Las alturas relativas de los picos predominantes en los patrones de difracción de las zeolitas modificadas pueden ser usadas, para estimar la pérdida de cristalinidad, pero solamente cuando los picos se encuentren libres de la interferencia de otras fases minerales. La determinación de la cristalinidad relativa para cada fase cristalina (clinoptilolita, mordenita y cuarzo-α), de las muestras de zeolitas, se realizó al seleccionar varios picos aislados de cada fase cristalina, los cuales fueron analizados con una función integral, para obtener el área bajo la curva, el procedimiento fue hecho en etapas.

El método consistió en analizar primeramente un pico y obtener su integral, luego fue analizado un segundo pico y así sucesivamente, hasta completar el número de picos elegidos por cada fase. Al momento de tener los valores de las integrales de todos los picos analizados, se procedió hacer la sumatoria total. Para la muestra no calcinada, la suma global de sus integrales fue correspondida con un valor arbitrario de 100%, el cual etiquetado como %cristalinidad relativa, este porcentaje, se usa como referencia para determinar el porcentaje de cristalinidad de las zeolitas calcinadas.

Los valores obtenidos de las otras muestras, en función de la integral bajo la curva, fueron comparadas con el valor de la muestra referencia, y al aplicar una regla de proporcionalidad (regla de 3 directa) se calculó la incógnita correspondiente a *%cristalinidad relativa* de las zeolitas calcinadas. En la Tabla 2, se muestra la variación de la cristalinidad relativa, de las fases cristalinas mayoritarias que constituyen a las zeolitas. De los valores de esta tabla, se nota que la fase clinoptilolita pierde más cristalinidad, al tener 75% como porcentaje relativo, es decir que hay una disminución del 25 %, mientras que la fase mordenita es afectada ligeramente, ya que solamente pierde un 13 % de cristalinidad. Por otro lado, la cristalinidad del α-cuarzo se reduce en un 16%, este hecho indica que las fases mordenita y α-cuarzo son estables a temperaturas altas.

En resumen, la fase clinoptilolita fue la más afectada por el tratamiento térmico, ya que, de acuerdo a lo reportado en la literatura, la clinoptilolita experimenta una transición de fase después de los 450 °C, mientras que la fase α-cuarzo es estable hasta 573 °C, cuando se convierte en β-cuarzo, y por encima de 867 °C se transforma lentamente en tridimita, la cual es otro mineral de sílice (Mumpton, 1960).

Tabla 2. Disminución del *% cristalinidad relativa* por efecto del tratamiento térmico aplicado a las zeolitas naturales.

Muestra	Clinoptilolita	Mordenita	α-Cuarzo
Zeolita de referencia	100	100	100
Zeolita a 250 °C	90.05	93.60	94.95
Zeolita a 350 °C	82.40	97.03	90.92
Zeolita a 500 °C	75.41	87.07	83.72

Para observar el efecto de la temperatura en la cristalinidad de las muestras de zeolita, se cuantificaron las componentes cristalina y amorfa. Para ello, se traza una línea base con el objetivo de substraer el fondo de los difractogramas con ambas componentes, cristalina y amorfa (1), de las seis muestras zeolíticas, dando lugar al difractograma de la componente cristalina (2). Integrando el área bajo las curvas del difractograma (1), (2) y fondo, se calcula que porcentaje de la curva 1 (total) representan las curvas 2 (cristalina) y fondo (amorfa), esto es, la comparación de las áreas sombreadas y achuradas, respectivamente. En la Fig. 6 se ejemplifica el procedimiento con la muestra referencia.

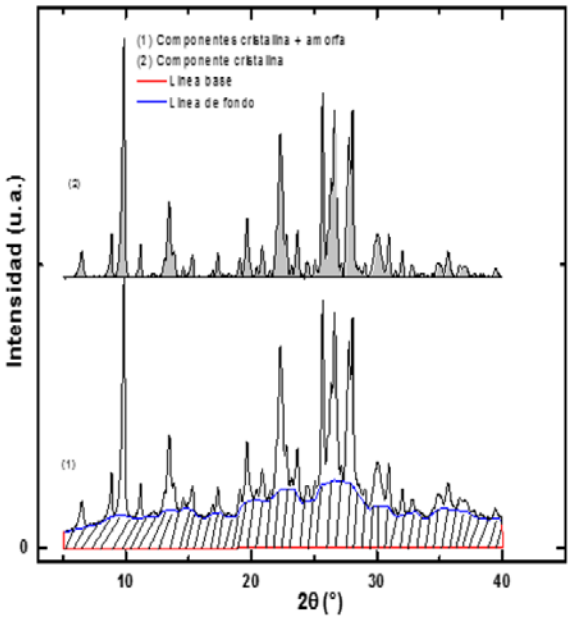


Figura 6. Método analítico para la obtención de la cristalinidad y amorficidad de las muestras zeolíticas.

En la Tabla 3 se muestra la variación de la componente amorfa y cristalina en función de la temperatura de calcinación, para el conjunto de muestras. La tabla correspondiente fue obtenida de los datos de la Fig. 6. Tal y como se espera, la zeolita calcinada a 950 °C tiende a amorfizarse más, hasta un 76%, esto es debido a la alta temperatura aplicada que ocasiona que los enlaces del tetraedro O-Al-O, comiencen a romperse y posteriormente el orden periódico de la red cristalina colapsa lentamente; provocando que haya una pérdida del arreglo atómico.

Tabla 3. Composición de la componente amorfa y cristalina del conjunto de muestras.

Muestra	% Amorficidad	% Cristalinidad
Zeolita de referencia	34.8	65.2
Zeolita a 250 °C	36.3	63.7
Zeolita a 350 °C	39.4	60.6
Zeolita a 500 °C	41.8	58.2
Zeolita a 700 °C	62.6	37.4
Zeolita a 950 °C	75.7	24.3

El cálculo del tamaño de cristalita fue aproximado, empleando el método de Debye-Scherrer (función analítica), se deja claro que no se tomaron en cuenta el factor estructural, ni la función instrumental. Se utilizó una geometría esférica, para todas las cristalitas presentes, por lo que en base a las consideraciones anteriores; la expresión utilizada fue la siguiente (Snyder, 1992).

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

La determinación del tamaño de cristalita, asociada a cada fase se presenta en la Tabla 4. Se observa el efecto que ejerce la temperatura en el cristal, el cual se evidencia, en el cambio constante del diámetro promedio de la cristalita, formalmente llamado dominio coherente de difracción.

Tabla 4. Determinación del tamaño promedio de cristalita, usando el método de Debye-Scherrer.

Muestra	Clinoptilolita D (nm)	Mordenita D (nm)	**α-**Quarzo D (nm)
Zeolita de referencia	48.37	42.61	45.14
Zeolita a 250 °C	47.37	43.78	45.15
Zeolita a 350 °C	46.93	42.83	44.56
Zeolita a 500 °C	46.05	42.55	43.48

De la Tabla 4 se observa que el tamaño de la cristalita disminuye con en aumento de la temperatura del tratamiento térmico, mostrando una mayor variación la fase clinoptilolita y α-cuarzo. El tamaño promedio de la cristalita de clinoptilolita es mayor con respecto a las otras dos fases presentes (Ec. 2) y la disminucion del tamaño cristalita de la clinoptilolita es debido al calentamiento aplicado (Ec. 3), estas tendencias se representan de la siguiente manera:

$$D_{clinoptilolita} > D_{\alpha\text{-}cuarzo} > D_{mordeninta} \qquad (2)$$

$$D_{zeolita\ de\ referencia} > D_{zeolitas\ calcinadas} \qquad (3)$$

Conclusiones

Se realizaron procesos de molienda y de calcinación a rocas de zeolitas naturales de Etla, Oaxaca, donde se ocupó difracción de Rayos X para caracterizar los cambios de sus propiedades estructurales.

Los difractogramas de las muestras zeolíticas indican que son materiales cristalinos, conformados por las fases zeolíticas de clinoptilolita y mordenita, y las fases no zeolíticas de α-cuarzo y feldespato, además hay una contribución importante de la componente amorfa situada en 2θ = 18° - 32°.

El análisis por XRD mostró que ocurre una reducción significante en la cristalinidad de la zeolita, cuando esta fue tratada térmicamente a 700 y 950 °C, ya que se observó que las intensidades de los picos principales de la fase clinoptilolita y mordenita decrecieron, y algunos de ellos desaparecieron por completo; indicando que las fases pierden su arreglo cristalino debido a procesos de amorfización, mientras que los picos de la fase cristalina del α-cuarzo permanecen casi intactos, demostrando que es una fase estable a temperaturas altas.

Este trabajo permitió determinar la estabilidad térmica de la zeolita natural, mostrando que, a los 700 °C todavía es estable, ya que se encuentran presentes los picos de difracción, asociadas a cada fase cristalina; además se comprobó que el material sufre cambios estructurales como la disminución del tamaño de cristalita y la pérdida de cristalinidad debido al tratamiento térmico aplicado, que ocasiona la ruptura de enlaces O-Al-O y la pérdida de moléculas de agua.

Agradecimientos

J. M. Sánchez Viveros agradece al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico

Nacional (CNMN-IPN) por el soporte técnico, así como el apoyo económico proporcionado por CONACyT y también al IPN por la beca BEIFI.

Referencias

Ackley M., Rege S., Saxena H. (2003). *Micropor. Mesopor. Mater,* 61: 25.

Akkoca D. B., Yilgin M., Ural M., Akcin H., Mergen A. (2013). Hydrothermal en thermal treatment of natural clinoptilolite zeolite from Bigadic, Turkec: experimental study. *Geochem. Inter.,* 51 (6): 495 – 504.

Alberti A., Vezzalini G. (1984). Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T-O-T oxygen bridges. *Proceedings of the sixth international zeolite conference*, D. Olson, A. Bisio (Eds.), 834 – 841.

Arcoya A., González J. A., Travieso N., Seoane X. L. (1994). Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite. *Clay Minerals*, 29: 123 – 131.

Armbruster Th., Gunter M. (1991). *Am. Mineral.* 76: 1872.

Bish D. L., Carey J. W. (2001). Thermal behavior of natural zeolites. Natural zeolites: occurrence, properties, applications. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, MSA, 45: 403 – 452.

Boles J. (1972). *Am. Mineral.* 57: 1463.

Collela C. (1999). *Stud. Surf. Sci. Catal.,* 125: 641.

Crucciani G. (2006). Zeolites upon heating: factors governing their thermal stability and structural changes. *J. Phys. Chem. Sol.,* 67: 1973 – 1994.

Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E. (2010). Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of natural zeolites through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N_2-porosimetry analysis. *Micropor. Mesopor. Mater.,* 134: 24 – 43.

Fuentes S., Díaz G. (2003). Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX? *La ciencia para todos* vol. 59, 3ª Ed., Fondo de Cultura Económica, 1 – 92.

Gevokyan R. G., Sargsyan H. H., Karamyan G. (2002). Study of absorption properties of modified zeolites. *Chem. Erde – Geochem.,* 62 (3): 237 – 242.

Gottardi G., Galli E. (1985). Natural Zeolites, Springer-Verlay, Berlin.

Ivanova I., Kuznetsov A., Yushenko V., Knyazeva E. (2004). *Pure Appl. Chem.* 76: 1647.

Jeong S. W., Kim J. H., Seo G. (2001). Liquid-phase degradation of HDPE over alkali-treated natural zeolites catalysis. *Korean J. Chem. Eng.,* 18: 848.

Lee H. C., Woo H. C., Ryoo R. (2000). Skeletal isomerization of N-butanes to isobutene over acid-treated natural clinoptilolite zeolites. *Appl. Catal.*, 196: 135 – 142.

Levien L., Prewitt C. T., Weidner D. J. (1980). *American Mineralogist,* 65: 920 – 930.

Mumpton F. (1960). *Am. Mineral,* 45: 341.

Merkle A., Slaughter M. (1968). *Am. Mineral.* 53: 1120.

Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki T. (2006). Dissolution of aluminosilicato minerals and by-products in alkaline media, *J. Mater. Sci. Lett.,* 42 (9): 2967 – 2973.

Perraki T., Orfanoudaki A. (2004). *Appl. Clay Sci.* 25: 4.

Sánchez Viveros J. M. (2017). Caracterización de zeolitas naturales y su aplicación en la degradación del colorante negro reactivo 5. Tesis de Maestría, ESFM-IPN, México.

Sánchez Viveros J. M., Espinoza-Tapia J. C., Colín Luna J. A., Zacahua Tlacuatl G., Chávez Rivas F., Hernández Pérez I. (2016). Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente, *Rev. Tend. Doc. Inv. Quim.,* 2 (2): 284 – 290.

Smith J. V. (1976). Origin and structure of zeolites. *Zeolite chemistry and catalysis*, ACS monograph, 171: 1 – 79.

Snyder R. L. (1992). X-Ray Diffraction, en Characterization of Materials, A Comprehensive Treatment *Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer*, Vol. 2A, Part. I, 251 – 355.

Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N., Filizova L. D. (1992). Natural zeolites, Ellis Horwood limited.

Wilkinson F. (1981). Chemical kinetics and reaction mechanism. Ed. Van Nostrand.

Zacahua Tlacuatl G. (2011). Obtención de membranas porosas por el método de extrusión, Tesis de Doctorado, ESIQIE-IPN, 81, México.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio y caracterización de roca sedimentaria Lutita de la laguna de Metztitlán-Eloxochitlán Hidalgo

Naranjo Castañeda Felix Antonio[1*], Hernández Martínez Leonardo[1], Galindo Pérez Ezel Jacome[3], Chávez Sandoval Blanca Estela[2], García Franco Francisco[3], Chávez Martínez Margarita[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área. Química, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área. Análisis de Procesos, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Depto. Hombre y su Ambiente, Calzada del Hueso 1100, Coyoacán, CDMX, C.P. 04960, México.
*Autor para correspondencia: flexingambient@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
18/agosto/2017

Palabras clave
Roca sedimentaria,
Composición,
Lutita

Keywords
Sedimentary rock,
Composition,
Shale

RESUMEN

Se realizó un estudio y caracterización de roca sedimentaria proveniente de las orillas de la laguna de Metztitlán. Localizado en el Municipio de Eloxochitlán del Estado de Hidalgo, México. La morfología de los cristales fue determinada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), con forma pseudopoligonal y tamaño de cristalito de 100 µm. Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se realizó el microanálisis de elementos químicos. El contenido promedio de elementos químicos en la roca sedimentaria fue de C = 11.03%, O = 50.49%, Ca = 33.88%, Si =3.63%, como los principales. Los cuales están presentes en forma de óxidos, tales como, CaO, SiO_2, MgO, Al_2O_3 y GaP. A partir de estos estudios se logró clasificar a la roca sedimentaria de una composición Aloquímica Impura, clástica llamada dedríca, se forma a partir de la sedimentación con una alteración ambiental, característica del lugar. Por Difracción de Rayos–X de polvos (DRX), se determinaron las fases mineralógicas de Alunita $KAl_3(SO_4)(OH)_6$, Cristobalita SiO_2, Caolinita $Al_2Si_2O_5$ y calcita $CaCO_3$.

ABSTRACT

A study and characterization of sedimentary rock from the shores of the Metztitlán lagoon was carried out. Located in Eloxochitlán town of Hidalgo state, Mexico. The morphology of the crystals was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM), with a pseudopolygonal shape and crystallite size of 100 µm. By Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), microanalysis of chemical elements was performed. The average content of chemical elements in the sedimentary rock was C = 11.03%, O = 50.49%, Ca = 33.88%, Si = 3.63%, as the main ones. Which are present in the form of oxides, such as, CaO, SiO_2, MgO, Al_2O_3 and GaP. From these studies, it was possible to classify the sedimentary rock of an Impure Alloquímica composition, called dedrica, which is formed from sedimentation with an environmental alteration, characteristic of the land. By X-Ray Poweder Diffraction (XRD), the mineralogical phases of Alunite $KAl_3(SO^4)(OH)6$, Cristobalite, Kaolinite $Al_2Si_2O_5$ and $CaCO_3$were determined.

Introducción

Eloxochitlán municipio del estado de Hidalgo, México, limita al Norte con el estado de San Luis Potosí, al Noreste con Veracruz, al Sureste con Puebla, al Sur con Tlaxcala y Ciudad de México, y al Oeste con Querétaro. La laguna de Metztitlán ubicada en el extremo noroeste de Eloxochitlán (Figura 1), posee una superficie de 3,230 km^2, y pertenecen a la reserva de la Biosfera (INEGÍ, 2010).

En noviembre de 2016, nuestro grupo de investigación realizó un muestreo de rocas en una de las orillas de la laguna, muy cercano a la carretera Federal núm. 37 localizado en el paralelo Norte 20° 69' y al meridiano de Greenwich 98.83 Oeste, a una altura de 1320 msnm. En la figura 1 el lugar de muestreo se señala en color rojo.

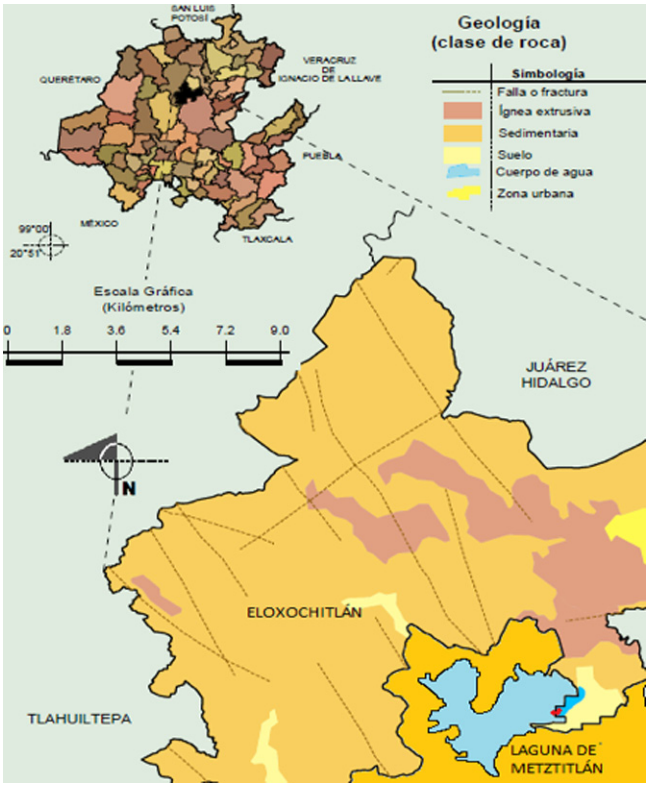


Figura 1. Laguna de Metztitlan-Eloxochitlán, Hidalgo. Modificada de (INEGI, 2010).

En esta zona se encuentran rocas sedimentarias que se formaron por la acumulación de fragmentos de origen orgánico, inorgánico y por agregados minerales, los cuales son partículas de diversos tamaños que fueron transportadas por la acción del agua y el viento (Pérez, 1978). En general, la zona presenta una topografía accidentada, con pendientes pronunciadas y escarpadas; fisiográficamente (INEGÍ, 2010). Sometidas a procesos físicos, químicos y biológicos que produjeron cambios (diagénesis), que dan lugar a la formación de materiales consolidados. También pueden encontrarse en las orillas y desembocaduras de los ríos, barrancos, aluviones, valles, lagos y mares (Palacios, 1992).

Una roca es una masa cohesiva y sólida de un mineral puro o un agregado de dos o más minerales (Cornelius et al., 1991). En tanto, un mineral es un sólido homogéneo por naturaleza, de composición química definida y composición atómica ordenada (Dana, 2010).

Clasificación mineral de las rocas sedimentarias

En 1969, Folk determinó el porcentaje molecular de la composición química o endogenética de las rocas sedimentarias Terrigenos (T) provienen de la erosión de las masas continentales; Ortoquímicos (O) precipitación química normal; y Aloquímicos (A) precipitados químicos "anormales", que forman estructuras sólidas y sufren desplazamiento dentro de la misma cuenta de depósito. En la figura 2 se observa el triángulo de Folk en donde cada vértice representa el 100% del tipo de roca sedimentaria. El triángulo está dividido en 5 áreas que representan los grupos de rocas siguientes:

(T) Terrígenas: Arenisca de silicio, minerales de arcilla
(A) Aloquímicas puras: conchas, carbonatos
(O) Orto químicas puras: Yeso, Pelitas y Carbonatos
(AI) Aloquímicas impuras
(OI) Orto químicas impuras

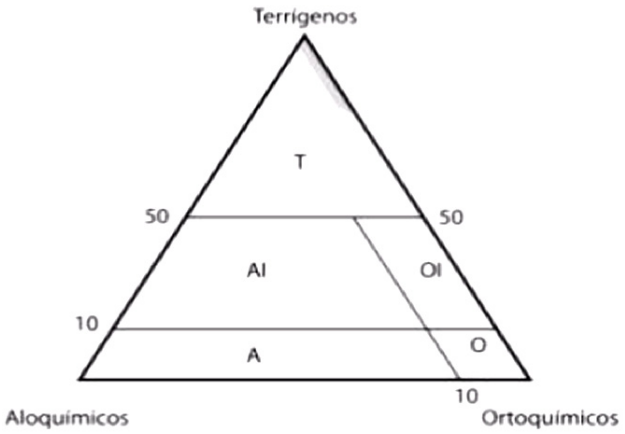


Figura 2. Clasificación de los sedimentos, según Folk (1969).

Las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias pueden contener minerales llamados clásticos, tales como, el cuarzo SiO_2, y feldespatos $K,Na,Ca(AlSi_3O_8)$. En tanto, los minerales de neoformación también pueden contener Arcillas, Illita $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2,(H_2O)$, Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, etc. Por otro lado, están los minerales de precipitación química que son: Calcita

$CaCO_3$, Dolomita $MgCaCO_3$, Yeso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Silvita KCl, Rutilo TiO_2, etc. (Folk, 1969).

Erosión y alteración

La erosión de rocas sedimentarias es el proceso físico o mecánico que produce sedimentos clásticos (compuestos de fragmentos, o clastos) o detríticos (arcillas, producto de la meteorización química de los feldespatos) y rocas químicas (originadas por la precipitación de sustancias químicas) (Wikander, 2004). La alteración, es una actividad química que produce iones que son transportados a los medios de depósito, donde por reacciones químicas forman minerales que se asientan para formar también rocas sedimentarias (Heinrich, 1980).

Roca sedimentaria tipo Lutita

La Lutita es una roca sedimentaria detrítica compuesta por partículas de arcilla y de limo de grano fino y constituye más de la mitad de todos los tipos de rocas sedimentarias. Sus partículas son muy pequeñas, pero pueden identificarse con facilidad a grandes aumentos y por esta razón, resulta más difícil estudiar y analizar las Lutitas que la mayoría de las otras rocas sedimentarias. Están dentro de la clasificación de rocas Terrígenas, también son Aloquímicas Impuras (Montijo et al., 1984).

Problemática de la laguna Metztitlán

La contaminación de la laguna de Metztitlán-Eloxochitlán se debe a la descarga de hidrocarburos provenientes de unidades móviles de transporte que afecta a la reserva de la Biosfera. En cierta temporada del año existen actividades de pesca, recolección de maíz y otros cultivos a las orillas de la laguna y que por consiguiente la contaminación por hidrocarburos provoca daños a la flora y la fauna y sus alrededores.

Una posible solución al problema presente que sufre esta laguna, es la bioestabilizacíon, que es una técnica de biorremediación mediante la incorporación de organismos que tengan la facultad de equilibrar el ambiente alterado (Vinces et al., 1971). En estudios anteriores se reporta que las rocas sedimentarias tipo Lutita son capaces de adherir microorganismos que pueden biodegradar este tipo de contaminante (Guzmán, 2013).

Objetivo

El objetivo de este trabajo de investigación, es realizar el estudio y caracterización de roca una roca proveniente de los alrededores de la laguna de Metztitlán, los lugareños le llaman Lutita. Al momento no se sabía con certeza qué tipo de roca era y que si ésta serviría para utilizarla en la bioestabilización.

Para ello se emplearon las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar las características morfológicas de la muestra. Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) para determinar los elementos químicos. Difracción de Rayos-X de polvos (DRX), para determinar el contenido de fases mineralógicas. Con estos estudios se logró determinar que no se trata de una roca sedimentaria y que no puede ser Lutita. Pero, el hallazgo encontrado sorprendentemente por DRX fue que el contenido del mineral es Alunita, que es un sulfato de aluminio y potasio $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. Una de las propiedades de la Alunita es que es piroeléctrico (Brewster, 2004) y que podría ser fuente de aluminio. Este mineral es generado por sulfatos provenientes de solfataras de origen volcánico sobre rocas ricas en aluminio como los feldespatos y ortoclasas. Así mismo por caolinización y silificación, lo cual concuerda con las otras fases mineralógicas encontradas en la muestra, tales como Caolinita y Cristobalita.

Metodología

El muestreo se realizó a 100 metros de la laguna de Metztitlán, se recolectaron rocas diferentes, algunas de ellas se muestran en la figura 3.



Figura 3. Rocas representativas del muestreo.

Estas rocas representan una característica abiótica de la reserva de la biosfera. La roca elegida se trituro con martillo y se molió en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIA WARE, durante 1 minuto. Luego, la muestra obtenida de la molienda se pasó por tamices marca FIICSA por las mallas # 50, 100, 325 y 400 con sus diámetros de malla respectivos (300, 150, 48 y 38) µm. Las muestras separadas fueron pesadas en una balanza analítica marca OHAUS PIONEER con 0.0001 gramos de precisión y capacidad máxima de 200 gramos. Se realizó una granulometría para evaluar la proporción granular de los diferentes tamaños de partículas, El tamaño de partícula elegido para los análisis fue el de 48 µm.



Figura 4. Roca proveniente de los alrededores de la laguna Metztitlán.

Para el análisis de la muestra, se llevó al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido, ubicado en el edificio W planta baja de la UAM-Azcapotzalco. Ahí se realizaron los estudios de MEB y EDS con un microscopio electrónico marca SUPRA 55 PV, Carl Zeiss, la resolución ocular desde fue de 1000 a 3000X de aumentos. Por otra parte, la muestra se llevó al Laboratorio de Difracción de Rayos X de polvos, ubicado en el Edificio "Mario Molina", en Ciudad Universitaria. Se utilizó un difractómetro BRUKER, D8 Advance Da Vinci. La radiación fue $CuK\alpha_1$ con $\lambda = 1.54060$ Å, con detector Lynx Eye.

Resultados y discusión

En la figura 4 se observa a la roca estudiada de color gris y algunos bordes de color marfil. En su superficie se detallan crestas, estrías suaves y marcadas. Sus dimensiones fueron de (8.5x4.1x1.9) cm.

Granulometría

El peso total de la muestra de roca molida fue de 96.6241 gramos. Cada fracción separada en los tamices fue pesada para obtener el porciento en peso retenido. La tabla 1 muestra el número de malla, el tamaño de partícula, el peso en gramos y el porcentaje de peso retenido en los tamices.

Tabla 1. Porcentaje en peso retenido en las mallas de la muestra de roca molida de Metztitlán.

Número de malla	Tamaño de partícula (μm)	Peso (g)	% Peso retenido
50	300	47.0337	48.68
100	150	41.3702	42.82
325	48	8.0884	8.36
400	38	0.1318	0.13

La figura 5 muestra curva granulométrica, la cual permite visualizar la tendencia homogénea o heterogénea que tienen los tamaños de grano o diámetros de las partículas.

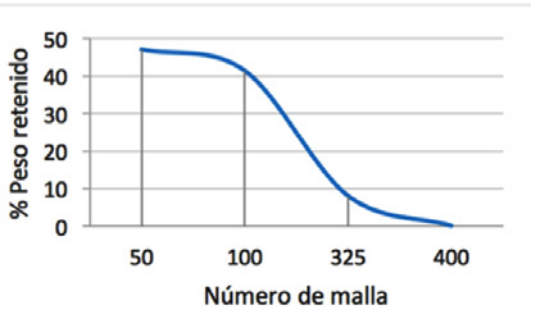
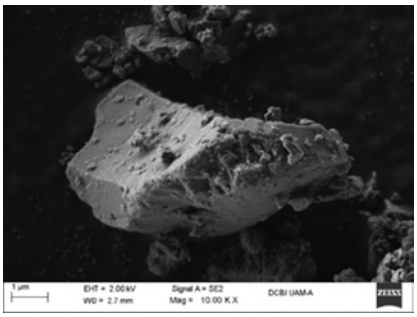


Figura 5. Granulometría de la roca en estudio de Metztitlán.

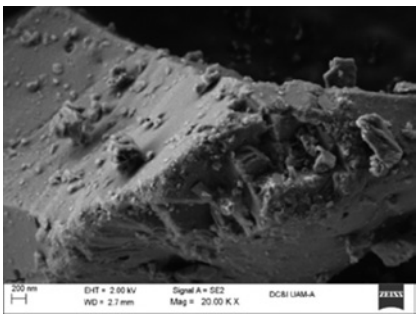
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La figura 6 muestra las micrografías (MEB) de la roca de Metztitlán; en (a) se exhibe la morfología de un grano aislado visto a 1000 X de aumentos. En (b) y (c) es el mismo grano visto a 2000 X y 3000 X de magnificencia respectivamente. Este estudio permitió determinar las características microestructurales como topografía, morfología y tamaño de partícula.

(a)



(b)



(c)

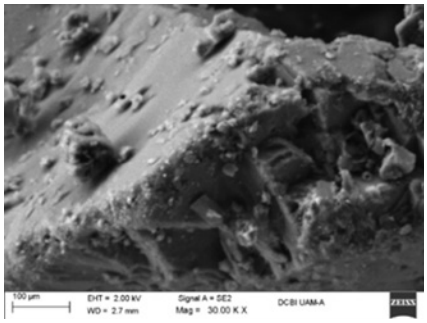


Figura 6. Micrografía de la roca de Metztitlán a 1000, 2000 y 3000 X de magnificencia.

Las imágenes se aprecian en resoluciones de (a) en 1µm, (b) en 200µm y (c) en 100µm por emisión de campo. La forma del grano aislado es pseudopoligonal, ya que muestra caras casi planas conectadas por líneas rectas pero carentes de vértices. En la superficie de este grano están adheridas otras partículas o granos de menor tamaño. Al fondo se puede observar otros granos de formas y tamaños diferentes. Como no son conglomerados de tamaño uniforme, ni granos del mismo tamaño y forma, se podría asumir que la composición es heterogénea.

Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

En la figura 7 se observa el campo electrónico, específicamente la región de incidencia electrónica en el denominado Spectrum 6, en una superficie y a una resolución de 200µm. La zona del recuadro de color magenta indica el fragmento sobre el que se realizó el análisis de composición química elemental. Los valores pueden mostrarse en combinación con oxígeno o como elementos químicos puros.

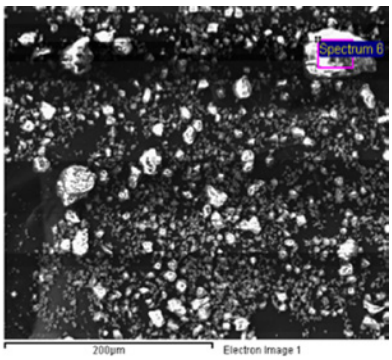


Figura 7. Espectro 6 de Micrografía denominado Spectrum 6.

La tabla 2 presenta el microanálisis con porcentajes de peso en masa y masa atómica de los elementos químicos, determinados específicamente en la región Spectrum 6 mostrada anteriormente en la figura 7.

Tabla 2. Microanálisis de los elementos encontrados.

Elemento químico	% Peso	% Atómico
C	11.03	18.06
O	50.49	62.06
Mg	0.41	0.33
Al	0.30	0.22
Si	3.63	2.54
P	0.26	0.17
Ca	33.88	16.62
Total	100	100

La figura 8 muestra el espectro de EDS para la muestra de Metztitlán. Las señales más intensas fueron para oxígeno, calcio, carbón y silicio; otras señales menos intensas mostraron la presencia de magnesio, aluminio, y fósforo. Esto llevo a predecir la posible existencia de carbonatos de calcio y de magnesio, de sílice y/o silicoaluminatos y fosfatos.

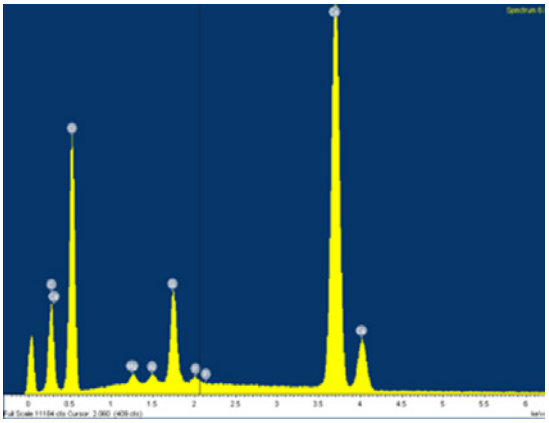


Figura 8. Espectro EDS para la roca de Metztitlán.

Difracción de Rayos -X (DRX) de polvos

El difractograma de la figura 9 muestra las fases mineralógicas que resultaron estar presentes en la roca de Metztitlán. Los datos fueron cotejados con la base de datos del International Centre for Diffraction Data y los Powder Difraction File (ICDD-PDF, 2013).

Las señales de difracción están en azul para Alunita $KAl_3(SO)_4$ PDF 047-1885; verde para Cristaobalita SiO_2 PDF 039-1425; rojo para Caolinita $Al_2O_5(OH)_4$ PDF 050-2001 y rosa Calcita $CaCO_3$ PDF 005-0453.

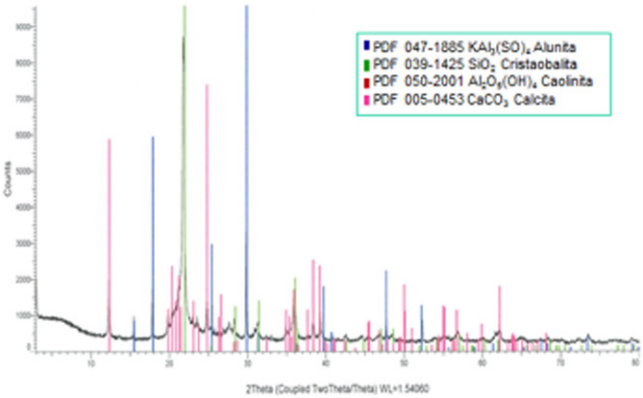


Figura 9. Difractograma de la roca de Metztitlán.

Los valores de los ángulos de incidencia, distancias interplanares, intensidades y *hkl* se presentan en la tabla 3. Las tres señales más intensas para cada mineral están en negritas. La tabla 4 muestra los datos cristalográficos de cada uno de estos minerales.

En la clasificación de silicatos, la caolinita se encuentra dentro del grupo de las arcillas, por lo que las señales de difracción son a ángulos bajos; lo que evidentemente se observa en el difractograma obtenido. Para el SiO_2 encontrado se trata de Cistobalita y no de a-Cuarzo, ya que la señal más intensa para esta fase de sílice debería ser en el ángulo de incidencia en 26.64°. En tanto, para la Cristobalita la señal más intensa está en el ángulo de incidencia de 21.98°, lo cual concuerda con los datos de la tabla 4 para Cristobalita.

Tabla 3. Datos de difracción por rayos-X de las fases mineralógicas obtenidas experimentalmente de la roca de Metztitlán.

(a) Alunita				**(b) Caolinita**				**(c) Cristobalita**				**(d) Calcita**			
2θ (°)	*d* (Å)	I	hkl	2θ (°)	*d* (Å)	I	hkl	2θ (°)	*d* (Å)	I	hkl	2θ (°)	*d* (Å)	I	hkl
15.55	5.710	8	101	**12.34**	**7.162**	**79**	**001**	**21.98**	**4.039**	**100**	**101**	23.02	3.860	12	012
17.91	**4.946**	**56**	**012**	19.85	4.468	16	020	25.31	3.514	<1	110	**29.40**	**3.035**	**100**	**104**
25.42	**3.500**	**28**	**110**	20.33	4.363	32	-110	28.43	3.135	8	111	31.41	2.845	3	006
29.92	**2.983**	**100**	**113**	20.80	4.265	19	110	**31.46**	**2.841**	**9**	**102**	35.96	2.495	14	110
31.34	2.851	5	006	21.22	4.182	28	-1-11	**36.07**	**2.487**	**13**	**200**	**39.40**	**2.285**	**18**	**113**
36.29	2.473	2	024	21.44	4.139	16	-111	36.38	2.467	4	112	**43.14**	**2.095**	**18**	**202**
39.72	2.267	17	107	23.10	3.847	19	0-21	38.40	2.341	<1	201	47.12	1.927	5	024
40.73	2.213	5	122	23.75	3.712	10	021	42.65	2.117	2	211	47.48	1.913	17	018
44.85	2.019	1	214	**24.84**	**3.580**	**99**	**002**	44.84	2.019	2	202	48.51	1.875	17	116
47.71	1.904	21	033	26.34	3.380	13	111	47.06	1.929	4	113	56.55	1.626	4	211
52.24	1.749	12	220	26.62	3.345	21	-102	48.60	1.871	4	212	57.40	1.604	8	122
55.72	1.648	1	312	28.23	3.157	3	-1-12	51.93	1.759	<1	201	58.07	1.587	2	101
58.99	1.564	1	134	28.69	3.108	4	-112	52.86	1.730	2	211	60.67	1.525	5	214
61.37	1.509	2	315	32.42	2.755	5	022	54.15	1.692	2	202	60.98	1.518	4	208
62.20	1.491	7	0210	34.94	2.565	15	-201	56.21	1.634	<1	104	61.343	1.510	3	119
65.29	1.427	1	404	35.36	2.535	13	-1-31	57.08	1.612	3	301	63.05	1.473	2	125
67.57	1.385	3	137	35.64	2.516	5	1-12	57.50	1.601	1	213	64.67	1.440	5	300
68.31	1.371	2	232	35.94	2.496	22	-131	58.67	1.572	<1	310	65.59	1.422	3	001
71.25	1.322	1	410	36.50	2.459	2	-211	58.86	1.567	<1	222	69.22	1.356	11	217
73.42	1.288	4	413	37.67	2.385	15	003	60.30	1.533	2	311	70.23	1.339	2	021
79.18	1.208	2	327	**38.39**	**2.342**	**34**	**-202**	62.01	1.495	2	302	72.86	1.297	2	128

Tabla 4. Datos cristalográficos de las fases mineralógicas encontradas en la roca de Metztitlán.

Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ICDD-PDF 047-1885	Cristobalita SiO_2 ICDD-PDF 039-1425	Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ICDD-PDF 050-2001	Calcita $CaCO_3$ ICDD-PDF 005-0453
414.20	60.08	258.16	100.09
$Al_{11.54}H_{23.08}K_{3.85}O_{53.85}S_{7.69}$	$Si_{46.74}O_{53.26}$	$Al_{20.90}H_{1.56}O_{56.78}Si_{21.76}$	$C_{12}Ca_{40.04}O_{47.95}$
Romboédrica	Tetragonal	Triclínico	Romboédrica
R-3m(166)	P41212 (92)	P1(1)	R-3c
a= 6.998Å b= 6.998Å c=6.998Å α = β= γ = 90°	a= 4.973Å, b: 4.973Å, c: 6.92Å α = β= γ = 90°	a=5.155Å, b= 8.951Å, c= 5.155Å α = 90.17° β= 104.84° γ = 88.30°	a=4.989Å, b=4.989Å, c= 17.062Å α = 90° β= 90° γ = 120°
Z:	Z: 4	Z: 2	Z: 6
Vol. 725.84(Å^3)	Vol. 171.24(Å^3)	Vol. 330.30(Å^3)	Vol. 367.78 (Å^3)
D_x 2.771 g/cm^3	D_x 2.33 g/cm^3	D_x 2.6 g/cm^3	D_x 2.7 g/cm^3
	incoloro	incoloro	Color
c/a: 2.446; a/b: 1; c/b: 2.446	c/a: 1.932; a/b: 1; c/b: 1.392	c/a: 1.42; a/b: 0.576; c/b: 0.828	c/a: 3.420; a/b : 1.00; c/b: 3.420

Clasificación de sedimentos en el triángulo de Folk

De acuerdo a los resultados obtenidos de las fases cristalinas encontradas en la roca de Metztitlán, que fueron: Alunita que es un sulfato de doble de aluminio y potasio $KAl_3(SO)_4$, Cristobalita que es una sílice SiO_2, Caolinita que es un tipo de arcilla $Al_2O_5(OH)_4$ y Calcita que es un carbonato $CaCO_3$. Podría ser un tipo de roca sedimentaria Terrígena (T) por la sílice y caolín. Pero también podría tratarse de (A) Aloquímica por el contenido de carbonatos. Así miso, pudiera tener un poco de Ortoquímica (O) por el contenido de sulfatos. En la figura 10, se muestra la posible región en que estaría la roca de Metztitlán en el triángulo de Folk. Aunque esta roca contiene sílice en forma de Cristobalita, por EDS se demostró que es en un porcentaje bajo del 3.63% en peso, por lo que no puede ubicarse hacia los Terrígenos. Por el mayor contenido en carbono y calcio 11.03% y 33.88% en peso respectivamente, y que a su vez aparece la fase de Calcita en DRX puede ser ubicada hacia los Aloquímicos. Pero la roca también tiene características para ser clasificado como Ortoquímico por la evidencia del contenido de Alunita. Así que los porcentajes para clasificar la roca de Metztitlán en el Triángulo de Folk, podrían ser de 30% de Terrígena, 30% de Ortoquímica y 40 % de Aloquímica. Evidentemente se encuentra en la región de Aloquímica Impura.

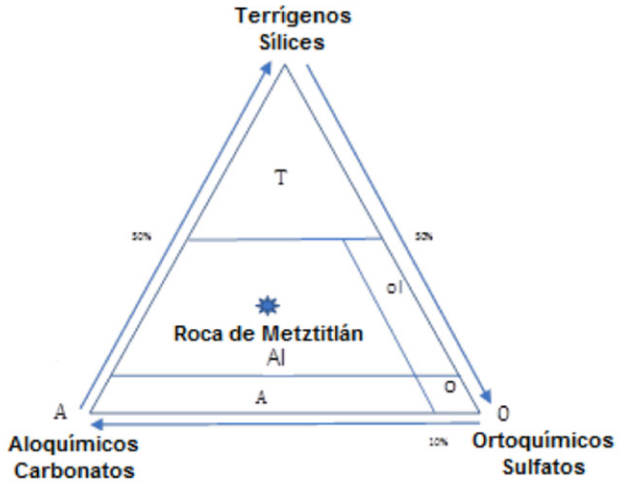


Figura 10. Clasificación de la roca de Metztitlán, como sedimentaria (Al) Aloquímica Impura en el Triángulo de Folk.

Para ser roca Sedimentaria Lutita, como le llaman los lugareños; podría asumirse con cierta certeza, ya que el grano debería ser muy fino como el de las arcillas limolitas y argilitas cuyos tamaños de partícula son de 1/256 mm (Montijo et al., 1984), Las diminutas partículas de Lutita que contienen ± de carbonato de calcio (del 35% al 65%), se denominan margas y suelen ser de colores azulados.

El único material arcilloso encontrado en la muestra de la roca de Metztitlán es la Caolinita. Por otra parte, la evidencia de que pudiese ser Lutita, es que ésta se forma como consecuencia de la sedimentación gradual de corrientes no turbulentas relativamente tranquilas, como los lagos, llanuras de inundación de ríos, lagunas y zonas de cuencas oceánicas profundas. Aun así, en esos ambientes tranquilos suele haber cierta turbulencia logrando mantener suspendidas las partículas de tamaño arcilloso durante mucho tiempo. Debido a su tamaño de partícula fina, las Lutitas no se pueden determinar por método de cribado (Spalletti, 2007). Las Lutitas están firmemente cimentadas que no pueden ser desglosadas en partículas individuales, lo que hace casi imposible determinar el tamaño exacto. (Bates y Jackson, 1980).

Sin embargo el estudio por MEB demostró un hallazgo sin precedente, para la roca proveniente de Metztitlan, que podría tratarse de una Lutita, el tamaño de grano sería de 10 µm, lo que equivale a 10^{-6}m. Las imágenes obtenidas para partículas separadas por tamiz de 48 µm de abertura demuestran un psudopoligono de 10 µm y que pudiera asumirse que se trata de una de las finas partículas de Lutita (Adams et al., 1984).

Conclusiones

Se estudió y se caracterizó la roca proveniente de Metztitlán, Hidalgo. La morfología determinada por MEB mostro que se trataba de cristalitos de 10µm de tamaño, de secciones pseudo geométricas poligonales. Los elementos químicos determinados por EDS en mayor proporción son C = 11.03%, O = 50.48% y Ca = 33.88%, pero también se encontraron Mg, Al, Si y P que pueden reportarse como óxidos de Magnesio MgO, Alúmina Al_2O_3 y un Fosfuro de Galio GaP.

Por DRX se logró determinar cuatro fases cristalinas de los minerales Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, Cristobalita SiO_2, Caolinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ y Calcita $CaCO_3$.

A partir de estos estudios se podría clasificar a la roca de Meztitlán como roca sedimentaria de composición 30% de Terrígena, 30% de Ortoquímica y 40 % de Aloquímica en el triángulo de Folk, y que quedaría situada en el área de (AI) Aloquímica Impura. Así mismo podría asumirse que es una roca clástica, formada a partir de la sedimentación con una alteración ambiental, característica del lugar.

Así que, por el tamaño de cristalito, por las fases de minerales presentes, podría asumirse que la roca de Metzitlán, es una roca sedimentaria tipo Lutita con contenido de Alunita, Cristobalita, Caolinita y Calcita.

Recomendaciones

Para continuar con la caracterización de otras rocas propias de Metztitlán, y poder avanzar en la etapa de bioestabilización de esta región y del propio Lago; este trabajo nos abre la posibilidad de continuar con la etapa siguiente de investigar y poner a prueba qué tipos de microorganismos pueden adherirse a este tipo de rocas y demostrar si éstos son capaces de degradar los contaminantes, principalmente hidrocarburos que están dañando al lago de Metztitlán.

Agradecimientos

A Fernando Almanza Hernández, por los estudios realizados de EDS y MEB. En el Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión de la UAM-Azcapotzalco, México.

A María Cecilia Salcedo Luna, por los estudios realizados en DRX-polvos en la Facultad de Química, USAII, C. U. UNAM, México.

Referencias

Adams A.E., Mackenzie W.S. and Guilford C. (1984). Atlas of sedimentary rocks under the microscope, longman group limited. England.

Bates R. L. and Jackson J. A. (1980), Glossary of Geology. American Geological Institute, Virginia, second edition, 751-756.

Brewster David (2004), Observations of the pyro-electricity of minerals, The Edinburgh *Journal of Science* 1, 208-2015.

Cornelius S., Hurlbut J.R., Cornelis K. (1991). Manual de Mineralogía de Dana, 3raEd. Reverte, Barcelona, España.

Dana J. (2010) Manual de minerales, Vol 1, 4ª. Edición,

Folk R.L. (1969). Petrología de las rocas sedimentarias. Instituto de Geología, UNAM. México.

Guzmán L. F. F. (2013). Taller de hidrocarburos de lutitas, Gas shale-aspectos de Protección al medio ambiente, Instituto Mexicano del Petróleo- IMP, México.

Heinrich E. W.M. (1980). Petrología microscópica. procesos sediméntales Ed. Omega, Barcelona.

International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File (ICDD-PDF), (2013), 12 Campus Boulevard, Newton Square, 19073-37720.

INEGI. (2010). Marco Geoestadística, versión 4.3, México.

Montijo G. A., Mingares S. I. y Grijalva F. J (1984). Petrología de rocas dendríticas. Departamento de Geografía de la Universidad de Sonora, México. Recuperado el 16 de mayo de 2017. Obtenido de: http://gaia.geologia.uson.mx/academicos/amontijo/dericticas/index.htm

Palacios S.H. (1992). Manual para el estudio de rocas sediméntales. Instituto Politécnico Nacional. ESIA UNIDAD TICOMAN. México D.F.

Pérez R.O. (1978). Estudio Bioestratigráfito del Paleozoico Superior del Anticlinorio de Huayacocotla en la Sierra Madre Oriental. Rev. *Instituto Mexicano del Petróleo.* Bol. *Soc. Geo. XXXIX*, 2: 126-135.

Vinces A., Chacón de P. G., Popuvici Z. (1971). "Contribución al conocimiento de las algas unicelulares de las lagunas de bioestabilización en San juan, Lima". *Boletín de la oficina sanitaria panamericana*. 148-164.

Spalletti A. L. (2007). Texturas de las rocas sedimentarias clásticas. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata. Argentina. Recuperada el 22 de mayo de 2017. Obtenido de: http://www.fcnym.unlp.edu.ar/catedras/sedimentologia/pdf/textura.pdf

Wikander R. Monroe J. S. (2004). Historical Geology Evolution of Earth and Life Through Time, Thomson Brooks Cole, 4th ed., 576 p.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Sustituciones isomórficas en aragonito natural con bario, plomo, zinc, estroncio, selenio y arsénico

Chávez Martínez Margarita[1*], Salcedo Luna María Cecilia[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1], Goñi Cedeño Hermilo[1,] Hernández Martínez Leonardo[1], Corral López Elpidio[1], Soto Téllez María de la Luz

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Lab. Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
28/agosto/2017

Palabras clave:
Aragonito, sustitución isomórfica

Keywords:
Aragonite, isomorphic substitution

RESUMEN

El presente trabajo muestra sustituciones isomórficas en la estructura de los polimorfos del $CaCO_3$ Aragonito/Calcita. Los sustituyentes en el Aragonito fueron Witherita $BaCO_3$, Cerusita $PbCO_3$, Smithsonita $ZnCO_3$ y Estroncinita $SrCO_3$. En la Calcita la sustitución ocurrió con selenato de sodio Na_2SeO_4, reducido a selenito Na_2SeO_3, y arsenito de sodio $NaAsO_2$. Se realizó con Aragonito natural proveniente de Chihuahua, México. Las sustituciones dieron lugar a la formación de soluciones sólidas. La cinética de las reacciones químicas en estado sólido, fue seguida por Difracción de Rayos-X de polvos. El arsénico y el selenio son contaminantes altamente tóxicos del suelo y agua. Se comprobó que estos contaminantes quedaron atrapados en el mineral y que es posible que perduren bastante tiempo, pues se liberarían hasta que estos vuelvan a ser sustituidos isomorficamente por otras sustancias semejantes.

ABSTRACT

The present work shows isomorphic substitutions in the structure of the polymorphs of the Aragonite/Calcite CaCO3. The substituents in the Aragonite were Witherita $BaCO_3$, Cerbite $PbCO_3$, Smithsonite $ZnCO_3$ and Estroncinite $SrCO_3$. In Calcite the substitution occurred with sodium selenate Na_2SeO_4, reduced to selenite Na_2SeO_3 and sodium arsenite $NaAsO_2$. It was performed with natural Aragonite from Chihuahua, Mexico. The substitutions resulted in the formation of solid solutions. The kinetics of the solid state chemical reactions was followed by X-ray Diffraction of powders. Arsenic and selenium are highly toxic soil and water pollutants. It was found that these contaminants were trapped inside the mineral. They may stay in for a long time, because they would be released until they can be replaced isomorphically by others similar substances.

Introducción

El aragonito es uno de los polimorfos del $CaCO_3$, suele encontrarse en maclas pseudohexagonales, en forma de estalactitas y también en la concha de casi todos los moluscos, y en los corales. Aragonito/calcita fue el primer caso de polimorfismo reconocido; con idéntica composición química, pero diferente estructura cristalina (Gómez, 2012). El Aragonito es la forma del $CaCO_3$, más soluble en el agua y más blanda que la calcita. Aragonito/calcita tiene valores de 3.0/3.5-4.0 en la escala Mohs espectivamente. El Aragonito natural se encuentra con calcita, dolomita, yeso, celestina, cuarzo y minerales de arcilla, depende de dicha asociación en el contexto geológico del yacimiento (Straulino, 2012). Algunos estudios han mostrado que las sustituciones de Ca^{2+}, por Sr^{2+} y Mg^{2+} han tenido particular interés en la estimación paleotemperaturas y paleosalinidad (Erwin 2002). Los estudios sobre sustituciones isomórficas catiónicas o aniónicas han tenido relevancia en campos de diversas ciencias. Por ejemplo, para atrapar elementos químicos contaminantes del suelo como son el mercurio, plomo, cadmio, arsénico, cobre, entre otros.

Los mecanismos más importantes para eliminar contaminantes inorgánicos y orgánicos en los suelos, son por intercambio iónico, sorción o procesos de precipitación o coprecipitación. El mecanismo más apropiado será aquel por el cual un ión puede quedar atrapado en un mineral. Que a su vez están relacionados por variaciones del pH, la temperatura, la presión y por la misma composición de los suelos (Charlet et al., 2001).

El arsénico es un mineral altamente tóxico proveniente de desechos industriales por la fundición de metales, liberando grandes cantidades de arsénico (III) (Juillot et al., 1999). El selenio es otro contaminante considerable del agua, y puede estar en forma de selenito (IV) y selenato (VI). El selenio es uno de los contaminantes responsables de deformaciones en el desarrollo de los fetos, y mortalidad (McLean, 2002).

Minerales como El Aragonito/Calcita/Vaterita podían ser utilizados para eliminar ciertos elementos químicos contaminantes. Así mismo, estos minerales podrían ser útiles en la eliminación de residuos nucleares mediante formaciones geológicas (Pitteloud et al., 2003).

Por todo lo anteriormente mencionado, es necesario realizar estudios para identificar y caracterizar la interacción y el mecanismo de migración de estos contaminantes hacia adentro de estos minerales.

La piedra caliza con composición mayoritaria de $CaCO_3$, es uno de los minerales cuya abundancia es del 5 al 6% en la corteza terrestre. Relativamente en regiones en donde haya yacimientos de caliza, se encontrarán grandes depósitos de calcita y aragonito. Los principales depósitos de Aragonito en México están en Coahuila y Chihuahua. El presente trabajo se realizó con Aragonito de natural proveniente de la mina vieja, Campo Oeste de Santa Eulalia, Chihuahua, México. Santa Eulalia es una población del estado mexicano de Chihuahua, situada a unos 10 km de la capital del estado, Chihuahua. Es una pequeña población colonial de origen minero. Es cabecera del municipio de Aquiles Serdán, figura 1.



Figura 1. Mapa de México, Chihuahua, Municipio de Aquiles Serdán, mina santa Eulalia, yacimiento de aragonito. (Tomado de economía.gob.mx, 2015).

El presente trabajo muestra como el calcio fue sustituido por cationes divalentes, tales como Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} y Sr^{2+}. Otros cationes pueden ser tóxicos, como Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}. Posteriormente se realizó la sustitución de Ca^{2+} por As^{3+} y Se^{4+}. Las sustituciones dieron lugar a la formación de soluciones sólidas. La cinética de las reacciones químicas en estado sólido, fue seguida por Difracción de Rayos-X de polvos (DRX de polvos).

Otro estudio implicado fue la Espectroscopía Infrarroja, que se utilizó para el seguimiento de los cambios en los modos de vibración relacionados con el carbonato de calcio $CaCO_3$ y sus tres polimorfos Calcita, Aragonito y Vaterita por la sustitución isomórfica. Fue posible determinar una correlación de modo vibratorio activo, el cual corresponde a las diferencias de cistalinidad durante el calentamiento.

Metodología

Identificación de la fase $CaCO_3$ Aragonito

Se trabajó con Aragonito natural proveniente de la Mina Vieja, Campo Oeste de Santa Eulalia, Chihuahua, México. La elección de trabajar con aragonito en vez de calcita, es porque experimentalmente ocurrió que, por molienda de la calcita, se transformó rápidamente a Aragonito, siendo ésta la fase que se obtiene cuando se eleva la presión y temperatura. Esto sucedió tan solo al moler la calcita en mortero de ágata. Aunque se dice que la calcita es más estable que el Aragonito, esto se comprobó por DRX.

La muestra de aragonito proveniente de la mina Santa Eulalia, es muy suave, por lo que se trituro con martillo y se molió en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE durante 20 segundos. El polvo resultante se pasó por malla 325 con un tamiz marca FIICSA. Posteriormente se analizó por DRX de polvos para la identificación de la fase. 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.

Composiciones y sustituciones

Para la realización de las sustituciones de Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} y Sr^{2+}. As^{3+} y Se^{6+}, se investigó los valores de los radios iónicos (Shannon, 1969) covalentes y atómicos, los cuales se muestran en la tabla 1. Esto fue con el fin de predecir la incorporación y sustitución de los iones en la estructura cristalina de $CaCO_3$.

Tabla 1. Radios iónicos, covalentes y atómicos en Angstroms (Å) de los átomos sustituidos.

Ba^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Sr^{2+}	Se^{4+}	As^{4+}
Radios iónicos					
1.35	1.20	0.74	1.13	1.98	2.22
Radios covalentes					
1.98	1.47	1.25	1.91	1.16	1.20
Radios atómicos					
2.22	1.75	1.38	2.15	1.4	1.39

Para e estudio del intervalo de composiciones, se partió de la realización de los cálculos correspondientes a las cantidades necesarias de Aragonito y Witherita $BaCO_3$, Cerusita $PbCO_3$, Smithsonita $ZnCO_3$, Estroncinita $SrCO_3$, selenato de sodio Na_2SeO_4, es un agente oxidante, el cual puede ser reducido a selenito Na_2SeO_3, de Se^{6+} a Se^{4+} respectivamente; arsenito de sodio $NaAsO_2$ y arseniato de sodio Na_3AsO_4, en los que el el arsenico está en los estados de oxidación As^{3+} y As^{5+} respectivamente.

Las composiciones para las sustituciones isovalentes fueron de acuerdo a la estequiometría $M_{1-x}Aragonito_x$, M^{2+} = Ba, Pb, Zn, Sr; X = 0.0 a 1.0. Para las sustituciones aliovalentes la estequiometría fue $A_{0.5-x}Aragonito_{0.5}$, A = $Se^{4+,6+}$ y $B_{0.5-x}Aragonito_{0.5}$, B = $As^{3+,5+}$; x = 0 a 0.5

La cantidad a preparar de los productos fue de 10 gramos. Una vez realizados los cálculos, las cantidades se pesaron en una balanza analítica OERTLING modelo NA 114 con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. Las mezclas de estas sustancias fueron molidas en un mortero de ágata marca SPI SUPPLIES de 10 mm de diámetro, utilizando acetona marca BAKER para homogenización. Una vez evaporada la acetona completamente, las mezclas fueron depositadas en crisoles de porcelana, los cuales fueron colocados dentro de una mufla marca THERMOLYNE con capacidad máxima de temperatura de 1200°C. Los tratamientos térmicos fueron de temperatura ambiente, e incrementándose 50 °C/15 minutos hasta llegar a 350°C, manteniéndose a esta temperatura por 12 horas. Posteriormente la temperatura se elevó a 450 °C/18 a 48 horas. En el caso de las muestras que contenía bario se dejaron a la misma temperatura solo que durante 5 días. Después de cada tratamiento térmico las muestras eran analizadas por DRX de polos.

Resultados y discusión

Difracción de rayos –X de polvos

Los polimorfos del carbonato de calcio, $CaCO_3$, son Calcita Aragonita y Vaterita. El Aragonito exhibe sistema ortorrómbico, en la clase bipiramidal rómbica (2/m 2/m 2/m ó mmm). Su grupo espacial es Pmcn, lo que indica que la celda unitaria es simple o primitiva. En la tabla 2 (a), (b) y (c) se muestran los datos cristlográficos de estos tres polimorfos, los cuales servirán para comprobación de la fase obtenida experimentalmente en la sustitución isomórfica en la estructura del $CaCO_3$.

Tabla 2. Polimorfos del carbonato de calcio, $CaCO_3$.

(a) Calcita 5-0586 (ICDD)	$CaCO_3$
Rómbico (R) Pseudohexagonal	R-3c(167)
a = 4.989 Å; c = 17.062 Å	V = 367.78 Å
a = b = g = 90°	Z = 6
M = 100.09 gmol^{-1}	D = 2.711 g/cm3

2q(°)	d (Å)	I	hkl
29.4049	3.035	100	104
39.4009	2.285	18	113
43.1447	2.095	18	202

(b) Aragonito 5-0453 (ICDD)	$CaCO_3$
Ortorrómbico (F)	Pmcn (62)
a = 4.959 Å; b = 7.968 c = 5.741 Å	V = 226.85 Å
a = b = g = 90°	Z = 6
M = 100.09 gmol^{-1}	D = 2.931 g/cm^3

2q(°)	d (Å)	I	hkl
34.7443	2.580	41	111
42.3749	2.131	28	130
50.8269	1.795	100	221

(c) Vaterita 24-0030 (ICDD)	$CaCO_3$
Hexagonal (P)	P63/mmc (194)
a = 4.13 Å; c = 8.49 Å	V = 125.41 Å
a = 90°; g = 120°	Z = 2
M = 100.09 gmol^{-1}	D = 2.65 g/cm3

2q(°)	d (Å)	I	hkl
24.8712	3.557	51	100
27.0302	3.296	100	101
32.7160	2.735	62	102

En la figura 2 se exhiben los patrones de difracción de la Calcita, Aragonito y Vaterita, que corresponde a los dato de la tabla 2.

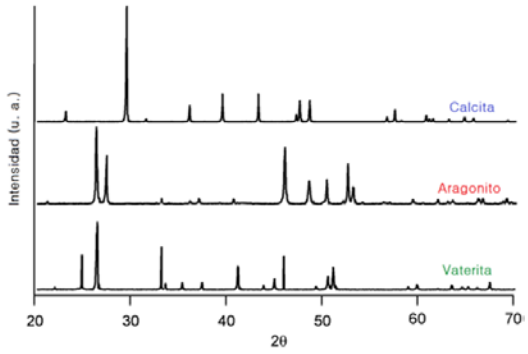


Figura 2. DRX de polvos de Calcita, Aragonito y Vaterita.

Las soluciones sólidas, se caracterizan por la presencia de una sola fase, es decir, los componentes que la conforman son indistinguibles entre sí. Otra de las características de las soluciones sólidas, es que su composición es variable y solo se distingue una sola fase. Pero existe cierto límite en la composición, denominado límite de solubilidad, el cual indica máxima cantidad de uno de los componentes que puede estar disuelto en otro. Al ser la composición variable, las propiedades de las soluciones están en función de la composición, por una parte. Por otra, existe la ley de Vegard, que tiene origen en la modificación de la estructura cristalina, el parámetro de red de la celda unitaria y la composición tienen una relación linealmente proporcional (Cordero et al., 2015). De acuerdo a esta ley los parámetros de red solo se ven afectados por el tamaño de los átomos o iones que están involucrados en la formación de soluciones sólidas, por lo que fue necesario recurrir al valor de los radios iónico y covalentes principalmente, sin perder de vista los radios atómicos. La variación de los parámetros de red se puede proponer de la manera siguiente:

$$a_{1,2}^{n} = a_1^{n}\, c_1 + a_2^{n}\, c_2$$

Para entender esto, tomamos el caso de los componentes de la primera solución sólida: Witherita $BaCO_3$-Aragonito. En donde $a_{1,2}$, a_1 y a_2 son los parámetros de red en la solución sólida, Witherita $BaCO_3$, y Aragonito respectivamente; c_1 y c_2 son las concentraciones respectivas, fracción mol o composición, y n es un número arbitrario que describe la variación. La Ley de Vegard (Vegard, 1921) sugiere que el valor de n = 1 para muchas de las sustancias químicas. En tanto, la base de argumentos teóricos de Grimm and Herzfeld (1923) predice que n = 8. Sin embargo, la Ley de volúmenes aditivos de Retger, toma a n = 3. Así los parámetros de red para la serie de soluciones solidas de Witherita $BaCO_3$-Aragonito, se tomaron en base a los parámetros de red de la tabla 2. En todos estos casos los datos fueron de una precisión suficiente al implicar un exponente de n = 1.

La serie de soluciones sólidas obtenidas por reacciones químicas en estado sólido que involucraron tratamientos térmicos de 450 °C/18-48 horas, fueron analizadas por difracción de rayos –X. Primero de cada ángulo 2θ medido, el parámetro de red fue determinado y se graficó contra la función de extrapolación $\cos^2\theta/\text{sen}\,\theta$, para eliminar los errores sistemáticos. Tal análisis indicó que la incertidumbre en el parámetro de red era 0,005%. Si la incertidumbre en la composición fue de 0.1%, entonces se puede esperar una incertidumbre adicional en el parámetro de red de 0.005%. Así la incertidumbre esperada es entonces 0.01%. Los valores experimentales de los parámetros de red fueron utilizados para encontrar los valores mínimos cuadrados del exponente *n*. Los parámetros de red encontrados fueron: Witherita $BaCO_3$: $a = 4.8927$ Å, $b = 7.768$ Å, $c = 5.541$ Å, con $c_1 = 1$ y Aragonito: $a = 4.959$ Å; $b = 7.968$ $c = 5.741$ Å, con $c_2 = 1$. Los valores obtenidos experimentalmente de difracción de rayos – X se muestran en las tablas 1 y 2. Estos valores fueron comparados con la base de datos del International Centre for Diffracción Data, 2013, (ICDD) con las tarjetas del Powder Diffraction File (PDF) 00-05-378 para Witherita $BaCO_3$, Cerusita $PbCO_3$ 00-05-417, Smithsonita $ZnCO_3$ 00-08-449, Estroncinita $SrCO_3$ 00-05-418, Selenito Na_2SeO_3 00-06-362, Arsenolita As_2O_3 00-04-566.

En la figura 3 se muestra el diagrama binario para $CaCO_3$ y $M^{2+}CO_3$, se puede observar la fase formada con omisión al incorporar los iones Mn^{2+}, esta es $KBr_{0.6}\,M^{2+}_{0.4}$: Mn^{2+}: Ba, Pb, Zn, Sr, cuya composición corresponde a M_{1-x}Aragonito$_x$; siendo la temperatura más baja de fusión 417°C para una composición de X = 0.4. El tamaño de cristalito para esta fase es: $a = 4.954$ Å que concuerda en gran acercamiento con los parámetros de red del Aragonito.

Las tablas 3, 4; las figuras 3, 4 y 5, 6 muestran los valores del tamaño del parámetro de red y el volumen de la celda para cada composición, para graficar y comprobar la linealidad la cual indica que se trata de solución solida continua, de acuerdo a la ley de Vegard graficando en este caso composición mol versus volumen de la celda.

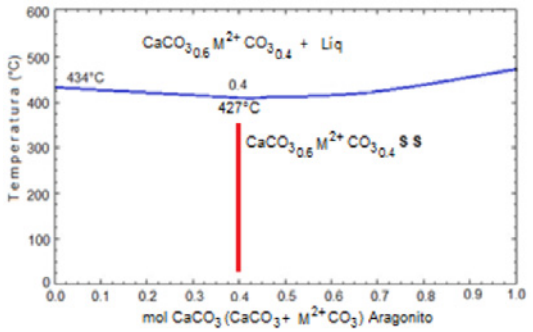


Figura 3. Diagrama de fases binario de las soluciones sólidas de $CaCO_3$ y $M^{2+}CO_3$ Aragonito/Ba^{2+}.

Tabla 3. Tamaño de la celda y volumen para cada composición $CaCO_3$ y $M^{2+}CO_3$ Aragonito/Ba^{2+}.

Composición X	Parámetro de celda ***a*** (Å)	Volumen de la celda (Å)
0.0	4.954	285.12
0.1	4.953	285.18
0.2	4.955	286.08
0.3	4.952	286.09
0.4	4.957	286.25
0.5	4.954	286.26
0.6	4.956	286.72
0.7	4.958	286.72
0.8	4.957	287.40
0.9	4.959	287.48
1.0	4.953	287.99

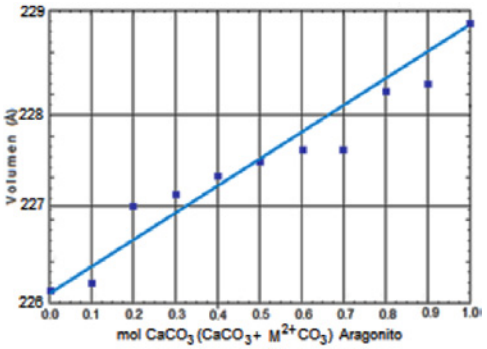


Figura 4. Ley de Vegard para $CaCO_3$ y $M^{2+}CO_3$. Aragonito/Ba^{2+}.

Tabla 4. Tamaño de la celda y volumen para cada composición $CaCO_3$ y $M^{2+}CO_3$ Calcita/Se^{4+}, As^{5+}.

Composición *X*	Parámetro de celda ***a*** (Å)	Volumen de la celda (Å)
0.0	4.984	367.73
0.1	4.982	367.72
0.2	4.983	367.74
0.3	4.981	367.75
0.4	4.981	367.77
0.5	4.982	367.78
0.6	4.984	367.76
0.7	4.985	367.79
0.8	4.987	367.70
0.9	4.989	367.70
1.0	4.986	367.71

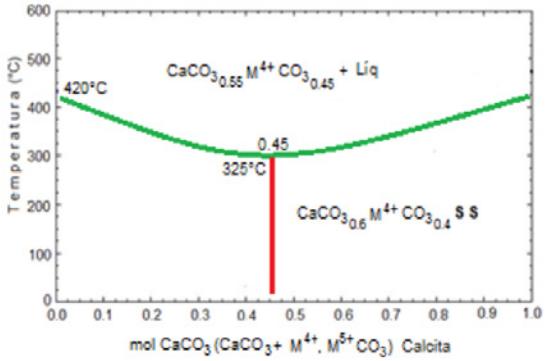


Figura 5. Diagrama de fases binario de las soluciones sólidas de $CaCO_3$ y $M^{2+}CO_3$ Calcita/Se^{4+}, As^{5+}.

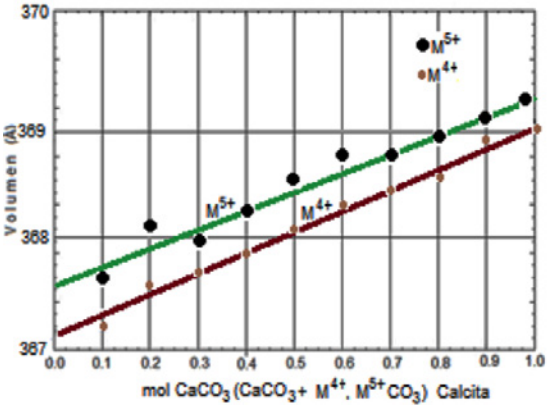


Figura 6. Ley de Vegard para $CaCO_3$ y $M^{4+,\,5+}CO_3$. Calcita/Se^{4+}, As^{5+}.

Los patrones de difracción de Rayos –X de polvos experimentales de las soluciones sólidas se muestran en la figura 7. Mediante este estudio quedó demostrada la sustitución isomórfica de Witherita $BaCO_3$/Aragonito, Cerusita $PbCO_3$/Aragonito, Smithsonita $ZnCO_3$/Aragonito, Estroncinita $SrCO_3$/Aragonito, Selenito Na_2SeO_3/Aragonito, Arsenolita As_2O_3/Aragonito. Es decir, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+} en forma de carbonatos quedaron sustituidos en la estructura del Aragonito. En tanto, Se^{4+} en forma de selenito SeO_3^{2-}; y As^{3+} en forma de selenito AsO_2^{1-} quedaron sustituidos en la estructura de la calcita.

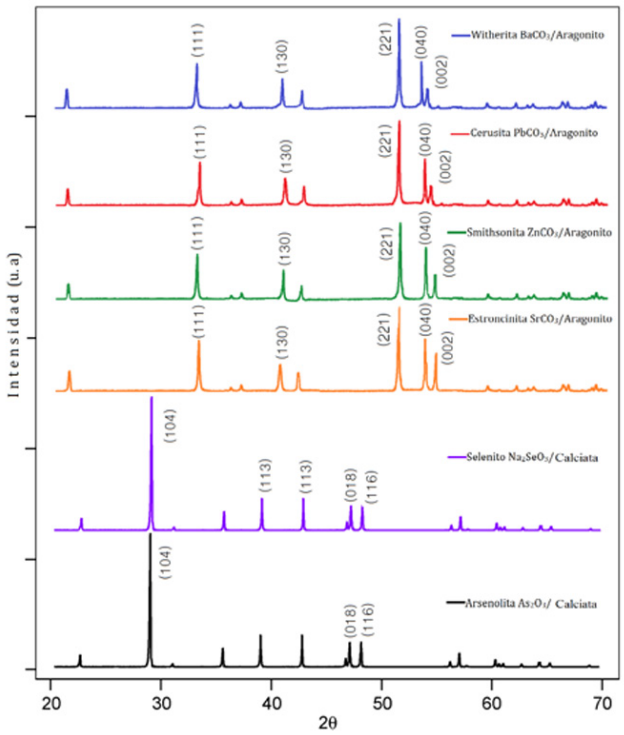


Figura 7. Patrones de difracción que muestra la sustitución isomórfica de Witherita $BaCO_3$/Aragonito, Cerusita $PbCO_3$/Aragonito, Smithsonita $ZnCO_3$/Aragonito, Estroncinita $SrCO_3$/Aragonito, Selenito Na_2SeO_3/calcita, Arsenolita As_2O_3/calcita.

Pero si se parte de la idea, que todos los iones involucrados, son iones moleculares, con estructuras tridimensionales y que por lo tanto su incorporación en la estructura del mineral comienza en la superficie y que luego por un mecanismo de difusión, los iones comienzan a llegar al interior de la estructura. Se podría asumir que Se^{4+} y As^{3+} adquieren forma trigonal piramidal, en tanto Se^{6+} y As^{5+} adquieren forma tetraédrica.

La figura 8 muestra la celda de Aragonito, en la que los iones Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} y Sr^{2+} fueron sustituidos. En tanto la figura 9 exhibe la celda de Calcita, en la que fueron sustituidos los iones Sn^{4+} y As^{5+}. Siendo estructuras ortorrómbico/Aragonito y rómboedral/Calcita. Aunque los parámetros de red son diferentes entre Aragonito y Calcita; los átomos divalentes Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+} fueron sustituidos en Aragonito. En tanto los iones de Se^{4+} y As^{5+} con mayor facilidad se sustituyeron en la calcita.

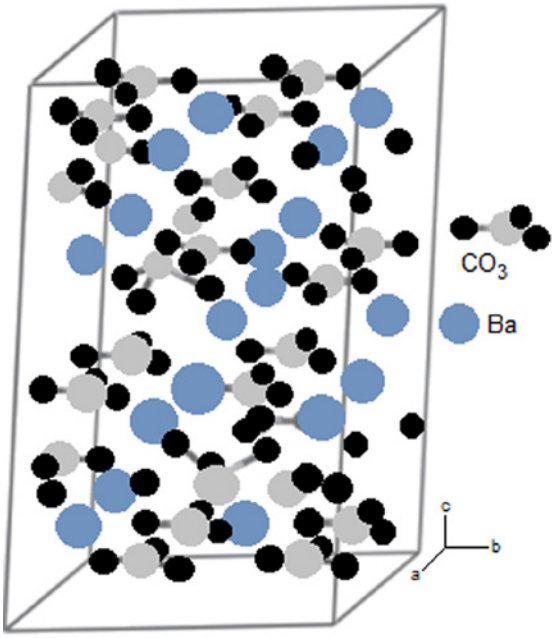


Figura 8. Muestra la celda de Aragonito, en la que los iones Ba^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} y Sr^{2+} fueron sustituidos.

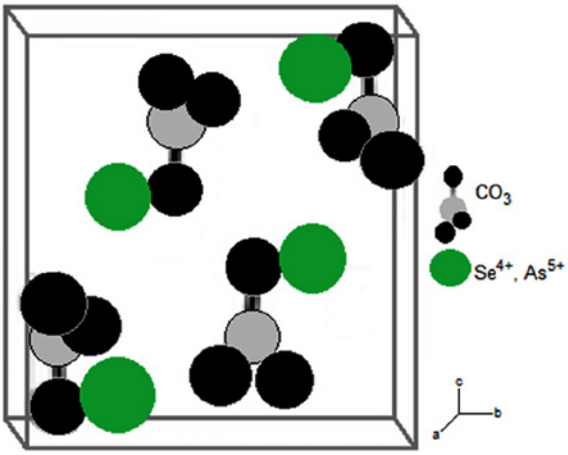


Figura 9. Exhibe la celda de Calcita, en la que fueron sustituidos los iones Sn^{4+} y As^{5+}.

Espectroscopía Infrarroja

La Espectroscopía Infrarroja, se utilizó para el seguimiento de los cambios en los modos de vibración relacionados con el carbonato de calcio $CaCO_3$ y sus tres polimorfos Calcita, Aragonito y Vaterite por la sustitución isomórfica. Fue posible determinar una correlación de modo vibratorio activo, el cual corresponde a las diferencias de cistalinidad durante el calentamiento. De los tres modos característicos de carbonato de IR activo, el modo de flexión en el plano (ν4) muestra los cambios más pronunciados con el calentamiento en estos polimorfos que tienen disposiciones de carbonato planar en Calcita, Aragonito y Vaterita. Por el contrario, este modo prácticamente no cambia en la vaterita, que tiene una disposición inclinada de las moléculas de carbonato. La tendencia de que ocurra en el modo ν4, es porque fue el más susceptible a estos cambios. Aunque dependiendo de la preparación de las muestras y las geometrías pueden causar diferencias en la anchura e intensidad de las señales de FTIR.

La calcita exhibió tres bandas de absorción IR bien separadas, debido a que hay un intervalo de diferentes grados de orden cristalino que puede acomodar, que van desde amorfo a cristalino único, así mismo dependiente de la temperatura.

Los espectros de las muestras de carbonato se midieron en el modo de transmisión, en el intervalo de 4000-500cm^{-1} con una resolución de 1cm^{-1}. Para ello, las muestras se trituraron con KBr de grado espectrofotométrico, se hicieron pastillas de 7mm de diámetro, bajo presión de 2 toneladas, y el gránulo resultante se fijó a la etapa de montaje con epoxi térmico. Para obtener una mejor relación señal/ruido para las dos señales de interés (ν2 y ν4), se utilizaron cantidades no típicamente elevadas de muestra de carbonato en KBr, aproximadamente 1:20 en peso. Por esta razón, la señal más intensa (ν3) está saturada o más acentuada en todos los espectros.

Para la obtención de datos a temperatura baja se utilizó nitrógeno líquido (Cryo Industries of America RC102-CFM Microscopy Cryostat con un controlador de Cryogenic Control Systems), y bajo vacío a 1 × 106 torr. Las muestras se enfriaron a 77 K, luego se recogieron los espectros a intervalos de 20 K mientras se calentaba a 298K, dejando que la temperatura se equilibrara durante 30 minutos a cada paso de temperatura. A cada temperatura, los espectros se recogieron en 5 puntos diferentes de 250 µm de diámetro.

Los espectros fueron corregidos en la línea de base utilizando el software Bruker OPUS 7.0, después de lo cual se extrajeron los valores de las posiciones de las señales, amplitudes y anchura total a media máxima (FWHM) de los picos de Lorentzian (Wavemetrics IgorPro v6.31). Las funciones de Lorentz son ampliamente utilizadas para el ajuste de picos en los espectros IR y Raman 15,16 y estudios recientes han demostrado que los modos ν2 y ν4 activos con IR en la calcita están bien emparejados por esta función (Straulino, 2008). Para comparaciones precisas, (ν2 a 800-960 cm^{-1} y ν4 a 660-760 cm^{-1}), Aragonito (ν2 a 780-920 cm^{-1} y ν4 a 660-760 cm^{-1}),

vaterita (ν2 a 800-960 cm^{-1} y ν4 a 680-780 cm^{-1}) y calcita (ν2 a 800-960 cm^{-1} y ν4 a 700-760 cm^{-1}).

Los modos de vibración asociados con estas señales de FTIR han sido reportados en la literatura, (Reig, 2002) y los resultados del estudio presentado aquí, concuerdan con los reportados. Fue posible determinar que la curva fuera del plano ν2 (cerca de 870 cm^{-1}) y la curva en el plano ν4 (cerca de 720 cm^{-1}) son las únicas señales distintas en el rango IR medio que pueden estar bien relacionados con la función de Lorentz en las tres polimorfos o fases minerales del $CaCO_3$. Así, los modos ν2 y ν4 son los que se consideraron aquí. Algunos de los modos de vibración restantes en estos carbonatos presentan picos superpuestos, incluyendo ν3 (cerca de 1450 cm^{-1}), y los modos combinados ν1 + ν4 y ν1 + ν3 (cerca de 1800 cm^{-1} y 2500 cm^{-1}, respectivamente). A diferencia de la Calcita y el Aragonito que tienen modos ν1 activos de IR a 1082 cm^{-1} y 1090 cm^{-1}, respectivamente. El Aragonito también tiene una señal adicional en el intervalo ν4, como se observa en las Figuras 10, 11 y 12.

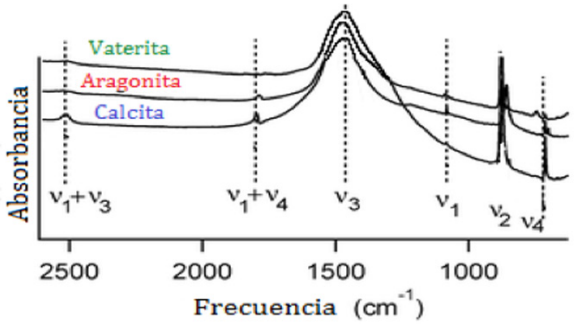


Figura 10. Espectros de FTIR de Calcita, Aragonito y Vaterita absorbancia mostrada en número de onda o frecuencia de 1000 a 2500cm^{-1}.

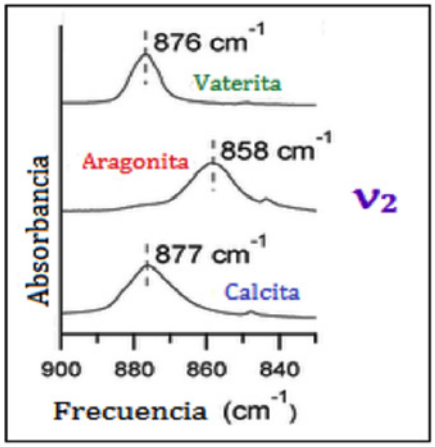


Figura 11. Espectros de FTIR de Calcita, Aragonito y Vaterita a temperatura ambiente en modo ν_2. Los espectros son escalados y desplazados a lo largo del eje vertical para mayor claridad.

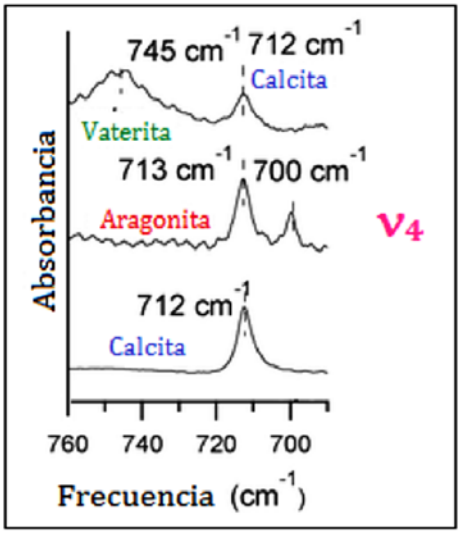


Figura 12. Espectros de FTIR de Calcita, Aragonito y Vaterita a temperatura ambiente en modo ν_4. Los espectros son escalados y desplazados a lo largo del eje vertical para mayor claridad.

Los espectros son escalados y desplazados a lo largo del eje vertical para mayor claridad. (Suzuki, 2011). Se utilizaron grandes cantidades de muestra para aumentar la relación señal/ruido para las señales ν2 y ν4, lo que conduce a valores de unidad de absorbancia saturada para la señal más fuerte. Los espectros FTIR de todas muestras se controlaron mientras se calentaba de 20°C a 500°C con incrementos de 25 grados.

Las figuras 13 y 14 ilustran las tendencias de las señales dependientes de las temperaturas representativas para la calcita. Las señales ν_2 como ν_4 se desplazan a números de onda inferiores y disminuyen en intensidad con el aumento de la temperatura (Saikia, 2008). Paralelamente ocurrieron otros cambios dependientes de la temperatura. En ν_4 se amplía con el aumento de la temperatura, en tanto, la anchura de la señal ν_2 es casi constante. Por otro lado, la intensidad de la señal de ν_4 disminuye más rápidamente que la intensidad ν_2 a medida que aumenta la temperatura.

Los espectros de las figuras 13 y 14 de FTIR de Calcita y Aragonito a diferentes temperaturas. Las flechas indican que las señales ν_2 y ν_4 se desplazan a valores de número de onda o frecuencias inferiores y tienen amplitudes menores a temperaturas más altas.

Los cambios en el espectro IR pueden estar relacionados con cambios en la red cristalina, así como las transiciones de fase y con la naturaleza anarmónica de las vibraciones para la calcita a ~ 727 °C, pero el Aragonit y la vaterita se convierten a calcita en el intervalo de temperatura de 425 – 575 °C respectivamente.

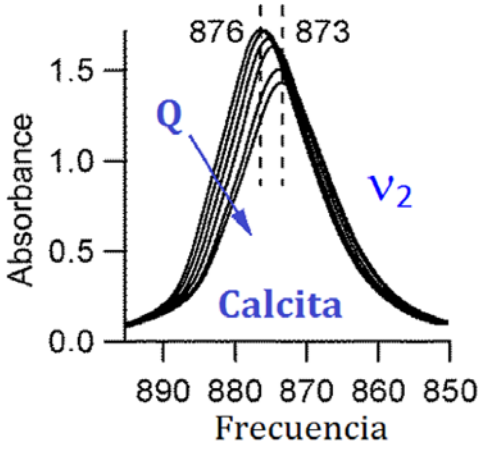


Figura 13. Calcita a diferentes temperaturas, Q es el calor, que expresa que a menor temperatura la la amplitud es mayor.

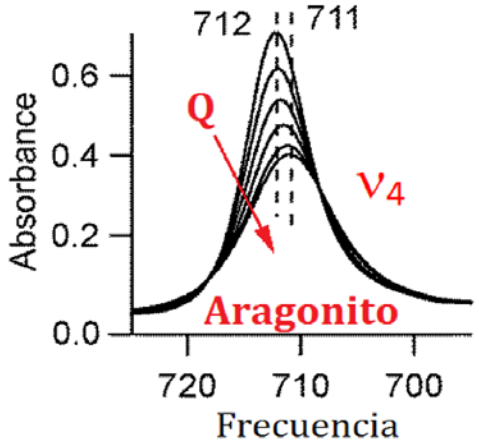


Figura 14. Aragonito a diferentes temperaturas. Se observa que a frecuencias menores la fase de Aragonito manifiesta menores amplitudes en la señal a temperaturas elevadas.

Conclusiones

A temperatura ambiente, los diferentes polimorfos de $CaCO_3$ (Calcita, Aragonito y Vaterita) mostraron patrones de difracción de rayos X claramente distinguibles por lo que se logró diferenciar en qué fase cel carbonato de calcio ocurrieron las sustituciones.

Por DRX de Polvos se determinó que la sustitución isomórfica ocurrió en: (a) Aragonito fueron Witherita $BaCO_3$, Cerusita $PbCO_3$, Smithsonita $ZnCO_3$ y Estroncinita $SrCO_3$.

En la Calcita la sustitución ocurrió con selenato de sodio Na_2SeO_4, reducido a selenito Na_2SeO_3, y arsenito de sodio $NaAsO_2$. Es decir, SeO_3^{2-} Se (IV) y AsO_2^{1-} As (III). En los patrones de difracción se observó una sola fase, lo que indica que se formaron soluciones sólidas.

Por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier fue posible determinar que el $CaCO^3$ exhibió tres bandas de absorción IR bien separadas, debido a que hay un intervalo de diferentes grados de orden cristalino que puede acomodar, que van desde amorfo a cristalino único, así mismo, dependientes de la temperatura. Las flexiones en los planos υ_2 y u_4 son buenos para el $CaCO_3$, las señales se desplazan a frecuencias inferiores. Es decir, se observaron amplitudes menores a temperaturas altas correspondientes al Aragonito; En tanto, las amplitudes mayores a temperaturas bajas correspondieron a la Calcita.

El Aragonito y la Vaterita se convierten a Calcita en el intervalo de temperatura de 425 – 575°C respectivamente. Con estas evidencias, se puede asumir que la sustitución isomórfica se llevó a cabo, quedando el Selenio y Arsénico, que son contaminantes, atrapados en el mineral de calcita y que es posible que perduren bastante tiempo, pues se liberarían hasta que estos vuelvan a ser sustituidos isomorficamente por otros con características semejantes.

También se logró determinar que hay diferentes dependencias de temperatura para dos modos vibratorios prominentes, y que estas diferencias se correlacionan con las disposiciones de empaquetamiento de las unidades de carbonato en las diferentes estructuras cristalinas.

Referencias

Charlet, L., Ansari, A. A., Lespagnol, G., Musso, M. (2001), Risk of arsenic transfer to a semi-confined aquifer and the effect of water level fluctuation in North Mortagne, France at a former industrial site. *Sci. Tot. Env,* 277, 133.

Cordero, Zachary C., Schuh, Christopher A. (2015). Phase strength effects on chemical mixing in extensively deformed alloys, Acta Materialia, Elsevier. **82**(1): 123-136, doi: 10.1016/j.actamat.201409.009.

Fernández-Martínez A., Cuello G.J., Johnson M.R., Bardelli F., Charlet L., Rom*án-Ross G., Turrillas X. (2008).* Arsenate Incorporation in Gypsum Probed by Neutron, X-ray Scattering and Density Functional Theory Modeling, , *J. Phys. Chem. A*. 112, 5159.

Erwin K. M., Regev L., Boaretto E., Addadi L., Weiner S., Kronik L. and Curtarolo S. (2002), identified a crystallinity-sensitive IR mode in SiO_2 that corresponds to an octahedral site, *Adv. Mater.*, 23, 550–554.

Fernández M. A., Román R. G., Cuello G. J., Turrillas X., Charlet L., Johnson M. R., Bardelli F. (2006), Arsenic

uptake by gypsum and calcite: *Modelling and probing by neutron and X-ray scattering, Physica B* 385-386, 935.

Gómez V. L. S. López A. P. (2012), Influence calcium carbaonate nanoparticles. *Materials Characterization*, 61, (2), 168-184.

ICDD Powder Diffraction File, (2013). *International Centre for Diffraction Data,* 12 Campus Boulevard, Newton Square, 19073-37720.

Juillot F., Idelfonse, P. H. Morin G., Calas G, DeKersabiec, Benedetti, M. (1999), Remobilization of arsenic from buriedwastes at an industrial site: Mineralogicaland geochemical control*. Appl. Geochem,* 14*,* 1031-1048.

McLean J. E., Furthmüller J. (2002). Vienna Ab Initio Simulation Package, Technische Universität Wien, 1999; *Phys. Rev*. B 54, 11 169.

Pitteloud C., Powell D.H., González M. A., Cuello G. J. (2003). Neutron diffraction studies of ion coordination and interlayer water structure in Smectite clays: lanthanide (III)-exchanged Wyoming montmorillonite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 217, 129.

Reig F. B., Adelantado J. G., Moreno M. M. (2002). Raman spectra have exactly two independent spectral features *Talanta*, 58, 811–821.

Reig F. B., Adelantado J. G., Moreno M. M. (2002). Raman spectra have exactly two independent spectral features *Talanta*, 58, 811–821.

Saikia B. J., Parthasarathy G. and Sarmah N. (2008), Substituted polymorphs of calcium carbonate, *Bull. Mater. Sci.*, , 31, 775–779.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969). Effective Radii in Oxides and Fluorides*, Acta Crystallography*, B 25, pp 925 -927.

Straulino V., Cuello G. J., Román-Ross G., Sobolev O., Charlet L., SkipperN.T. (2008). Pollutant speciation in water and related environmental treatment issues in Neutron Applications in Earth, *Energy, and Environmental Sciences*, 2012-2019.

Suzuki M., Kogure T., Weiner S. and Addadi L. (2011). One possible advantage of using temperature as a screening strategy for crystallinity dependent vibrational modes *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11, 4850–4859.

Vegard L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Ramfüllung der atome, *Zeitschrift für Physik*, 5 (1), 17-26.

Xu Ben and Poduska Kristin M. (2014), Linking crystal structure with temperature-sensitive vibrational modes in calcium carbonate minerals, *Memorial University of Newfoundland* St. John's, NL A1B3X7, Canada, 132-140.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio y caracterización de obsidianas de la Sierra de las Navajas

Chávez Martínez Margarita[1*], Salcedo Luna María Cecilia[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1], Hernández Martínez Leonardo[1], Ávila Jiménez Miguel[1], Cruz Colín María del Rocío[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C. P. 02200. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Lab. Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
28/agosto/2017

Palabras clave
Obsidiana, Sierra de las Navajas

Keywords
Obsidians, Sierra de las Navajas

RESUMEN

Se realizó un estudio y caracterización de diversas obsidianas provenientes de Sierra de las Navajas, que forma parte del eje Neo volcánico cercano al Valle de Teotihuacán. Por Difracción de Rayos–X (DRX), se determinaron las fases mineralógicas de cuarzo SiO_2, Anortoclasa $K_{0.141}\ Na_{0.856}Ca_{0.026}Al_{1.077}Si_{2.927}O_8$, Pirrotita $Fe_{0.941}S$, Manganeso de hierro $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$, Muscoviota $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$. Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), Fluorescencia de Rayos–X (FRX), se logró conocer los elementos químicos en partes por millón de Si, Na, Al, K, Rb, Ca, Ba, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Nb, Ti, Y, V, Zr, Cu, Cr, Th, P y Pb. En general la morfología y tamaño de las partículas observadas por microscopía electrónica de barrido fueron heterogéneas, esto fue observado por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). El brillo de las partículas se debe a la presencia de Muscuvita. Se puede asumir que el color de las obsidianas es porque algunos de estos elementos químicos quedan atrapados en la red de la Anortoclasa.

ABSTRACT

A study and characterization of several obsidians from Sierra de Las Navajas, which forms part of the Neo volcanic axis near Teotihuacan Valley, was carried out. By X-Ray Diffraction (XRD), the mineralogical phases of SiO_2 quartz, Anortoclase $K_{0.141}\ Na_{0.856}Ca_{0.026}Al_{1.077}Si_{2.927}O_8$, Pirrotite $Fe_{0.941}S$, Iron manganese $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$, Muscovite $KAl_2\ (AlSi_3O_{10})\ (OHF)_2$. By Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), X-Ray Fluorescence (XRF), it was possible to know the chemical elements in parts per million of Si, Na, Al, K, Rb, Ca, Ba, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Nb, Ti, Y, V, Zr, Cu, Cr, Th, P and Pb. In general, the morphology and size of the particles observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) were heterogeneous. The particle brightness of some samples is due to the presence of Muscuvite. It can be assumed, that the color of the obsidians is due to some of these chemical elements remain trapped in the Anortoclase network.

Introducción

Todas las rocas cortantes son de origen celeste, cuando caen en la tierra fecunda la tierra. La obsidiana que se encuentra en las minas es la prueba del contacto celeste, del rayo celeste que cae en la matriz de la tierra, es como un semen divino que se ha quedado congelado. Esta es la obsidiana considerada como algo divino, que ha quedado entendido así, como parte de las culturas prehispánicas del México. El minero se mete en las entrañas, en la matriz de la tierra y es un lugar ajeno que no le corresponde, entonces tiene que ser un hombre santo, puro, para que pueda obtener los productos que necesita (Pastrana, 2013).

Las obsidianas tienen aspecto de vidrio; fue muy utilizada por los indios prehispánicos para hacer cuchillos, flechas, espejos, y otros objetos tallados, que hoy en día son verdaderas joyas arqueológicas. En aquellas culturas, aseguraban sus dotaciones, para las actividades bélicas, religiosas, o para elaborar herramientas. Posterior y posiblemente a nivel de intercambio, era introducida en el mercado para que toda la población tuviera instrumentos, para la producción en general de los objetos más simples, pero básicos y así obtener objetos más complejos. Por ejemplo, para el corte del ixtle, de la madera, así como su talla; para trabajar el maguey, entre otras. Los repercutores de basalto son rocas esféricas que se utilizaban y que hoy en día se siguen utilizando para el corte de los bloques de obsidiana. García y Pastrana 2012). La obsidiana es el material cortante natural que tiene los filos más agudos. No hay nada natural que sea más agudo y que penetre más que la obsidiana. Una punta de flecha de obsidiana penetra más que una de metal porque no tiene fricción. Los españoles solían decir la obsidiana corta dulcemente. Cuando hay un suministro de obsidiana estable en una sociedad, significa que la sociedad tiene un poder estable. La obsidiana fue como la edad del hierro en nuestro México prehispánico (Pastrana, 2013).

En la actualidad hay proyectos de investigación de obsidianas, como el de Cantona en Puebla, o como el presente estudio y caracterización de obsidianas de la Sierra de las Navajas. Es una población con sus propios yacimientos, y que de ahí, varios de los talleres del Valle de Teotihuacán se proveen. Así todas las piezas ornamentales de reproducción, que muestran la historia de nuestras culturas prehispánicas, elaboradas con obsidiana, en los más de 400 talleres de Teotihuacán, son una muestra de grandeza en la artesanía del México actual a nivel mundial. (Secretaria de Economía, 2017).

Una de las piezas más llamativas del museo de la obsidiana, en el Museo de Antropología, ciudad de México, es el "Mono de obsidiana". Es una vasija elaborada de obsidiana negra. Se aprecia el acabado de la superficie completamente lisa. Fue elaborada con técnicas distintas de trabajo de la lítica, como percusión, presión, pulido, esto se muestra en la figura 1 (Olmedo, 2016).



Figura 1. Mono de Obsidiana, Posclásico tardío (1250-1521 d. C). Museo de Antropología, Cd. de México.

Científicamente, la Obsidiana es lava fundida enfriada con tanta rapidez que no tuvo tiempo de cristalizar, y aunque lo parezca no es un mineral, porque no es cristalina. Es una roca ígnea volcánica de alta dureza, perteneciente al grupo de los silicatos. Se clasifica como "vidrio" debido a que su estructura atómica es desordenada. Tiene una composición química de alumino silicatos, en mayor porcentaje de óxidos silíceos (composición muy parecida al granito). Suele ser de color negro, aunque puede variar según el contenido de impurezas; del verde muy oscuro, al rojizo y estar veteada en blanco, negro y rojo. El nombre de obsidiana, proviene del latín "obsidianus lapis" (piedra de Obsius), romano que la descubrió en Etiopia (Cobean, 2002; Spence y Parson 1972).

El presente trabajo muestra un estudio y caracterización de nueve obsidianas provenientes de Sierra de las Navajas, que forma parte del eje Neo volcánico cercano al Valle de Teotihuacán. La figura 2 muestra la ubicación de la Sierra de las Navajas.



Figura 2. Estado de Hidalgo y sus 84 Municipios. La sierra de las Navajas, está comprendida entre los municipios de Acatlán, Huasca de Ocampo, Mineral de Monte, Epazoyucan, Singuilucan, y Tulancingo (Tomado de economía.gob.mx, 2015).

Por Difracción de Rayos–X (DRX), se determinaron las fases minerales de Cuarzo SiO_2, Muscovita $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$, Ferrita Fe_2O_3, Pirrotita $Fe_{0.941}S$, Anortoclasa $K_{0.141}Na_{0.856}Ca_{0.026}Al_{1.077}Si_{2.927}O_8$, manganeso de hierro $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$. Con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y por Fluorescencia de Rayos–X (FRX) se logró conocer los elementos químicos en partes por millón de Si, Na, Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, Th, Rb, Sr, Y, Zr, Cu, Cr, y Pb. En cuanto al estudio realizado con Plasma de Acoplamiento Inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS), hubo mucha interferencia de elementos, por lo que no se consideró.

Metodología

Las muestras de obsidiana fueron limpiadas cuidadosamente con guantes de carnaza, para evitar cortarse las manos, ya que es tan filosa como un bisturí. El polvo que cubría las obsidianas fue analizado por DRX. Posteriormente, la obsidiana fue triturada con piedra basáltica y molida en un micromolino bullet, marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 1.5 minutos. Después fue pasada por la malla 325, obteniendo un tamaño de partícula de 43 µm, y así poder ser analizada por DRX. Se utilizó un difractómetro BRUKER, D8 Advance Da Vinci. La radiación fue $CuK\alpha_1$ con $\lambda = 1.54060$ Å, con detector Lynx Eye. Los estudios de morfología y análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) a superficies de una muestra sólida de Obsidiana, se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 170 y 2000 X aumentos o de magnifisencia. Para acelerar los electrones se utilizaron diferencias de potencial de voltajes bajos, y altos de 20 kV.

Otras técnicas analíticas fueron utilizadas para el estudio elemental, ya que uno de los principales objetivos de este estudio, fue el de dar una explicación a:

¿Por qué hay obsidianas de colores diferentes?

Una de las técnicas fue por Plasma de Acoplamiento Inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS), solo que, mediante este estudio, hubo mucha interferencia de elementos, es decir, se pueden analizar todos los elementos de la tabla periódica, excepto el oxígeno. Así que, por lo pronto, no hubo mucha confiabilidad en los resultados.

La otra técnica que dio mejores resultados, y que por medio de la cual, fue posible determinar la cantidad de elementos ligeros y pesados fue por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos–X (FRX). Se logró conocer los elementos químicos en partes por millón de Si, Na, Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, Th, Rb, Sr, Y, Zr, Cu, Cr, y Pb. Se utilizó un espectrómetro secuencial de rayos X (Rigaku Primus II), equipado con tubo de rodio (Rh) y ventana de berilio (Be) de 30 micras, utilizado en la determinación de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K y P) y elementos traza (Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Nb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Th y Pb). Los errores estimados en las determinaciones fueron menores a 1% en elementos mayores y menores a 4% en elementos traza. En todos los casos las curvas de calibración han sido construidas con estándares emitidos por National Institute of Standards & Technology (NIST): Standard Reference Material.

Las muestras de las nueve obsidianas estudiadas se exhiben en la figura 3. Una de ellas es una manita arqueológica que data de 1880, conservada por la familia Rodríguez del Sur de la Ciudad de México y que es parte de la historia de esta familia.



Figura 3. Las muestras de obsidianas estudiadas.

Resultados y discusión

Difracción de rayos –X de polvos (DRX)

Los resultados del análisis por Difracción de Rayos-X (DRX), para los minerales en polvo que cubrían las muestras de obsidiana fueron Albita, Anortita y Quarzo y son mostrados en la tabla 1.

En general, en las obsidianas se comprobaron las fases minerales de Cuarzo SiO_2, Muscovita $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$, Ferrita Fe_2O_3, Pirrotita $Fe_{0.941}S$, Anortoclasa $K_{0.141}\ Na_{0.856}Ca_{0.026}Al_{1.077}Si_{2.927}O_8$, manganeso de hierro $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$; (ICDD-PDF 2013).

Tabla 1. Minerales que cubrían las Obsidianas.

Feldespato Plagioclasa (Albita) PDF 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 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 045-1045	α-SiO_2

Los difractogramas que muestran señales de cristalinidad en las obsidianas se muestras en las figuras 4 a 12.

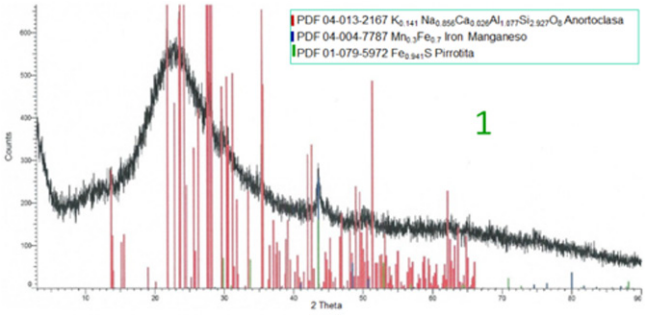


Figura 4. Resultados por DRX, para la obsidiana 1 de color verde.

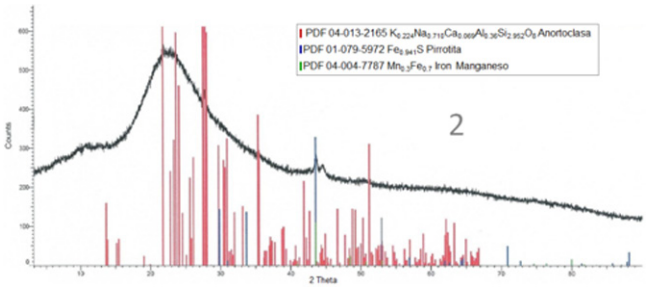


Figura 5. Resultados por DRX, para la obsidiana 2 de color gris.

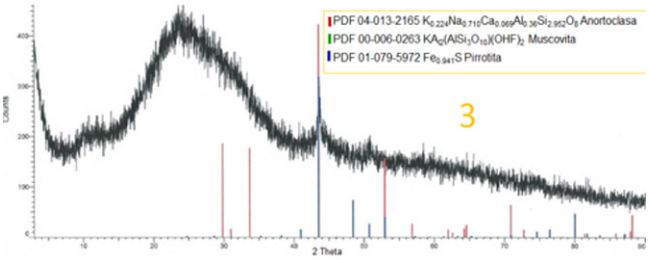


Figura 6. Resultados por DRX, para la obsidiana 3 de color dorada.

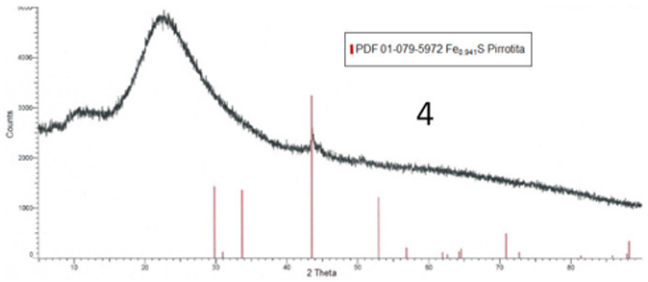


Figura 7. Resultados por DRX, para la obsidiana 4 de color negra.

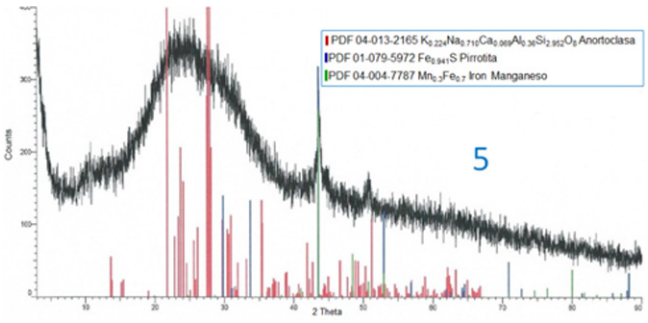


Figura 8. Resultados por DRX, para la obsidiana 5 de color azul.

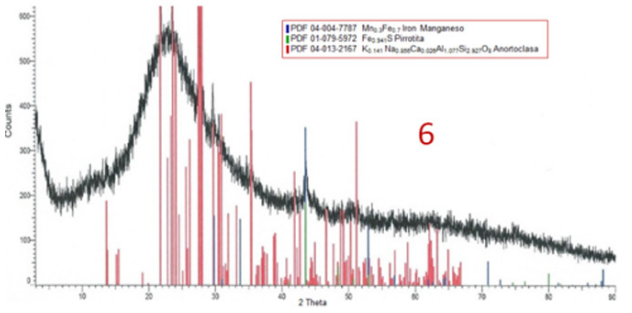


Figura 9. Resultados por DRX, para la obsidiana 6 de color roja.

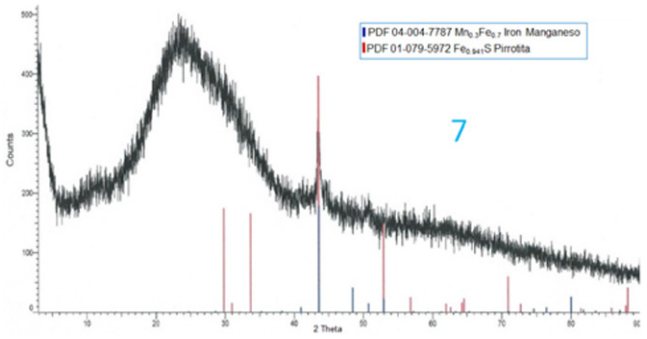


Figura 10. Resultados por DRX, para la obsidiana 7 de color acua.

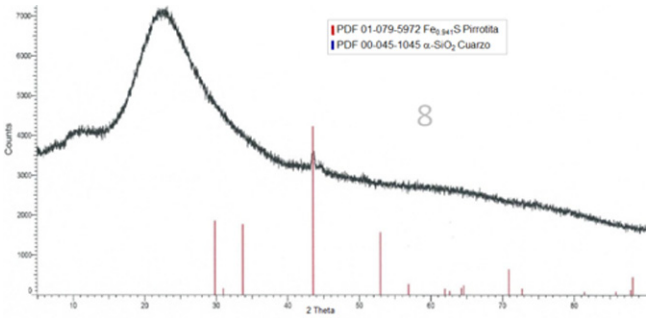


Figura 11. Resultados por DRX, para la obsidiana 8 incolora.

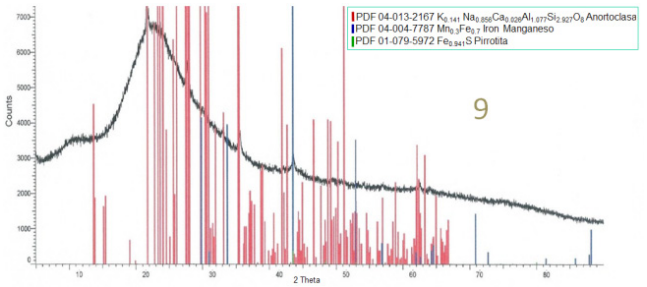


Figura 12. Resultados por DRX, para la obsidiana 9 manita arqueológica.

La figura 13 muestra algunos de los difractrogramas de las obsidianas, en las que se eliminó el ruido de fondo, esto ayudo a percibir señales de cierta cristalinidad. Por lo que, por este estudio quedó demostrado que las obsidianas estudiadas aquí tienen ciertas fases cristalinas. La tabla 2 muestra el contenido de las fases determinadas en cada una de las obsidianas. El trabajo se desarrolló utilizando la base de datos del International Centre for Diffraction Data con los Powder Driffaction File ICDD-PDF, 2013).

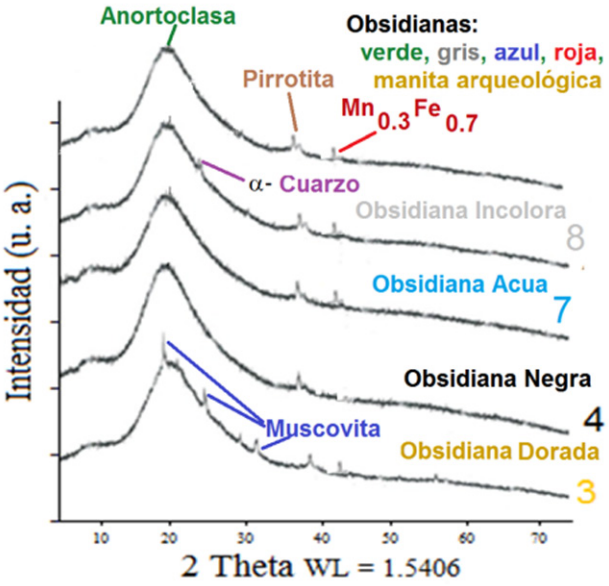


Figura 13. Señales de Difracción principales para las fases cristalinas encontradas en las obsidianas estudiadas.

Tabla 2. Fases mineralógicas encontradas en las obsidianas estudiadas cotejadas con la base de datos del (ICDD-PDF).

Obsidiana	Fases mineralógicas encontradas
1. Verde 2. Gris 5. Azul 6. Roja 9. Manita arqueológica	PDF 04-013-2167 $K_{0.141}$ $Na_{0.856}Ca_{0.026}Al_{1.077}Si_{2.927}O_8$ Anortoclasa PDF 04-004-7787 $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$ Iron Manganese PDF 01-079-5972 $Fe_{0.941}S$ Pirrotita
3. Dorada	PDF 04-013-2165 $K_{0.224}Na_{0.710}Ca_{0.069}Al_{0.36}Si_{2.952}O_8$ Anortoclasa PDF 00-006-0263 $KA_{l2}(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$ Muscovita PDF 01-079-5972 $Fe_{0.941}S$ Pirrotita
4. Negra	PDF 01-079-5972 $Fe_{0.941}S$ Pirrotita
7. Acua	PDF 04-004-7787 $Mn_{0.3}Fe_{0.7}$ Iron Manganeso PDF 01-079-5972 $Fe_{0.941}S$ Pirrotita
8. Incolora	PDF 01-079-5972 $Fe_{0.941}S$ Pirrotita PDF 00-045-1045 a-SiO_2 Cuarzo

Las tres señales más intensas para cada una de las fases cristalinas encontradas en las obsidianas, se muestran en la tabla 3. Aun cuando las señales no son muy intensas, corresponden intrínseca e inminentemente a las fases mineralógicas relacionadas en cada uno de los espectros de difracción de las obsidianas. Como se puede apreciar en

todos los difractogramas, en las tablas 2 y 3, asociándolas y resumiéndolas en la figura 13, las señales de difracción de rayos –X para las obsidianas de color verde, gris, azul, roja y la manita arqueológica, las principales fases mineralógicas fueron Anortoclasa, Pirrotita y manganeso de hierro. Para la obsidiana incolora las señales más fuertes fueron α-Cuarzo y Pirrotita. En tanto, para la obsidiana acua fueron Pirrotita y manganeso de hierro. La obsidiana negra mostro solo pirrotita. Por último la obsidiana dorada Mostro señales de Muscovita, Anortoclasa, Pirrotita y manganeso de hierro como las principales fases, pero también tiene α-Cuarzo.

Tabla 3. Las tres señales más intensas para cada una de las fases cristalinas.

α-Cuarzo			
2θ(°)	d (Å)	I	hkl
20.8595	4.2549	16	100
26.6393	3.3435	100	101
50.1375	1.8179	13	112
Anortoclasa			
2θ(°)	d (Å)	I	hkl
21.7634	4.0803	68	201
27.6026	3.2289	99	040
27.8883	3.19.65	76	002
Pirrotita			
2θ(°)	d (Å)	I	hkl
29.8289	2.9928	44	100
33.7103	2.6566	42	002
43.5413	2.0768	99	102
Iron manganese			
2θ(°)	d (Å)	I	hkl
43.5737	2.0754	99	411
48.4509	1.8772	23	332
80.0107	1.1982	15	721
Muscovita			
2θ(°)	d (Å)	I	hkl
19.8457	4.4700	90	110
26.8311	3.3200	90	006
35.0222	2.5600	100	131

La anortoclasa es un feldespato de la serie de los feldespatos alcalinos, con fórmula $6SiO_2Al_2O_3(K, Na)_2O$). Los feldespatos alcalinos son miscibles a alta temperatura, pero dejan de serlo a temperaturas medias y bajas. La anortoclasa es un feldespato de solución sólida, algo más sódico que potásico, que sólo aparece en rocas volcánicas, y dicho enfriamiento rápido, impide que lleguen a desarrollarse exsolusiones pertíticas, visibles al microscópio petrográfico. Por lo tanto, puede decirse que la Anortoclasa es un feldespato de alta temperatura. (Brüning, 2003). Así mismo, la Anortoclasa es un Tectosilicato de estructura tridimensional muy peculiar, como se exhibe en la figura 14. Lo que se podría asumir es que, dentro de los sitios señalados con M, en la estructura de la Anortoclasa, quedan alojados algunos Metales.



Figura 14. Estructura de la Anortoclasa, en la que se podría asumir, que los iones metálicos responsables del color quedan atrapados.

Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las figuras 15 a 23 se muestran los resultados por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), así como los de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido.

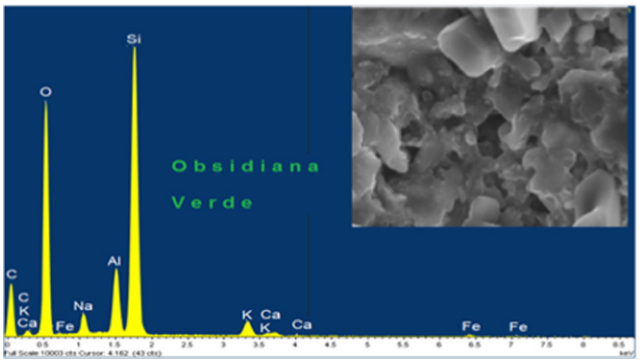


Figura 15. Resultado de EDS y MEB para obsidiana verde.

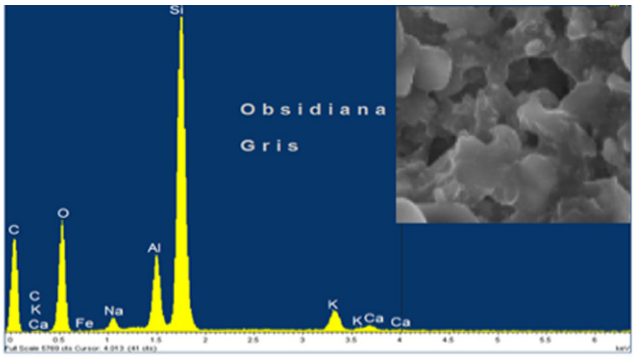


Figura 16. Resultado de EDS y MEB para obsidiana Gris.

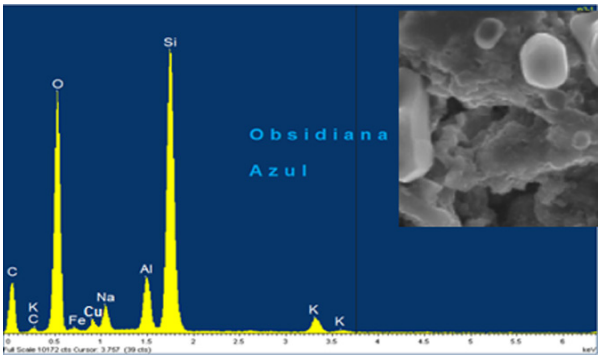


Figura 19. Resultado de EDS y MEB para obsidiana Azul.

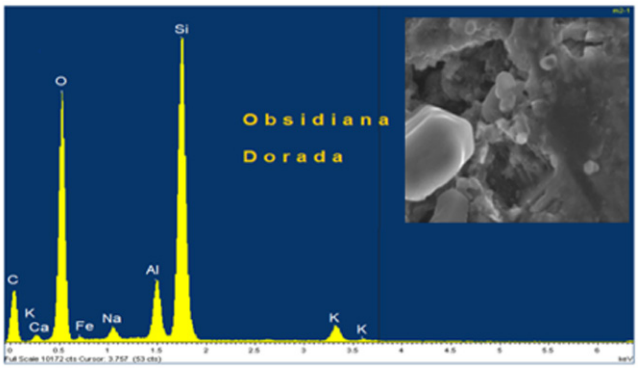


Figura 17. Resultado de EDS y MEB para obsidiana Dorada.

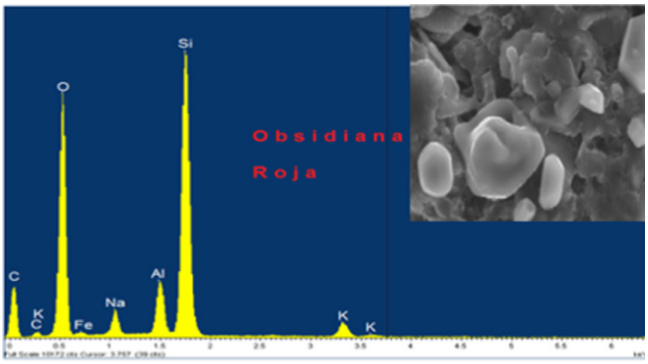


Figura 20. Resultado de EDS y MEB para obsidiana Roja.

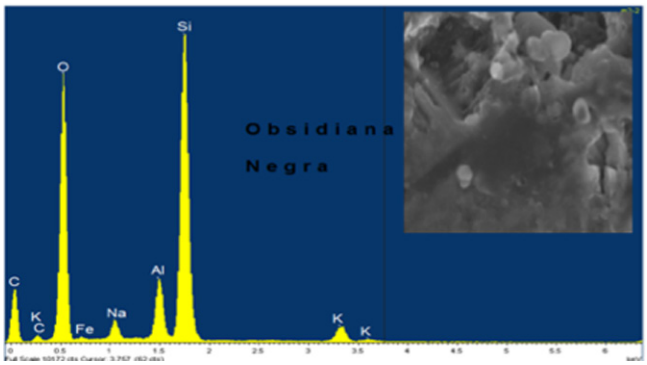


Figura 18. Resultado de EDS y MEB para obsidiana Negra.

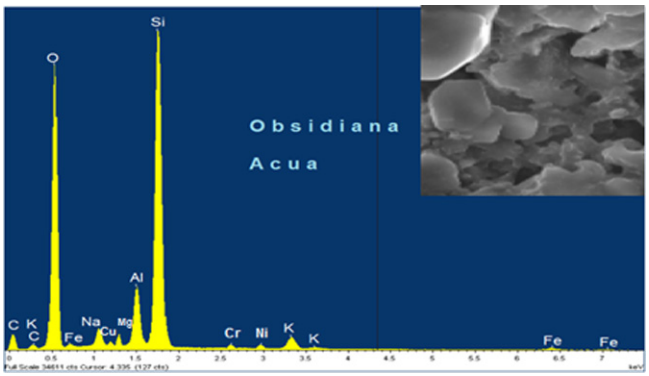


Figura 21. Resultado de EDS y MEB para obsidiana Acua.

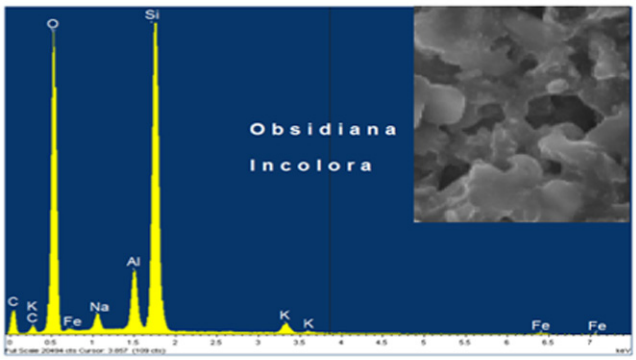


Figura 22. Resultado de EDS y MEB para obsidiana incolora.

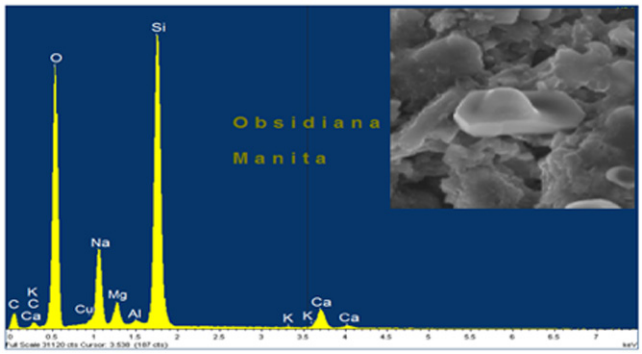


Figura 23. Resultado de EDS y MEB para la manita de obsidiana arqueológica.

Mediante EDS fue posible determinar la cantidad de elementos químicos contenidos en las diferentes obsidianas estudiadas aquí. Los elementos químicos presentes en todas las obsidianas fueron: O, Na, Mg, Al, Si, K y Fe. Sorprendentemente la única obsidiana que mostró la presencia de cloro fue la obsidiana dorada. Si se sabe que el cloro a temperatura y presión ordinarias es de color amarillo verdoso (Dias, 2003), entonces podría ser posible, que el color tan peculiar de la obsidiana dorada se deba en parte a la presencia del cloro, puesto que ninguna obsidiana más lo presentó.

Por otra parte, en las obsidianas azul y acua se demostró la presencia de Cu en la obsidiana azul; y Cr, Ni y Cu en la obsidiana acua. Esto viene a confirmar que en estas obsidianas que tienen transparencia colorida, es decir, con dos tonalidades diferentes de azul, se puede, asumir que estos son los elementos químicos responsables del color azul. Los porcentajes en peso de los elementos presentes en las obsidianas, se muestran en la tabla 4.

En cuanto a las micrografías obtenidas por MEB, la morfología en general de estas obsidianas, muestra formas típicas de vidrios, no se aprecian formas poliédricas, ni aglomerados. En las muestras de las obsidianas: dorada, azul, roja y acua se pueden apreciar partículas aproximadamente esféricas y algunas partículas con de caras planas semipoliedricas.

Tabla 4. Porcentaje (%) en masa de los elementos químicos presentes en las obsidianas determinado por EDS.

Elemento Químico	Obsidiana Verde 1	Obsidiana Gris 2	Obsidiana Dorada 3	Obsidiana Negra 4	Obsidiana Azul 5	Obsidiana Roja 6	Obsidiana Acua 7	Obsidiana Incolora 8	Obsidiana Manita Arqueológica 9
O	49.46	63.80	55.49	59	44.63	54.16	53.76	54.01	52.97
Na	1.93	2.55	3.29	2.02	6.90	2.51	9.23	8.49	3.28
Mg	----	----	----	----	2.25	----	1.86	----	----
Al	7.15	4.66	5.17	4.85	0.32	5.88	0.42	0.67	5.43
Si	36.29	26.25	31.84	30.66	38.64	31.88	27.83	27.67	31.19
Cl	----	----	0.17	----	----	----	----	----	----
K	3.60	2.00	2.68	2.22	0.23	3.93	0.22	0.51	3.81
Ca	0.83	----	----	----	6.30	0.39	4.66	7.24	7.45
Cr	----	----	----	----	----	----	0.32		0.21
Fe	0.75	0.75	1.37	1.26	----	1.25	1.32	1.12	3.11
Ni	----	----	----	----	----	----	0.17	----	----
Cu	----	----	----	----	0.73	----	0.22	----	----
Total	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Fluorescencia de Rayos-X

Esta técnica espectróscopica, utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X, generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energetico entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra(Arenas et al., 2007). Así que la finalidad de este estudio, fue determinar el analisis cunatitativo y cualitativo de elementos químicos presentes en las muestras de las obsidianas, comprendidos entre el Flúor y el Uranio. Como complemento a las determinaciones cualitativas se dispuso del programa informático IQ+ para realizar el análisis semicuantitativo. Este software corrigió las interferencias espectrales más habituales y los efectos de matriz para parámetros fundamentales. El uso de esta técnica alterna a la de EDS, fue necesaria para determinar elementos traza tambien, ya que solo basta de cantidades muy pequeñas de elementos químicos para dar color en materiales vítreos (Mekki et al., 2003), tales como las obsidianas. Las tablas 5 y 6 muestran el resultado de elementos químicos y la concentracion en partes por millón (ppm) determinados por FRX respectivamente.

Tabla 5. Porcentaje en masa de los elementos químicos presentes en las obsidianas determinado por FRX.

Componente principales	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Total
Obsidiana 1 Verde	73.96	0.189	13.7	1.992	0.055	0.269	1.168	4.097	4.254	0.046	0.16	99.89
Obsidiana 2 Gris	75.22	0.124	11.95	2.673	0.054	0.056	0.264	4.754	4.671	0.009	0.22	99.995
Obsidiana 3 Dorada	74.74	0.217	11.15	3.313	0.157	0.104	0.131	5.129	4.6	0.007	0.35	99.898
Obsidiana 4 Negra	75.19	0.169	10.99	3.452	0.082	0.053	0.206	4.898	4053	0.007	0.32	99.897
Obsidiana 5 Azul	71.52	0.068	0.401	0.735	0.009	4.148	8.855	13.544	0.256	0.012	0.25	99.798
Obsidiana 6 Roja	74.7	0.142	13.055	1.828	0.039	118	0.623	4.196	4.906	0.021	0.37	99.998
Obsidiana Acua	71.14	0.082	0.818	0.755	0.006	3.644	8.629	13.654	0.316	0.058	0.44	99.802
Obsidiana 8 Incolora	72.06	0.062	1.427	0.846	0.0002	0.135	11.495	12.814	0082	0.012	0.22	99.893
Obsidiana 9 Manita Arq.	73.59	0.173	12.515	3.19	0.073	0.033	0.36	5.024	4.805	0.011	0.22	99.994

Tabla 6. Elementos químicos traza en partes por millón (ppm) presentes en las obsidianas determinado por FRX.

Elementos Traza	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
Obsidiana 1 Verde	120	129	1059	11	125	18	11	972	12	295	16	37	13	21
Obsidiana 2 Gris	148	4	321	25	452	37	4	965	8	224	31	101	19	24
Obsidiana 3 Dorada	196	2	300	47	949	96	12	1285	20	287	23	242	23	31

Tabla 6. Elementos químicos traza en partes por millón (ppm) presentes en las obsidianas determinado por FRX. (Continuación)

Obsidiana 4 Negra	160	<2	238	53	861	71	5	647	18	146	24	159	20	26
Obsidiana 5 Azul	7	34	<7	11	135	11	4	879	49	251	5900	<2	3	6
Obsidiana 6 Roja	112	53	894	13	141	27	17	673	11	209	12	28	14	16
Obsidiana 7 Acua	8	41	403	3	310	9	8	806	17	212	17	<2	2	29
Obsidiana 8 Incolora	15	294	9136	4	879	8	8	1460	20	226	31	38	<2	129
Obsidiana 9 Manita	95	<2	204	23	354	26	6	645	9	164	16	136	13	16

En gran parte el interes de este trabajo es dar una explicación posible, que determine el porqué del color presente en las obsidianas, o porqué hay obsidianas con colores diferentes. Mediante los estudios elementales de EDS Y FRX fue posible conocer los elementos químicos y sus concentraciones en cada una de las obsidianas. La tabla 7 exhibe la coloración que pueden dar ciertos cationes en diferentes estados de oxidación.

Tabla 7. Cationes contenidos en las obsidianas en diferentes estados de oxidación y valores de los radios iónicos respectivos.

Mn	Fe	Sr	Th	Y	Ni	Cu	Cr	Pb	Co	Zr
MnO_4^{-1} Púrpura MnO_4^{-2} Verde MnO_4^{-3} Púrpura Azul MnO_2 Café Mn^{3+} Rosa $0.80^{+2}Å^*$ $0.46^{+7}Å^*$	Fe^{2+} pardo, café Fe^{3+} rojo ladrillo $0.76^{+2}Å^*$ $0.64^{+3}Å^*$	Oxido amarillo Débil, tenue 1.13^{+2} Å	Cuando se va oxidando pasa por el color rojo y si se oxida más llega al negro 1.14^{+3} Å* 0.95^{+4} Å*	Cuando se va oxidando adquiere un tono plateado 0.93^{+3} Å*	Verde $0.72^{+2}Å^*$ $0.62^{+3}Å^*$	Acua $0.96^{+1}Å^*$ $0.69^{+2}Å^*$	Verde $0.69^{+3}Å^*$ $0.52^{+6}Å^*$	Plateado Amarillo en medio alcalino $1.20^{+2}Å^*$ $0.84^{+4}Å^*$	Azul $0.74^{+2}Å^*$ $0.63^{+3}Å^*$	del persa zargun, que significa color dorado $0.80^{+4}Å^*$

*Shannon, 1976

Finalmente, los con los estudios de DRX, se logró determinar las fases mineralógicas, y que la Anortoclasa es la fase que posiblemte, en su estructura tridemensional de tectosilicato aloje o atrape a los cationes determinados por EDS y FRX; con lo que finalmente puede ser una forma más precisa de explicar el color en las obsidinas.

En tanto el color negro de las obsidianas debe ser la ausencia de color. Aunque se encontraron trazas presntes de elmenetos químicos capaces de dar color, éste se pierde al alcanzar temperaturas de fusión que pueden ser desde 1200 a 1400 °C, por ser de origen calcáreo volcánico (García et al.,2015).

Conclusiones

Aunque todas las muestras de obsidiana presentaron la señal de α-SiO_2 en el ángulo 26.64 de intensidad 100%; fue posible identificar otras señales importantes, así como, la Anortoclasa que tiene la señal de intensidad del 100% en el ángulo 27.60 y otra del 70% en 27.88, por lo que podrían confundirse entre ellas, pero no con los de la sílice. En tanto la Pirrotita, la señal de máxima intensidad está en el ángulo 43.54 y otra del 50% en 29.83. El hierro manganeso su señal de máxima intensidad está en 43.57, aquí las señales de la pirrotita y el hierro manganeso si sufren traslape. DR-X. Ahora bien, la anortoclasa es un tectosilicato, el cual se identificó perfectamente y que se puede atribuir, que en su red quedaron atrapados los iones responsables del color. La obsidiana negra es el resultado de la mezcla de iones que dan color rojo o fuscia, azul o ciano y amarillo o magenta, pero que llegan al color negro al formarse la obsidiana negra de 1200 a 1600 °C.

Por EDS y FRX se logró determinar los elementos químicos y cantidades en por ciento en masa, asumiendo que el color que presentan las obsidianas, es debido a los elementos químicos en ciertos estados de oxidación como los son: el manganeso que dependiendo del estado de oxidación puede ser púrpura, café, pardo o marrón, azul, verde o rosa; el hierro rojo; el Thorio rojo a negro; niquel verde, cobre acua, cromo del verde a amarillo, cobalto azul, zirconio dorado. Así que puede asumirse que el color dorado de la obsidiana, se debe a la presencia de Zirconio y cloro.

Agradecimientos

Se agrade a la Dra. Elizabeth Garfías García y al Q. Rufino Lozano Santa Cruz, por la realización de los análisis de EDS – MEB y FRX respectivamente.

Referencias

Arenas A. J., Carrasco T. M., López A. F., Sánchez S. (2007). Estudios por MEB, EDS y DRX de muestras arqueológicas provenientes del Valle del Mezquital Hgo. México, *Revista Mexicana de Geología*, 21-25.

Brüning R. (2003). On the gllas transition in vitrous silica by defferential thermal analysis measurements, *Journal of on crystalline Solids*, 330, 13-22.

Cobean R. H. (2002). Un mundo de obsidiana: Minería y comercio de un vidrio volcánico en el México antiguo, *Serie Arqueológica de México*, Instituto Nacionall de Antropología e Historia/University of Pittsburgh, ISBN 970182508X.

Días A. G., Lopes M. A., Gibson I. R., Santos J. D., (2003). In vitro degradation studies of glass ceramics, *Journal of on crystalline Solids*, 330, Issues 1-3, 280-286.

García C. Á., Pastrna A. (2013). La obsidiana en Cantona, Puebla, México. Dirección de Estudios Arqueológicos del Instituto Nacional de Antropología e Historia, Coordinación Nacional de Museos y exposiciones. *Dirección de Medios de Comunicación*, D. R. INAH.

García G. V. H., Acosta O. G., (2015). Análisis de procedencia de la obsidiana en el abrigo la Ceiba, Chiapas, Revista de Investigaciones Arqueométricas, Instituto de Geofisica de Universidad Nacional Autónoma de México, Institutos de Investigaciones Antropólogicas, Fisica y el Colegio de Michoacán, vol 2, No. 2, Ria 15-20.

International Centre for Diffraction Data (ICDD), with Powder Diffraction File (PDF). (2013). 12 Campus Blvd. Newton Square, P. A. 19073-3273, USA.

Mekki A., G.D., Khattak L. E., Wenger J. (2003). Content on the thermal stability and crystallization of cast iron based bulk amorphous alloys, *Non-Cryst Solids*, 330, 156(2003).

NIST X Ray photoelectron spectroscopy database, *NIST*, *Standard reference database,* version 4.1

Olmedo Dolores (2016). Exhibición, Museos de Antropología, Nacional de Arte, Frida Kahlo, Ciudad de México, México.

Pastrna A. (2012). Dirección de Estudios Arqueológicos del Instituto Nacional de Antropología e Historia, Coordinación Nacional de Museos y exposiciones. *Dirección de Medios de Comunicación*, D. R. INAH.

Secretaria de Economía (2017). Servicio Geológico Mexicano, https://www.gob.mx/sgm.

Shannon R. D. (1976), Revised effective ionic radii and studies of interatomic distances in haalides and chalcogenoides. *Acta Cristallographica setion A*, vol 32, number 5, 751-767.

Spence M. W., Parson J. R., (1972). Miscellaneus studies in Mexican prehistory, Chapter 5, Prehispanic obsidian exploitation in central Mexico: a preliminary synthesis, Libraries Australia, 1972.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Nanoquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Impacto de la alúmina meso-estructurada en la preparación de catalizadores Ni/γ-Al_2O_3

Rubio Romero Rubith, Torres Rodríguez Miguel, López Pérez Lidia*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: llp@correo.azc.uam.mx

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
29/agosto/2017

Palabras clave
Alúmina, mesoestructura, acidez

Keywords
Alumina, mesostructure, acidity

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue el de normalizar el impacto del uso de alúmina mesoporosa como soporte de Ni en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores resultantes Ni/γ-Al_2O_3. Las alúminas mesoporosas se sintetizaron por el método sol-gel seguido de la evaporación del solvente para inducir el auto ensamblado de la nano-estructura. Los materiales se caracterizaron antes y después de la impregnación con Ni por difracción de rayos X, fisisorción de N_2, termodesorción programada de amoniaco, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental, para monitorear la estabilidad del soporte. Los resultados encontrados demuestran que la cantidad de Ni que se depositó en las alúminas mesoporosas fue mucho mayor en comparación con alúmina comercial, y en términos de acidez, los materiales mesoporosos presentan menor acidez total que los preparados con alúmina comercial. Además, se verificó que la incorporación de silicio en la alúmina mesoporosa le confiere estabilidad térmica a esta última.

ABSTRACT

The aim of this work was to analyse the impact of using mesostructured alumina on the physicochemical properties of the resulting nickel supported aluminas catalysts Ni/γ-Al_2O_3. Mesoporous aluminas were prepared by the sol-gel method followed by the evaporation induced self-assembly technique. In order to assess any changes on the mesostructure, the samples were characterised before and after their impregnation with Ni by means of the following techniques: X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption (BET), thermo-programed desorption of ammonium (NH3-TPD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive scattering (EDS). The findings show that the amounts of nickel deposited in the mesostructured alumina was much higher in comparison to a commercial alumina; and in terms of acidity, the mesostructured aluminas possess lower total acidity in comparison to the commercial one. In addition, it was verified that the thermal stability of the mesoporous alumina support is improved when silicon is present in their structure.

Introducción

La disminución de los recursos fósiles y el aumento del interés actual en la protección del medio ambiente han dado lugar a una búsqueda de fuentes de energías alternas para contrarrestar el impacto ambiental, aun así, dentro de un largo tiempo se seguirán utilizando la energía fósil para cubrir las necesidades energéticas. Una de las alternativas con mayor interés es el estudio de la producción de hidrógeno como nuevo combustible (Pieruccini, 2013). En esta dirección, diversos autores han considerado que los catalizadores basados en metales como rodio y níquel son los más usados para estudiar el reformado de etanol (Jhon, 1999).

El desarrollo de catalizadores adecuados que sean capaces de producir hidrógeno con muy baja concentración de CO a media o baja temperatura, y que sean estables con el tiempo sigue siendo un reto (Moraes et al., 2015). En este sentido se sabe que la naturaleza química del soporte puede afectar fuertemente a la distribución de productos y la estabilidad del catalizador. En general, entre los soportes de óxido, los soportes a base de alúmina se utilizan a menudo en catalizadores de reformado, debido a su resistencia mecánica y química en condiciones de reacción y la posibilidad que ofrece para controlar el área superficial y distribución de tamaño de poro. Es por ello que las más recientes investigaciones se han enfocado en la modificación de Al_2O_3 con la adición de metales alcalinos, óxidos de tierras raras y otros óxidos básicos, que disminuyan la acidez, mejoren la movilidad de oxígeno, mejoren la dispersión del metal y eviten la sinterización de los sitios del metal (Osorio, 2015).

Por todo lo anterior, este trabajo de investigación se enfocó en la síntesis de alúminas mesoporosas modificadas con silicio y se analizó el efecto de las características fisicoquímicas de estos soportes en la preparación de catalizadores Ni/γ- Al_2O_3.

Metodología

Síntesis de alúmina mesoporosa

Se sintetizó alúmina mesoporosa por medio del método sol-gel, dicho procedimiento es reportado en la referencia (López P. L. et. al., 2013). La síntesis se realiza en medio ácido (HCl al 37%) con un surfactante no iónico (Plurónico P123) y una fuente de aluminio (tri-sec-butóxido de aluminio); utilizando 2-butanol como solvente a una temperatura de 60 °C. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich.

El procedimiento es el siguiente: en una primera solución se disuelven aproximadamente 1g de Plurónico P123 en 14 mL de alcohol y se mantiene en agitación por 15 min a la temperatura de 60 °C. En una segunda solución, se mezclan 1.5 mL de HCl con 10 mL de alcohol a temperatura ambiente, se adiciona gradualmente una mezcla de 2.54g de tri-sec-butóxido de aluminio con 4 ml de alcohol y a esta última solución bajo agitación vigorosa. Después de 15 min las dos soluciones se mezclan y se agitan adicionalmente a la temperatura de síntesis correspondiente y se deja en agitación a 100 rpm. El sol homogéneo se deja tres días a la temperatura de síntesis bajo flujo de nitrógeno (30 mL/min) a condiciones normales de temperatura y presión, quedando como resultado un gel blanco. La condensación se induce evaporando el disolvente a la temperatura de síntesis, aumentando el flujo de nitrógeno (200 mL/min) y la agitación a 250 rpm hasta evaporar completamente el solvente obteniéndose un polvo blanco. Para las muestras que se estabilizaron con sílice se utilizó TEOS como fuente de sílice a 8% en peso. Los materiales secos resultantes se calcinaron a 750 °C y 850 °C en una mufla empleando una velocidad de calentamiento suave de 1 °C/min y un paso intermedio a 400 °C durante 4 h para descomponer el agente estructurante. A esto sigue un segundo paso a 1 °C/min hasta la temperatura final, que se mantiene durante 4 h después de lo cual la muestra se enfría (López et al., 2015).

Impregnación húmeda de los soportes sintetizados y el soporte comercial

Para realizar la impregnación de níquel sobre gamma-alúmina se llevó a cabo la preparación de la solución precursora empleando $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich) en cantidades suficientes para obtener 10% en peso de níquel dispersado. Posteriormente con la solución precursora de níquel se realizó la impregnación del soporte. El material así impregnado se somete a secado a una temperatura de 100 °C durante toda una noche, seguido de la calcinación a 550 °C (Del Ángel y Cerezo 2005).

Caracterización de los materiales sintetizados

Los diferentes materiales sintetizados y acondicionados se caracterizaron por las siguientes técnicas:

Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras fueron analizadas en un difractómetro marca Phillips-XP. El análisis se realizó a las siguientes condiciones: intervalo de 4-80(2θ), tamaño de paso de 0.02(2θ), tiempo de barrido/ scan=0.4s, potencial eléctrico de 45 Kv y la intensidad de corriente de 40 mA.

Fisisorción de Nitrógeno

Los análisis se realizaron en un equipo marca Bel Japan modelo Belsorp max. Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento a 300 °C por 16 horas con flujo de nitrógeno. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron a temperatura de -196 °C. Se utilizó el método BET para calcular el área superficial.

Termodesorción Programada de Amoniaco

La caracterización se realizó en un equipo Bel Japan modelo Belcat. El método de análisis empleado fue Bel-Standar con amoniaco.

Microscopía Electrónica de Barrido

La toma de microscopías, así como el análisis elemental de las muestras se realizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55PV de la compañía Carl Zeiss de México. El análisis se realizó con un detector de electrones retro-dispersados, distancia de 8 y 15 kV.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X

Efecto de la incorporación del Silicio en la mesoestructura del soporte

En la figura 1 se presentan los espectros de DRX de los soportes de alúmina mesoporosa OMA y OMA-Si. La alúmina comercial Al_2O_3-Comm (Sigma-Aldrich) se incluye como referencia. Se puede observar en la figura 1a que la alúmina comercial tiene la fase gamma ya que presenta los picos característicos de dicha fase cristalina como se reporta en un trabajo previo (López P. L. et. al., 2013).

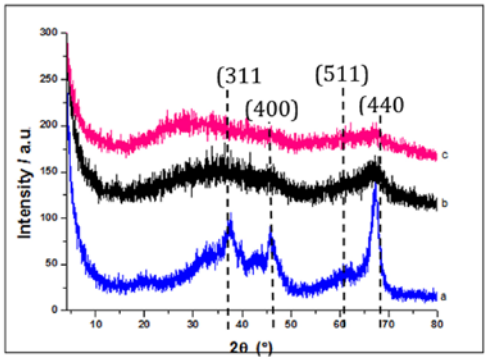


Figura 1. Patrones de Difracción de Rayos X de los soportes a) Al_2O_3-Comm; b) OMA y c) OMA-Si.

Por otra parte, las alúminas mesoporosas OMA y OMA-Si presentan resultados de DRX de materiales amorfos que tienden a formar la fase gamma-Al_2O_3 como se observa en las figuras 1b y 1c respectivamente. Es importante remarcar que el material OMA-Si fue calcinado hasta 850 °C con el fin de comprobar que la fase gamma no se consigue debido a la incorporación del Silicio en la mesoestructura (López et al., 2015). La cantidad de silicio incorporado en muy pequeña por lo que no se observó en dichos resultados debido a que está por debajo del límite de detección de la técnica de DRX, sin embargo, en el análisis elemental sí se reporta la cantidad de silicio.

Fisisorción de Nitrógeno

Efecto de la Incorporación del níquel en las propiedades texturales del soporte

La tabla 1 resume los resultados de las propiedades texturales de los soportes OMA y OMA-Si sintetizados, así como los materiales con la carga del 10% en peso de Níquel Ni/OMA; Ni/OMA-Si. También se midieron las propiedades texturales de la alúmina comercial sin y con 10% en peso de Níquel; Al_2O_3-Comm y Ni/ Al_2O_3-Comm.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales obtenidos de las isotermas de fisisorción de N_2 a -196 °C.

Material	S_{BET} (m^2/g)	PSD[a] (nm)	V_{pore} [b] (cm^3/g)
OMA	229.54	4.7774	0.2741
Ni/OMA	223.86	6.7711	0.3789
OMA-Si	335.99	3.8563	0.3594
Ni/OMA-Si	195.03	4.2459	0.2070
Al_2O_3-Comm	158.41	6.2284	0.2467
Ni/Al_2O_3-Comm	127.85	6.7493	0.2157

[a] Distribución de tamaño de poro promedio. [b] Volumen total de poro calculado a p/p_0=0.99.

En la figura 2 se muestran las isotermas de fisisorción de N_2 de los materiales OMA, Ni/OMA y Al_2O_3-Comm.

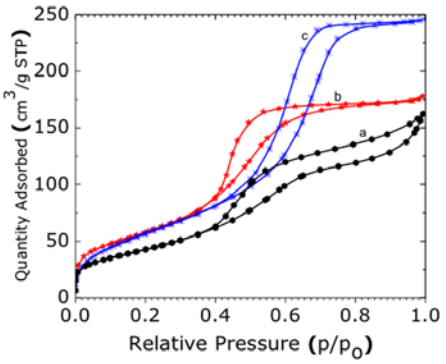


Figura 2. Isotermas de fisisorción de N_2 de a) Al_2O_3-Comm, b) OMA y c) Ni/OMA.

Con base en el reporte técnico (Tommes et al., 2015) de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) se puede clasificar a las isotermas de los materiales OMA y Ni/OMA de la figura 2b y 2c como isotermas tipo IV que son representativas de materiales mesoporosos. En el caso de la isoterma tipo IV, la condensación capilar es acompañada con lazo de histéresis, esto significa que el ancho del poro excede cierto ancho crítico que en este caso particular tiene valores mayores a los 4 nm como se muestra en la tabla 1. Adicionalmente, el lazo de histéresis H_2 es indicativo de que los poros tienen una forma cilíndrica con cuello de botella. En el caso de la alúmina comercial, se observa que su isoterma mostrada en la figura 2a se ajusta a una isoterma tipo IV pero con un lazo de histéresis H4 indicativo de materiales mesoporosos con agregados cristalinos. Esto se correlaciona con el patrón de DRX de la figura 1a donde se observa que la alúmina comercial presenta la fase gamma. La incorporación de níquel en el soporte de alúmina mesoporosa, muestra OMA (ver figura 2c) provocó una disminución en el área superficial observada por el método BET, un aumento en el tamaño de poro, así como un aumento en el volumen de poro. Esto indica que este material no tiene buena estabilidad térmica.

En la figura 3 se presentan las isotermas de fisisorción de N_2 de los materiales estabilizados térmicamente con sílice OMA-Si, Ni/OMA-Si y alúmina comercial, Ni/Al_2O_3-Comm, observándose el mismo tipo IV de isoterma de fisisorción de nitrógeno que para los materiales analizados en la figura 2.

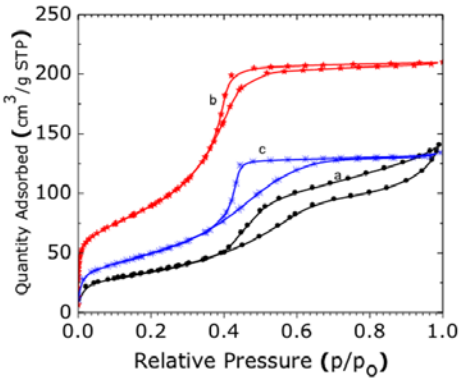


Figura 3. Isotermas de fisisorción de N_2 de a) Ni/Al_2O_3-Comm, b) OMA-Si y c) Ni/OMA-Si.

Es importante señalar que el material de alúmina mesoporosa OMA-Si presenta un área superficial BET de 335.99 m^2/g que, al depositarle la carga de níquel, material Ni/OMA-Si, ésta cae a un valor de 195.03 m^2/g. Esta disminución en área superficial (de 335.9 a 195.03 m^2/g), aumento en el tamaño de poro (de 3.8563 a 4.2459 nm) y disminución en el volumen de poro total (de 0.3594 a 0.2070 cm^3/g) lo atribuimos a la alta cantidad de níquel incorporado a la mesoestructura; datos que también se pueden corroborar con los análisis elementales de dicho material que se presentan en la tabla 3.

Termodesorción Programada de Amoniaco

Influencia del tipo de soporte en la acidez total de los materiales sintetizados

La tabla 2 resume los resultados de acidez total de los materiales sintetizados. En dicha tabla se presentan tres tipos de fuerza ácida: débil en T= 100-300°C; media en T= 400-600 °C y fuerte en T> 600 °C. Cabe señalar que solamente el material OMA y los materiales de alúmina comercial Al_2O_3-Comm y Ni/ Al_2O_3-Comm presentan sitios ácidos muy fuertes. Es importante mencionar que la adición de Si además de proporcionarle estabilidad térmica a la alúmina mesoporosa, provoca la disminución de la acidez ya que mientras el material OMA tiene una acidez total de 0.7505 mmol NH_3/g cat., el material OMA-Si presenta acidez total de 0.5390 mmol NH_3/g cat. con la ausencia de sitios ácidos muy fuertes (ver últimos renglones de la tabla 2).

Tabla 2. Concentración de sitios ácidos de los materiales estudiados.

Material	Concentración de sitios ácidos (mmol NH3/g cat)			
	T= 100-300°C	T= 400-600°C	T> 600°C	Total
OMA	0.5134	0.2021	0.0350	0.7505
Ni/OMA	0.3599	0.6240	-	0.9839
OMA-Si	0.3770	0.1620	-	0.5390
Ni/OMA-Si	0.1926	0.6588	-	0.8514
Al2O3-Comm	0.2145	0.0628	0.0916	0.3689
Ni/Al2O3-Comm	0.8510	0.5862	0.4440	1.8812

Microscopía Electrónica de Barrido y análisis elemental

Morfología de los materiales

La figura 4 muestra una micrografía del material Ni/Al_2O_3-Comm en la cual se aprecia que tenemos cristales densos fragmentados.

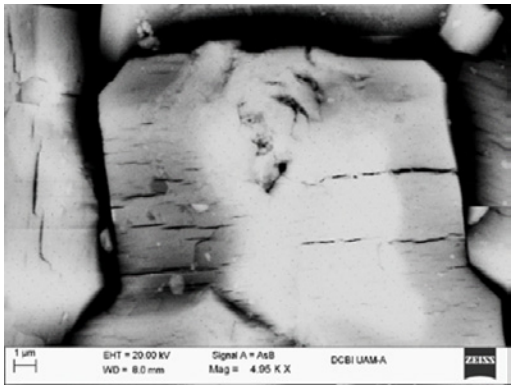


Figura 4. Micrografía del material Ni/Al_2O_3-Comm.

La figura 5 presenta la micrografía del material Ni/OMA-Si en la cual se puede apreciar un material poroso a diferencia de la muestra anterior.

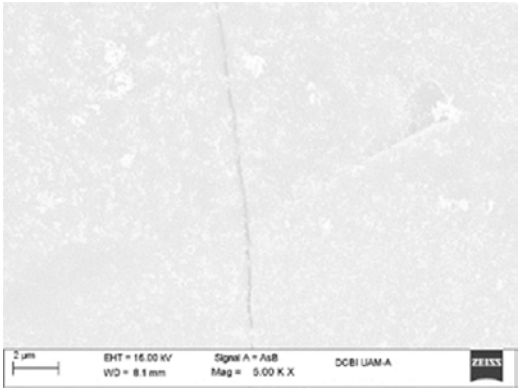


Figura 5. Micrografía del material Ni/OMA-Si.

En la figura 6 se muestra la micrografía del material Ni/OMA siendo este un material no estabilizado térmicamente con silicio por lo que se observa en dicha micrografía algunas zonas de material aglomerado. Cabe señalar que el soporte de este material fue calcinado a 750 °C previo a la deposición del níquel.

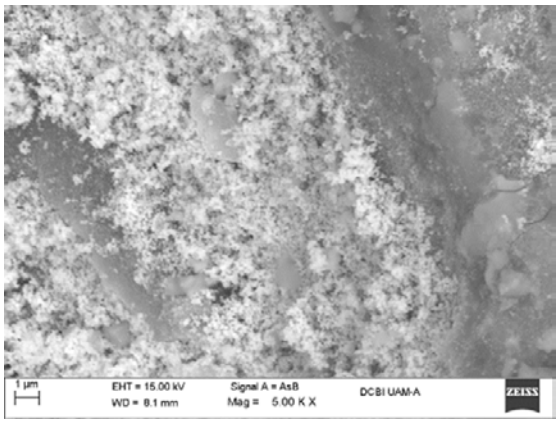


Figura 6. Micrografía del material Ni/OMA.

En la tabla 3 se presenta el análisis elemental de las muestras bajo estudio reportado en % peso. En la figura 7 se muestra como ejemplo la gráfica obtenida por EDS del material Ni/OMA-Si. Con base en estos resultados se observó que la cantidad de níquel depositado en la alúmina comercial es muy pequeña, 2.19% peso, comparada con el níquel que se depositó en las alúminas mesoporosas, siendo del 33.15% peso y 51.23% peso para el material Ni/OMA y Ni/OMA-Si respectivamente.

Tabla 3. Análisis elemental de los materiales sintetizados obtenido por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

Elemento	Ni/OMA	Ni/OMA-Si	Ni/Al2O3-Comm
	% Peso		
O	42.61	27.48	52.75
Al	19.97	20.02	44.82
Si	-	1.28	-
Ni	33.15	51.23	2.19

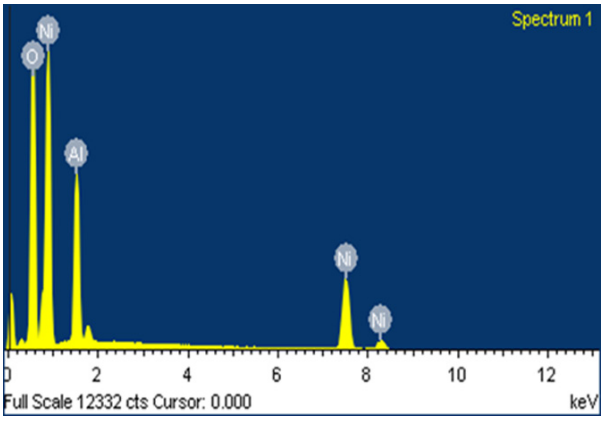


Figura 7. Análisis elemental por EDS del material Ni/OMA-Si.

Estos resultados indican que la topología del soporte, así como las propiedades texturales influyen de manera sustancial en la forma y cantidad de níquel que se puede dispersar y depositar para la preparación de materiales catalíticos.

Conclusiones

Se lograron sintetizar alúminas mesoporosas con alta área superficial, distribución de tamaño de poro unimodal y volumen de poro controlado. Se comprobó que la incorporación de silicio en la mesoestructura de la alúmina le brinda estabilidad térmica a dicho material además de una disminución de la acidez total. Por otra

parte, se demostró que las propiedades texturales de los soportes sintetizados tienen gran influencia en las características finales del material de níquel. En este sentido, se observó que la cantidad de níquel que se depositó en las alúminas mesoporosas fue mucho mayor en comparación de la cantidad de níquel depositado en la alúmina comercial. En términos de acidez se concluye que los materiales sintetizados con alúminas mesoporosas presentaron menor acidez total que los preparados con alúmina comercial. Esta baja en la acidez es muy conveniente para evitar las reacciones secundarias, por ejemplo, en el reformado de etanol fase vapor.

Por todo lo anterior, los materiales sintetizados con alúminas mesoporosas son buenos candidatos para ser empleados en la reacción de reformado fase vapor de metano, metanol, etanol y bioetanol.

Finalmente, se continuará realizando estudios de quimisorción mediante la técnica de termo reducción programada de H_2 o CO para saber la cantidad de Ni metálico, así como la evaluación catalítica de estos materiales en el reformado de etanol fase vapor.

Agradecimientos

A la Dra. Elizabeth Rojas García por su apoyo en las caracterizaciones de fisisorción de nitrógeno.

Al laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A por los análisis realizados.

Referencias

Del Ángel H. J., Cerezo H. R. (2005). Síntesis, caracterización y evaluación de Ni/Y-Al_2O_3 en el reformado de metano con vapor de agua. Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

John N. A., (1999), Review the multiple roles for catalysis in the production of H2. *Journal of Applied Catalysis A: Gener*al, 176: 159-176.

López P. L., Perdriau S., ten Brink G., Kooi B. J., Heeres H.J., Melian C. I., (2013), Stabilization of Self-Assembled: Alumina Mesophases. *Chemistry of Materials,* 25: 848-855.

López P. L., Zarubina V., Mayoral A., Melian C. I., (2015), Silica promoted self-asembled mesoporous aluminas. Impact of the silica precursor on the structural, textural and acidic properties. *Catalysis Today,* 250: 115-122.

Moraes S. T., Rabelo N. R. C., Celso R. M., Veiga M. L., Kourtelesis M., Ladas S., Verykios X., Bellot N. F. (2015), The study performance of Pt-Ni/CeO_2 – nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol. *Catalysis Today, 242: 35-49.*

Pieruccini Ramírez D.C. (2013), Producción de hidrógeno por reformado de etanol usando el catalizador bimetálico Rh-Pt/La_2O_3, Proyecto Terminal de maestría en Diseño y Gestión de Procesos, Universidad de La Sabana, Facultad de Ingeniería, Bogotá D.C.

Osorio V. P., Campos H. C., Navarro M. R. Fierro G. J. L., Reyes P.,(2015), Rh/Al_2O_3–La_2O_3 catalysts promoted with CeO_2 for ethanol steam reforming reaction*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol 407,169-181.

Tommes M., Kaneko K., Neimark V. A., Olivier P. J., Rodríguez R. F., Rouquerol J., William S. K. S. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry,* 87: 1051-1069.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Nanopartículas de $MgFe_2O_4$ preparadas por el método del complejo del malato-nitrato activas bajo luz solar

Medina Mendoza Manuel[1], Angeles Beltrán Deyanira[1]*, Collins Martínez Virginia Hidolina[3], López Medina Ricardo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Laboratorio de Química de Materiales,
[2]Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México.
[3]Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Depto. Ingeniería y Química de Materiales, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C P. 31136, Chihuahua, Chih. México.

*Autor para correspondencia: dab@correo.azc.uam.mx

Recibido:
21/junio/2017

Aceptado:
29/agosto/2017

Palabras clave
$MgFe_2O_4$, nanotecnología

Keywords
$MgFe_2O_4$, nanotechnology

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó ferrita magnesio nanoestructurada por el método del complejo del malato-nitrato a partir de $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ y empleando como agente acomplejante ácido málico. El complejo formado se analizó por termogravimetría (TGA) para establecer su tratamiento térmico. La muestra obtenida se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV-vis, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED) y fisisorción de nitrógeno. Los resultados muestran que el material es cristalino y con características propias de un fotocatalizador.

ABSTRACT

In this work, nanostructured magnesium ferrite was synthesized by the malate-nitrate complex method from $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ and using malic acid as a complexing agent. The formed complex was analyzed by thermogravimetry (TGA) to establish its thermal treatment. The sample obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-vis spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and nitrogen physisorption. The results show that is a crystalline material with photocatalytic features.

Introducción

En el campo de la fotocatálisis heterogénea se requiere de materiales que se activen bajo la luz solar y el incremento de su eficiencia está correlacionado con los avances en la nanotecnología ya que esta permite controlar su tamaño, forma y morfología, la $MgFe_2O_4$ ha sido poco estudiada como fotocatalizador alternativo al ampliamente estudiado TiO_2, en la actualidad se cuenta con solamente 12 publicaciones relacionadas con sus propiedades fotocatalíticas contra 13,641 para el TiO_2 de acuerdo a Thomson ISI Web of Science. Adicionalmente, la ferrita de magnesio cae en una categoría que es presentada de manera más caótica en la literatura disponible que la de otras ferritas más ampliamente estudiadas por sus propiedades catalíticas (Kharisov et al., 2014).

La ferrita de magnesio es una mezcla altamente dispersa o solución sólida de los óxidos MgO y Fe_2O_3 en una relación molar 1:1, lo que implica que su método de síntesis debe asegurar que se mantenga una relación 1:2 de los cationes Mg^{+2} y Fe^{+3} y también garantizar su adecuada dispersión. Además, en la síntesis de nanopartículas se debe tener especial cuidado en el tratamiento térmico de su precursor, ya que el empleo una temperatura menor a la mínima requerida no produciría la fase deseada y con el empleo de una temperatura mayor se corre el riesgo de sinterización con el subsecuente aumento de tamaño de partícula.

El objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita nano-estructurada de magnesio sin impurezas detectadas por análisis de DRX y que sea activa bajo el espectro de la luz solar con el fin de determinar su potencial para ser utilizada en aplicaciones fotocatalíticas.

Metodología

Método de síntesis empleado

Se toma como base lo reportado por (Doi et al., 2014; Marcilly et al., 1970) realizando modificaciones en el método de secado del precursor, su pulverizado y su tratamiento térmico, a continuación, se describe el método de síntesis.

Síntesis del precursor de $MgFe_2O_4$

1.587 g de $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 5.000 g de $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ y 2.489 g de ácido málico, es decir, una relación molar 1:2:3 se disolvieron en 25 ml de agua desionizada, la mezcla se agitó por 5 min y posteriormente se secó con agitación en una parrilla de calentamiento entre 70 y 75 °C, cuando el residuo se secó en apariencia se continúa con su secado, ahora en una estufa a 95 °C por 2 h y posteriormente bajo vacío entre 70 y 75 °C por 1 h, el residuo se pulverizó en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. El diagrama de flujo de la síntesis de este precursor se muestra la figura 1 y su fórmula, de acuerdo a la cantidad estequiométrica de reactivos empleada se muestra en la figura 2, Este precursor se etiqueta como $MgFe_2O_4$-AM-S/C y se caracteriza por análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), empleando un flujo de aire de 10 ml/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un equipo TA Instruments Modelo SDT Q600, el termograma obtenido se muestra en la figura 3.

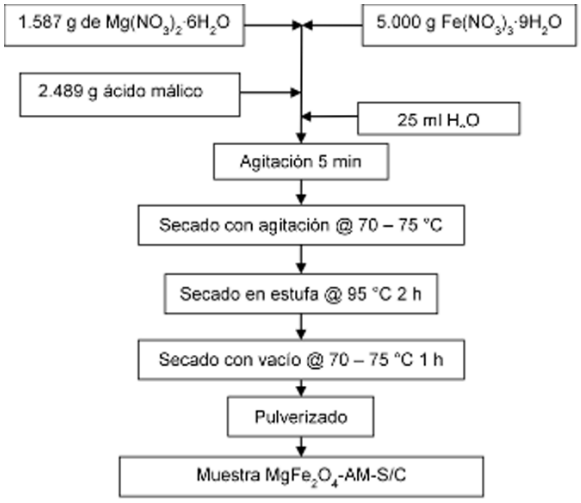


Figura 1. Diagrama de flujo para la preparación del precursor $MgFe_2O_4$-AM-S/C.

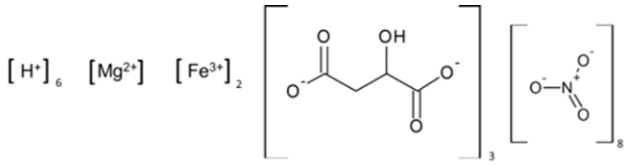


Figura 2. Fórmula química del precursor $MgFe_2O_4$-AM-S/C.

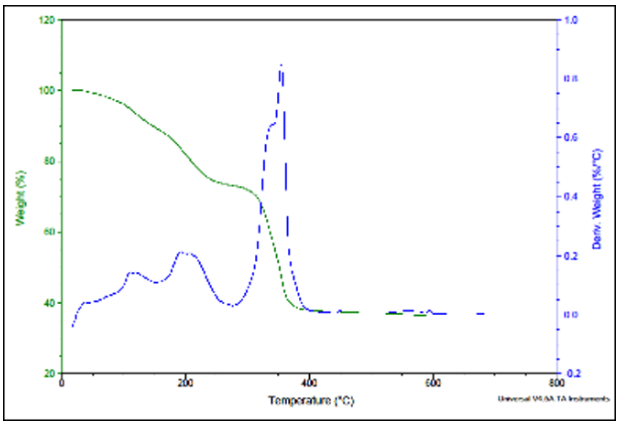


Figura 3. Termograma del precursor de $MgFe_2O_4$-AM-S/C.

Tratamiento térmico del precursor

En el termograma del precursor se observan dos pérdidas de masa significativas, a fin de asegurarse que se lleven a cabo los procesos que implican estas pérdidas se establece un tratamiento térmico a 250 °C por 2 horas y 400 °C por 2 horas, la muestra resultante se etiquetó como $MgFe_2O_4$-AM.

Resultados y discusión

Análisis por DRX

La muestra obtenida se analizó por DRX en un equipo Philips X'pert empleando una longitud de onda de 1.54060 Å (Cu-Kα1), su difractograma se indexa a la carta JCPDS número 71-1232 y se muestra en la figura 4, de acuerdo a este análisis unicamente se encuentra presente $MgFe_2O_4$ en su fase espinela. Se determinó también el tamaño de cristal del material empleando la ecuación de Scherrer, los parámetros utilizados se muestran en la tabla 1. El tamaño de cristal promedio es de 26.5 nm lo que indica que el material obtenido es nanocristalino.

Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Una vez que se confirmó que se obtiene la fase pura de $MgFe_2O_4$ la muestra se caracteriza por espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis. Esta técnica de caracterización es fundamental para determinar el espectro de trabajo del material para ser utilizado como fotocatalizador. En la figura 5 se presenta el espectro UV-vis de la función de reflectancia difusa de la muestra y su comportamiento para una transición directa empleando el modelo de Tauc.

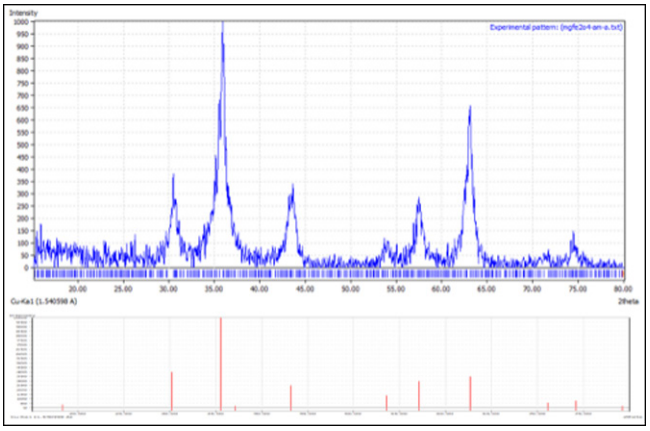


Figura 4. Espectro de DRX y su indexación a la fase $MgFe_2O_4$.

Tabla 1. Tamaño de cristal de la ecuación de Sherrer y parámetros utilizados.

λ (Å)	Factor de forma	FWHM (° 2θ)	Posición de l pico (° 2θ)	Tamaño de cristal (nm)
1.54060	0.9	0.3149	35.804	26.5

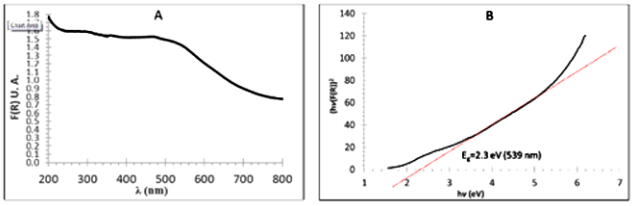


Figura 5. A. Espectro de la función de reflectancia UV-Vis y **B.** estimación del ancho de banda prohibido con el modelo de transición directa.

Los valores de reflectancia fueron convertidos en términos de absorción utilizando la función de reflectancia de Kubelka-Munk. Para determinar el ancho de banda prohibida se emplea el modelo de transición directa extrapolando la parte lineal de $(h\nu F(R))^2$ vs hν hasta las abscisas, se emplea este modelo ya que es el reportado por (Shen et al., 2013; Manikandan et al., 2015; Agú et al., 2014; Köferstein et al., 2013).

El "band gap" para este material es de alrededor de 2.3 eV que corresponde a la energía de fotones de 539 nm, resultado que es consistente con lo reportado por (Köferstein et al., 2013) de 2.10 a 2.38 eV y (Agú et al., 2014) de 2.27 a 2.37 eV y esto lo convierte en un candidato con potencial para ser empleado como fotocatalizador.

Microscopía Electrónica de Barrido

La muestra se analizó por microscopía electrónica de barrido en un equipo Marca Zeiss modelo SUPRA 55 VP, la micrografía obtenida se presenta en la figura 6, en esta se observa que el material presenta una morfología aglomerada con partículas esferoidales, de entre unos 50 a 70 nm de diámetro con lo que se confirma que se obtiene un material nanoestructurado. El que tamaño de partícula sea mayor que el tamaño de cristal obtenido por DRX indica que cada partícula tiene más de un dominio cristalino y de acuerdo con los datos experimentales obtenidos se tendrían en promedio unos 11.6 cristales/partícula.

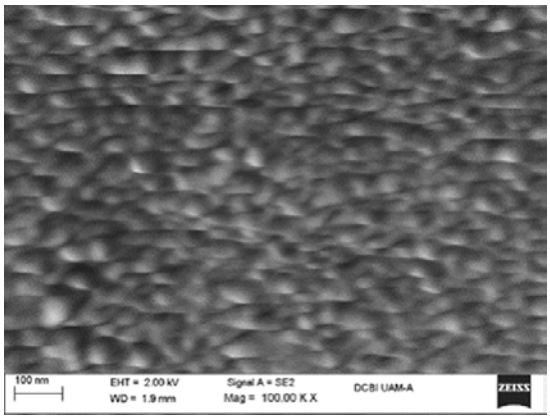


Figura 6. Micrografía SEM de la muestra $MgFe_2O_4$-AM.

Mapeo EDS-SEM

Se realizó mapeo por EDS-SEM a la muestra, el cual se presenta en la figura 7.

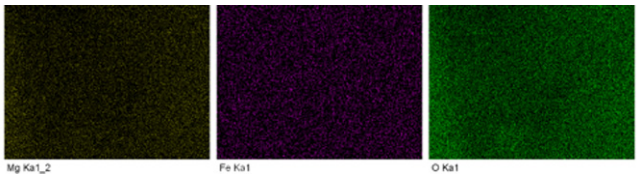


Figura 7. Mapeo EDS SEM de la muestra $MgFe_2O_4$-AM.

Se observa que el Fe y el Ca se encuentran distribuidos homogéneamente a lo largo de toda la muestra, lo que concuerda con su análisis de DRX en que se indica que únicamente se tiene $MgFe_2O_4$ en su fase espinela.

Área BET (Brunauer, Emmett y Teller) e Isoterma de Adsorción.

Las propiedades texturales del material están relacionadas con su tamaño de partícula y este a su vez está ligado con el método de síntesis empleado.

Se analizó la muestra por fisisorsión de nitrógeno en un equipo marca Micromeritics modelo ASAP2020.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra se presenta en la figura 8. La cual de acuerdo con la clasificación (IUPAC, 2015) corresponde a un tipo IV, evidencia de que el material es mesoporoso, con un bucle de histéresis H1, este último asociado a materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha (Faraldos y Goberna, 2011). El resumen de sus propiedades texturales se muestra en la tabla 2.

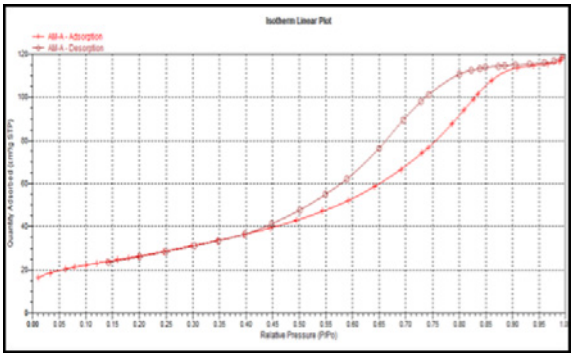


Figura 8. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra $MgFe_2O_4$-AM.

Tabla 2. Resumen de las propiedades texturales de la muestra $MgFe_2O_4$-AM.

Área BET [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]	Tamaño de poro BET [Å]
96.01	0.1804	75.2

Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas de $MgFe_2O_4$ en su fase espinela por el método del complejo del malato-nitrato sin detectar la presencia de otras fases y con un tamaño de cristal de 26.5 nm por lo que el material es nanocristalino, su band gap es de 2.3 eV por lo que tiene potencial para ser empleado en aplicaciones fotocatalíticas como en la degradación de contaminantes en agua y aire, así como en la producción de hidrógeno a partir de agua. Su micrografía SEM muestra que el material presenta una morfología aglomerada con partículas esferoidales, de entre unos 50 a 70 nm de diámetro por lo que es un material nanoestructurado con 11.6 cristales/partícula, el mapeo EDS muestra que el Fe y el Mg se encuentran distribuidos homogéneamente lo que concuerda con su análisis de DRX en que se indica que únicamente se tiene la fase $MgFe_2O_4$, su área superficial BET es de 96 m^2/g y es un material mesoporoso.

Como trabajo de investigación futuro la muestra será analizada por microscopía electrónica de transmisión (MET) a fin de complementar el estudio de su tamaño de cristal y se evaluará su actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir de agua.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de doctorado No. 601527 para el desarrollo de este proyecto.

Al laboratorio de Química de Materiales, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica y al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

Referencias

Agú, U. A., Oliva, M. I., Marchetti, S. G., Heredia, A. C., Casuscelli, S. G., & Crivello, M. E. (2014). Synthesis and characterization of a mixture of $CoFe_2O_4$ and $MgFe_2O_4$ from layered double hydroxides: Band gap energy and magnetic responses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 369: 249-259.

Doi, A., Matsushima, S., Obata, K., Maeda, R., Kajima, A., & Kobayashi, K. (2014). Preparation of magnesium ferrite by a malic acid complex. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122: 645-648.

Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales. 2ª Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, p. 624-634.

IUPAC. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *IUPAC & De Gruyter.* 87: 1051-1069.

Kharisov, Boris I., Dias, H. V. Rasika, & Kharissova, Oxana V. (2014). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis*. Arabian Journal of Chemistry.* (Artículo en prensa).

Köferstein, R., Walther, T., Hesse, D., & Ebbinghaus, S. G. (2013). Preparation and characterization of nanosized magnesium ferrite powders by a starch-gel process and corresponding ceramics. *Journal of Materials Science*, 48: 6509–6518.

Manikandan, A., Durka, M., Seevakan, K., & Antony, S. A. (2015). A Novel One-Pot Combustion Synthesis and Opto-magnetic Properties of Magnetically Separable Spinel $Mn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ (0.0<=x>=0.5) Nanophotocatalysts. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28: 1405-1416.

Marcilly, C., Courty, P., & Delmon, B. (1970). Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 53: 56-57.

Shen, Y., Wu, Y., Li, X., Zhao, Q., & Hou, Y. (2013). One-pot synthesis of $MgFe_2O_4$ nanospheres by solvothermal method. *Materials Letters*, 96: 85-88.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas de materiales nanoestructurados mesoporosos base TiO_2, SiO_2 y Al_2O_3

Salazar Salazar Rodrigo, Angeles Beltrán Deyanira*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México

*Autor para correspondencia: dab@correo.azc.uam.mx

Recibido:
22/junio/2017

Aceptado:
1/septiembre/2017

Palabras clave
Nanoestructurados, Aminólisis, Síntesis

Keywords
Nanostructured, Aminolysis, Synthesis

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis Sol-Gel asistida con ultrasonido para la obtención de nanomateriales a base de sílica, alúmina y titania mesoporosas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX, fisisorción de nitrógeno, SEM-EDS, los espectros de difracción de rayos X mostraron los patrones característicos de las estructuras, por SEM obtuvimos la morfología y tamaño de partícula y la fisisorción las propiedades texturales de los materiales. Para la evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo la aminólisis de epóxidos por vía microondas en el equipo de síntesis por microondas CEM Labmate. La reacción fue seguida por cromatografía de gases, con la cual se obtuvieron los rendimientos de reacción para cada sistema, mostrando el TiO_2 mayor actividad catalítica. Lo que abre un panorama para el empleo de los materiales obtenidos en procesos de transformación química y obtener compuestos con valor agregado.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis Sol-Gel ultrasound-assisted for the obtaining of nanomaterials based on silica, alumina and mesoporous titania. The materials obtained were characterized by XRD, physisorption of nitrogen, SEM-EDS, the spectra of X-ray diffraction studies showed the characteristic patterns of the structures, by SEM we got the morphology and particle size and with physisorption the textural properties of the materials. For the evaluation of the materials was carried the aminolysis of epoxides microwave way in the microwave synthesis equipment CEM Labmate. The reaction was followed by gas chromatography, with which the reaction yields were obtained for each system, showing the TiO_2 greater catalytic activity. Than of opportunity, prospects for the use of the materials obtained in the process of chemical transformation and obtain compounds with added value.

Introducción

A pesar de que la mayoría de los procesos de transformación química en la industria se opta por la catálisis heterogénea, aún se emplea la catálisis homogénea en muchos sistemas de reacción. Sin embargo, los catalizadores homogéneos requieren tratamientos previos y posteriores a su empleo, además del impacto económico y al medio ambiente por su difícil recuperación, no pueden reusarse y generan residuos tóxicos.

Por lo anterior, el empleo de catalizadores heterogéneos a escala industrial, es una alternativa para reducir costos e impactos ambientales, debido a su fácil recuperación y re-uso posterior. Sin embargo, la complejidad de su preparación limita el desarrollo de este sector. Por lo que el estudio en la combinación de catalizadores homogéneos y heterogéneos será la forma de superar este reto.

En los tiempos presentes, el auge de la nanotecnología ha generado diversas líneas de investigación prometedoras, como ancla de competitividad y de desarrollo sostenible, con el desarrollo de nuevos materiales que debido a su tamaño y propiedades superficiales, nos dan alternativas de obtención de catalizadores heterogéneos con amplia actividad, selectividad, bajos consumos de energía y larga vida útil.

Además de sus propiedades superficiales, los nanomateriales pueden ser manipulados, modificando la morfología y composición, obtendremos catalizadores idóneos para emplearlos en sistemas de reacción química, en particular orgánicas, tales como esterificación, acetilación, oxidación, etc. Sin la necesidad del consumo excesivo de reactivos y energía. (Gawande, 2015)

Las reacciones de aminólisis de epóxidos, normalmente catalizadas por ácidos o bases, son una ruta eficiente para la obtención de β-amino alcoholes. Sin embargo, la catálisis homogénea de estas reacciones es inconveniente, ya que implica la imposibilidad de reutilizar el catalizador después de las reacciones, además, los procesos a menudo pueden ser laboriosos. Recientemente, encontramos una descripción de la reacción realizada bajo condiciones suaves en medios acuosos. De los materiales empleados en catálisis heterogénea, el SiO_2 tiene capacidades de trabajar como catalizador y como soporte de especies que tengan esa funcionalidad. (Guillermo Negrón-Silva, 2008).

El empleo de los materiales sintetizados como catalizadores, abre un panorama para el aprovechamiento de sus propiedades físicas y químicas, evaluar su eficacia y eficiencia como catalizadores heterogéneos.

Metodología

Síntesis Sol-Gel asistida con ultrasonido de los materiales nanoestructurados

SiO_2 (MCM-41)

A partir de una relación molar 1 TEOS : 0.125 CTAB : 69 NH_4OH : 525 H_2O, se mezclaron con radiación ultrasónica 0.3 g de CTAB en una mezcla de NH_4OH/H_2O 63% w/w durante 1 minuto. A la mezcla resultante le fueron agregados gota a gota 2.7 ml de TEOS, manteniendo una agitación vigorosa (Carraro, 2014) (Shanmugam Vetrivel, 2010).

La solución resultante fue irradiada en un baño ultrasónico (marca Cole Parmer modelo 08895-40. Entrada: 117 V, 50-60 Hz 495 W, 4 A; Salida: 135 W, 42 kHz ± 6%) a 40 °C por 50 min. El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua destilada en un embudo Büchner con pequeños chorros de agua, después el sólido húmedo se secó en una estufa a 40 °C por 4hr y se pulverizó en un mortero de ágata para obtener un polvo fino y homogéneo.

Los polvos se trataron térmicamente a una temperatura de 550 °C por 4 h en aire.

Al_2O_3

A partir de una relación molar 51 Al^{3+} : 0.017 P123 : 30 EtOH : 6 H_2O : 1.8 HCl, se mezclaron 1 g de P123 en 6 ml Etanol absoluto. Se mezclaron con agitación vigorosa 0.06ml de HCl en 6 ml Etanol absoluto, ambas soluciones se mezclaron durante 15 min a 40° C, A la mezcla resultante se agregaron 2.46 g de terbutóxido de aluminio, manteniendo la agitación (Carraro, 2014) (Shanmugam Vetrivel, 2010).

La solución resultante se irradió utilizando baño ultrasónico (marca Cole Parmer modelo 08895-40. Entrada: 117 V, 50-60 Hz 495 W, 4 A; Salida: 135 W, 42 kHz ± 6%) a 40 °C por 50 min. El precipitado resultante se filtró y lavó con agua destilada en un embudo Büchner con pequeños chorros de agua, después se secó en una estufa a 40 °C por 4hr y se pulverizó en un mortero de ágata para obtener un polvo fino y homogéneo.

Los polvos se tratan térmicamente a una temperatura de 700 °C por 4 h en atmósfera de aire.

TiO_2

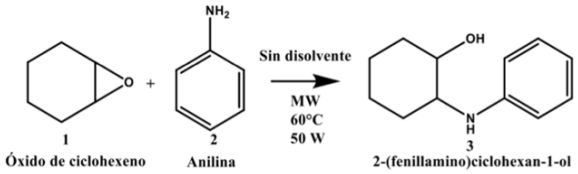
A partir de una relación molar 1 TBOT: 0.025 P123: 28.5 EtOH: 30 H_2O: 0.005 HCl, se mezclaron con agitación vigorosa 5.44 g P123 en 62 ml etanol absoluto, a esta mezcla se le adicionaron 6.84µl de HCl. Se mezclaron con agitación vigorosa 2ml de acetil acetona con 9.2 ml de TBOT, ambas soluciones se mezclaron durante 30 min a temperatura ambiente, A la mezcla resultante se agregaron lentamente 20.3 ml de agua destilada dejándose reposar por 4 h (TAO, 2007).

El precipitado resultante se secó en una estufa a 40 °C y se pulverizó en un mortero de ágata para obtener un polvo fino y homogéneo.

Los polvos se tratan térmicamente a una temperatura de 400 °C por 4 h en atmósfera de aire.

Evaluación catalítica

La evaluación se llevó a cabo siguiendo la ruta establecida para la aminólisis de epóxidos por vía microondas (Negrón-Silva, 2008). Se prepararon mezclas de 1,2-óxido de ciclohexeno (103 mg, 1.0 mmol), anilina (92 mg, 1.0 mmol), con cada material nanoestructurado TiO_2, SiO_2 (MCM-41) y Al_2O_3 (50 mg), el proceso e llevó a cabo en un tubo de reacción presurizado con un agitador magnético, cada sistema fue irradiado con microondas a 60° C (potencia inicial de 50W) por 10 minutos con un método establecido en el equipo de síntesis por microondas CEM Labmate. Después del proceso de reacción, la mezcla de filtró y fue analizado por cromatografía de gases en un equipo Agilent Technologies 6890N.



Esquema 1. Reacción de aminólisis de un oxirano.

Resultados y discusión

Caracterización y Evaluación Catalítica

Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización de los materiales sintetizados por DRX se empleó un equipo Philip X´pert con $CuK_{\alpha 1}$.

SiO_2 (MCM41)

En los difractogramas de los sólidos obtenidos se observaron las señales típicas de las estructuras mesoporosas hexagonales en 2θ=X, Y y Z correspondientes a las reflexiones de los planos (100), (110), (200) y (210) (Carraro, 2014) (Shanmugam Vetrivel, 2010).

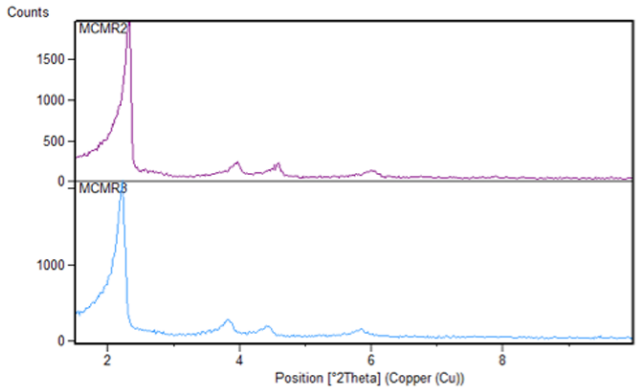


Figura 1. Espectros de DRX muestras MCMR2 y MCMR3.

TiO_2

El análisis muestra la presencia de de los planos (101), (004), (200), (211) y (204) característicos de la anatasa, también se encuentra a ángulos bajos un pico de alta intensidad, lo que se infiere corresponde a la presencia de mesoporos en el material. (Hye Sun Shin, 2015), otros autores han reportado información de la difracción en ángulos bajos, encontrando patrones consecuentes y repetibles para la estructura mesoporosa de TiO_2. (Lili Zhaoa, 2004)

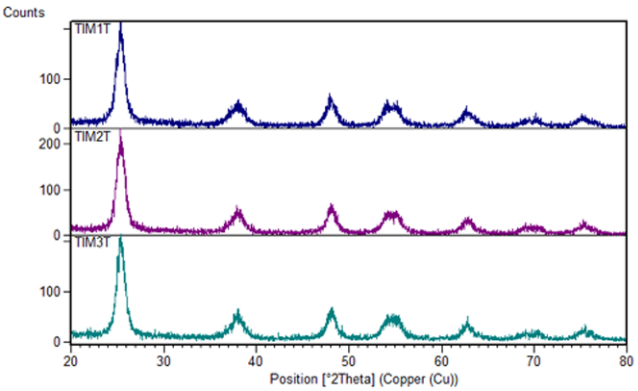


Figura 2. Espectros de DRX muestras TIM1T, TIM2T Y TIM3T.

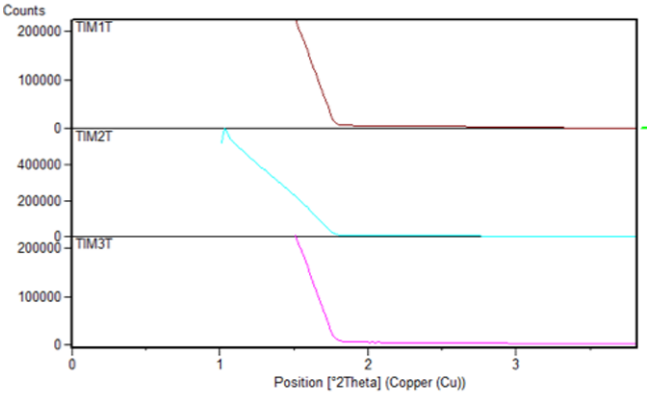


Figura 3. Espectros de DRX a ángulo bajo de las muestras TIM1T, TIM2T Y TIM3T.

Al_2O_3

El análisis de la muestra sintetizada por la ruta establecida presenta los planos cristalinos (440), (511), (400), (222), (311), (220) y (111) característicos de la fase γ-Al_2O_3 (JCPDS-10- 0425), tal como en trabajos reportados con el método sol-gel tradicional como ruta de obtención del material, muestran una cristalinidad muy similar. (NaicaiXu, 2016) (Wei Wu, 2015)

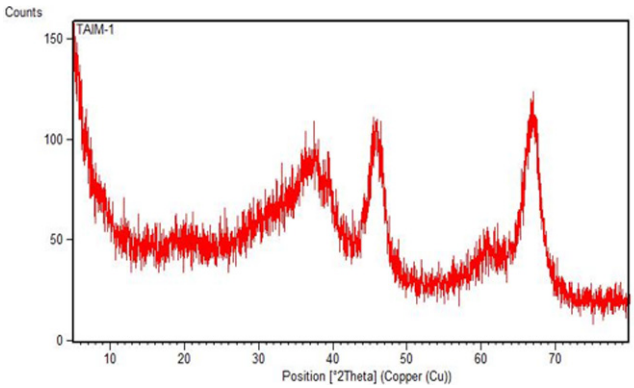


Figura 4. Espectros de DRX de la muestra TAIM-1.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para la caracterización de los materiales por Microscopía Electrónica de Barrido se emplea un Microscopio Zeiss SUPRA 55 VP.

SiO_2 (MCM41)

En la figura 8 se muestran micrografías SEM de las muestras MCMR2 y MCMR3, formados por cúmulos de partículas semiesféricas.

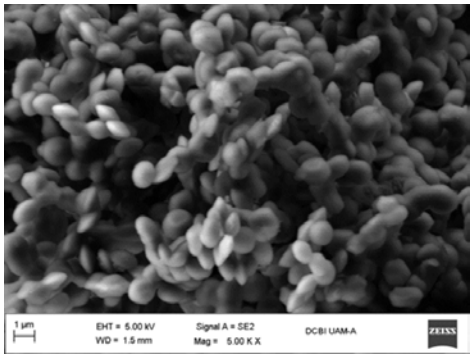


Figura 5. Micrografía SEM de las muestras SiO_2

TiO_2

A continuación, se observan las imágenes de las muestras correspondientes a la titania, en las que se aprecia la morfología de cúmulos nanoestructurados de partículas semi esféricas.

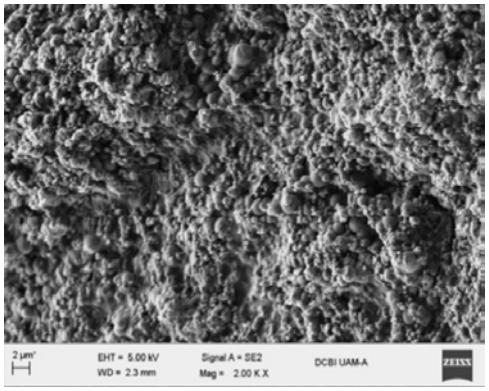


Figura 6. Micrografía SEM de las muestras TiO_2.

Al_2O_3

A continuación, se observan las imágenes de las muestras correspondientes a la alúmina. Formando cúmulos nanoestructurados.

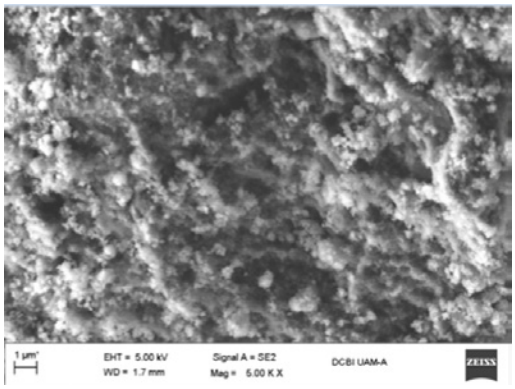


Figura 7. Micrografía SEM de las muestras Al_2O_3.

Análisis textural

Se realizaron las pruebas texturales para determinar el área específica de los materiales y a continuación se muestran los resultados obtenidos.

SiO_2 (MCM41)

Tabla 1. Análisis textural SiO_2.

Muestra	Área específica BET (m^2/g)	Volumen específico de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
MCMR2	438.8997	0.3435	3.1308
MCMR3	428.7106	0.2941	2.7401

TiO_2

Tabla 2. Análisis textural TiO_2.

Muestra	Área específica BET (m^2/g)	Volumen específico de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
TIM1T	85.4601	0.1325	6.2024
TIM2T	87.0908	0.1273	5.8484
TIM3T	98.2409	0.1269	5.1689

Al_2O_3

Tabla 3. Análisis textural Al_2O_3.

Muestra	Área específica BET (m^2/g)	Volumen específico de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
TAIM-1	236.8130	0.6306	10.6531

Se observan los resultados para ambas muestras de MCM-41, con cifras que tienen relación para la misma ruta de síntesis. Los resultados para las muestras de TiO_2, con valores que corresponden a lo espetado de acuerdo a la misma ruta de síntesis. Además, con el tamaño de poro estimado, se calculó mediante la ley de Bragg el ángulo 2θ, sugiriéndose que el pico que aparece en ángulos bajos en el espectro de difracción de rayos X, corresponde al ordenamiento periódico de la estructura. Se encuentran los datos correspondientes al análisis textural de la estructura del Al_2O_3. Mostrándose información correlacionada con las estructuras mesoporosas de los materiales.

Evaluación catalítica

La aminólisis fue seguida por cromatografía de gases obteniendose los siguientes resultados de rendimiento cromatográfico del producto de reacción con tiempo de retención de 7.78 min.

Tabla 4. Rendimientos de las reacciones de evaluación catalítica.

Catalizador	% Rendimiento
----	-----
TiO_2	56
SiO_2	47
Al_2O_3	10

El TiO_2 muestra una mayor actividad catalítica, pero se encuentra evidencia de la aparición de productos en los sistemas con el SiO_2 y Al_2O_3. El espectro de masas del producto se observa en la figura 8, se observan los iones moleculares $[M+1]^+$=192, $[M+29]^+$=220, $[M-41]^+$=232 y el fragmento [M-17]+=174 de la pérdida del grupo hidroxilo del β-aminoalcohol **3.**

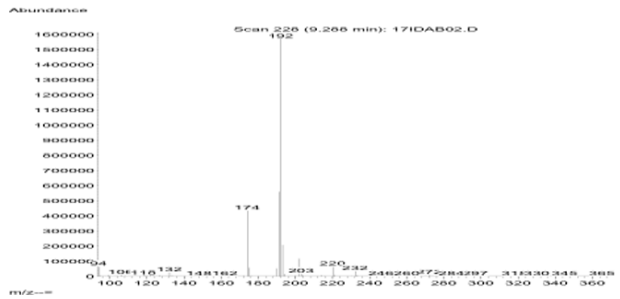


Figura 8. Espectro de masas del β-aminoalcohol 3.

Conclusiones

Las estructuras de MCM-41, TiO_2 y Alúmina obtenidas con asistencia del ultrasonido son acordes con lo reportado (Shanmugam Vetrivel, 2010), disminuyendo los tiempos de síntesis de los tradicionales, observándose un control de la morfología al obtenerse partículas uniformes semi esféricas. Se establecieron rutas de síntesis exitosas para la obtención de las estructuras deseadas.

Los análisis texturales muestran resultados concordantes con los datos obtenidos y reproducibilidad para las mismas rutas de síntesis, además que por medio de los diámetros promedio de poro obtenidos y la Ley de Bragg, se puede estimar el ángulo 2θ donde aparecerá el pico correspondiente al arreglo periódico de la estructura mesoporosa del TiO_2.

Las estructuras de MCM-41, TiO_2 y Alúmina tienen actividad catalítica en una reacción modelo de aminólisis del óxido de ciclohexeno en las condiciones de reacción establecidas. (Guillermo Negrón-Silva, 2008)

Los materiales nanoestructurados mesoporosos base TiO_2, SiO_2 y Al_2O_3 obtenidos por el método Sol-Gel asistido por radiación ultrasónica, lograron tener una buena actividad catalítica en la reacción de aminólisis de ciclohexeno para la obtención del β-aminoalcohol.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada y que sido fundamental para el desarrollo de las actividades en el proyecto de investigación.

Al Laboratorio de Química de Materiales por las facilidades prestadas para el buen desarrollo del proyecto.

Al Laboratorio Divisional de Mircoscopía Electrónica y al Laboratorio de Difracción de Rayos X por los análisis a los materiales obtenidos.

Referencias

Carraro, P. (2014). Study of hydrogen adsorption properties on MCM-41. *International journal of hydrogen energy* , 8749-8750.

Gawande, M. B. (2015). Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews* , 118-120.

Guillermo Negrón-Silva, C. X.-R.-B.-R.-Z. (2008). Microwave-Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalyzed Regioselective Synthesis of β-Amino Alcohols Under Solvent-Free Conditions. molecules, 977-985.

Hye Sun Shin, C. J. (2015). Mesoporous titania with anatase framework synthesized using polyphenolic structure directing agent: Synthesis domain and. *Microporous and Mesoporous Materials* , 212, 117 - 124.

Lili Zhaoa, Y. Y. (2004). Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template. triblock copolymer as surfactant template, 171–177.

NaicaiXu, Z. Y. (2016) Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area. *Ceramics International* , 15253–15260.

Niesz, K. (2005). Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. ChemComm , 1986.

Shanmugam Vetrivel, C.-T. C.-M. (2010). The ultrafast sonochemical synthesis of mesoporous silica MCM-41. *New Journal of Chemistry* , 2109-2112.

TAO, J. (2007). Synthesis and Characterization of Mesoporous Titania Particles. *J. Mater. Sci. Technol* , 513.

Wei Wu, Z. W. (2015). Synthesis of mesoporous alumina with tunable structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials* , 217 (2015) 12e20.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Novedoso material compósito basado en nanotubos de carbono incorporados en Estructuras Metal-Orgánicas para la foto-reducción de CO_2

Castañeda Ramírez Aldo Arturo[1]*, Nicolás Antúnez Javier[1], López Medina Ricardo[1], Rojas García Elizabeth[1,2], Maubert Franco Ana Marisela [1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas ESIQIE. Av. Instituto Politécnico Nacional, Lindavista, Nueva Industrial Vallejo, Ciudad de México, C. P. 07738. México.

*Autor para correwspondencia: ing.carauam@gmail.com

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
29/julio/2017

Palabras clave
MOF, SWCNT, Fotocatálisis

Keywords
MOF, SWCNT, Photocatalysis

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó el MOF Fe-BTC por el método solvotermal y asistido por ultrasonido, además, de un material compósito SWCNT/FeBTC, el cual consistió en incorporar *in situ* nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT por sus siglas en inglés) en la MOF Fe-BTC. Los materiales fueron caracterizados por DRX, espectroscopia Raman *in situ*, TPD de CO_2, y adsorción-desorción de CO_2. Una buena incorporación de los nanotubos de carbono fue demostrada tras la caracterización por espectroscopia Raman. El material compósito mostró un incremento en el rendimiento hacia etanol comparado con el MOF FeBTC, además un incremento en la estabilidad térmica fue observado.

ABSTRACT

In this work was synthetized the MOF Fe-BTC material through solvothermal and ultrasound-assisted irradiation methods, and the SWCNT/FeBTC composite material, which consisted to incorporate *in situ* Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTC) in MOF Fe-BTC. All samples were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, TPD-CO_2 and CO_2 adsorption/desorption. Raman spectra showed a good incorporation of CNT´s. The composite material showed an increase in the yield to ethanol compared to the MOF FeBTC, also an increase in thermal stability of material was observed.

Introducción

Las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) se consideran una de las principales preocupaciones ambientales que enfrenta la humanidad en nuestros días. El bióxido de carbono (CO_2) es el principal gas de efecto invernadero presente en la atmósfera. El CO_2 tiene un papel crucial en el aumento de la temperatura global a través de la absorción de luz infrarroja, ya que no permite su salida de la atmósfera (Rodriguez et al. 2015), además de que la humanidad tiene una gran dependencia del combustible fósil, y de que no es un recurso renovable. Por lo cual, es urgente que se encuentre una fuente de energía renovable que mitigue el calentamiento global, así como cumplir con la demanda de energía (Energy Efficiency End-use Equipment 2015).

Una alternativa muy prometedora para subsanar el calentamiento global en el planeta es la fotoreducción de CO_2 a productos que son considerados combustibles solares entre los que destacan el metanol, metano y etanol, además de productos de intéres industrial como el ácido fórmico y formaldehido, entre otros; este es un proceso muy atractivo pues se trabaja bajo condiciones suaves de operación, también es nombrada "fotosíntesis artificial" pues trata de imitar la fotosíntesis natural presente en las plantas (Roy et al., 2010).

El TiO_2 es ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas debido a sus propiedades fotosensibles; sin embargo, presenta un inconveniente pues de manera natural se activa únicamente en la región UV, ya que toda la energía en forma de luz que llega a nuestro planeta, sólo el 4% representa el UV. Por lo cual existe un enorme interés en diferentes grupos de investigación en generar nuevos materiales con un intervalo de brecha energética que absorba en la región del visible como los materiales de óxido grafeno soportado en TiO_2 (Chen et al., 2010).

Otro fotocatalizador prometedor es el Fe_2O_3, el cual es muy abundante, estable, no tóxico y con respuesta ante la luz visible (Mohapatra et al., 2009), con una banda prohibida muy estrecha. El óxido de hierro, es un candidato prometedor para el desarrollo de fotocatalizadores con respuesta ante la luz visible. Sin embargo, presenta un inconveniente debido a que su rendimiento se ve limitado por una elevada tasa de recombinación de portadores de carga (Zhanget al., 2009). Para inhibir la recombinación electrón/hueco se proponen agentes de sacrificio como el peróxido de hidrógeno (Zhou et al., 2010).

En relación con un enfoque de alta eficiencia en la inhibición de recombinación de portadores de carga, podrían sobresalir los materiales MOFs pues el ligando orgánico que poseen sirve como unión de estos óxidos metálicos autoensamblados, actuando como moléculas antena de electrones (Lee et al., 2011). Además, estos materiales también destacan por su modulación de la banda prohibida al cambiar únicamente el ligando orgánico (Musho y Wu, 2014) y presentar extensas áreas específicas y tamaño de poro, el cual facilita la interacción con el medio reactivo.

Además de las características antes mencionadas, las estructuras MOF presentan una gran afinidad por el CO_2. Mu y colaboradores evaluaron la capacidad de adsorción de gases como metano, dióxido de carbono y nitrógeno en MOFs, mostrando mejores resultados con el dióxido de carbono (Mu et al., 2015). Por lo cual los hace excelentes candidatos como catalizadores en la fotoreducción catalítica de CO_2.

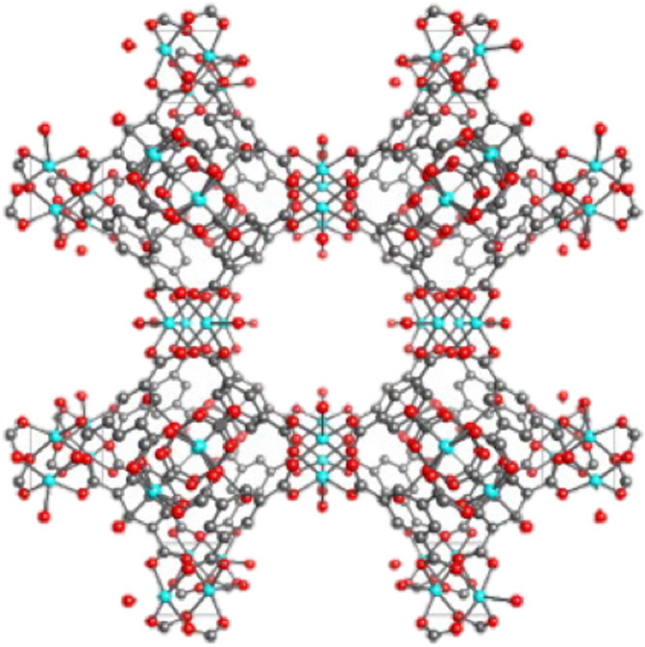


Figura 1. Celda unitaria de la MOF FeBTC (Fe-azul, C-gris y O-rojo) (Babu et al., 2010)namely, commercial Basolite F300 (Fe(BTC.

La FeBTC es una MOF con estructura microcristalina cuya fórmula molecular está dada por: $C_9H_3FeO_6$, también es conocida comercialmente como Basolita F300, y a pesar de tener una composición química conocida, se desconoce del todo la estructura que esta MOF presenta debido a su pobre cristalinidad (Dhakshinamoorthy et al., 2012). Aun así, esfuerzos por interpretar la estructura reportan un clúster metálico octaédrico formado de trímeros de hierro, los cuales se conectan con los ligandos de bencen-tricarboxilato (Figura 1). Esta MOF posee vértices insaturados que interactúan con grupos hidroxilo o moléculas de agua. Los sitios de coordinación son

importantes ya que los hacen candidatos de interés en separación y almacenamiento de gases, principalmente CO_2 y CH_4 (Shahid y Nijmeijer, 2014).

La FeBTC y algunas otras MOF a base de lantano han demostrado ser unas excelentes candidatas para aplicaciones en la fotoreducción de CO_2 a productos de valor agregado, utilizando una fuente de baja energía en el espectro visible (Nicolás et al., 2016).

En los últimos años las nanoestructuras de carbono como: nanotubos, nanofibras, grafeno, etc. han atraído la atención por poseer una estructura especial hueca y en capas (Iijima, 1991) (pentágonos, hexágonos y/o heptágonos de carbono-carbono con hibridación sp^2) elevada superficie específica, extraordinarias propiedades electrónicas y mecánicas, una gran capacidad de almacenar electrones (un electrón por cada 32 átomos de carbono) (Ma y Liu, 2011). El tipo de enrollamiento tiene efecto en sus propiedades conductoras, es decir, los armchair son prácticamente metálicos, los zigzag y los quirales son semiconductores y presentan aproximadamente 2/3 del Band Gap (Oriñákova y Oriñák 2011).

Las características mecánicas de los nanotubos de carbono como elevado módulo de Young, buena alineación espacial, transferencia de la tensión interfacial y elevada estabilidad térmica, hacen a de estas nanoestructuras buenos candidatos en aplicaciones como dopantes para aumentar las propiedades mecánicas de otros materiales. Estudios tanto experimentales como teóricos han demostrado el excelente comportamiento de los nanotubos en este tipo de aplicación (Frankland et al. 2002; K Mylvaganam y Zhang 2004; Mylvaganam y Zhang 2007), con mejoras hasta del 50% en sus propiedades mecánicas (resistencia a la tracción) utilizando pequeñas cantidades de nanotubos de carbono (1% de SWCNT) para dopar una matriz de otro material (polietileno).

Muchos trabajos han demostrado que al dopar pequeñas cantidades de nanotubos de carbono en óxido de titanio, se logra aumentar la actividad fotocatalítica, esto debido a que los NTC´s (nanotubos de carbono por sus siglas en español) actúan como un agente de dispersión en el sistema compuesto e inducen efectos sinérgicos sobre las propiedades catalíticas tales como separación de portadores de carga y disminución de su tasa de recombinación, por tanto se obtiene una mejora significativa en actividad fotocatalítica puesto que la gran área específica aportada por los nanotubos de carbono promueve la producción de especies OH en la superficie del material compósito. (Gao et al, 2009; Ma, y Liu 2011; Yu et al. 2005).

En el presente trabajo se evaluaron materiales tipo MOF basados en hierro para la fotoreducción de CO_2 a productos de valor agregado utilizando luz en la región del visible. Así como la incorporación de NTC en bajas proporciones poniendo especial interés en la influencia de estos en la fotoreducción de CO_2.

Metodología

Las MOF´s fueron sintetizadas utilizando dos métodos de síntesis; solvotermal y por ultrasonido. Todos los reactivos y solventes empleados en la síntesis de los materiales se obtuvieron de manera comercial (Sigma Aldrich) y se emplearon sin ninguna purificación previa.

Síntesis hidrotermal/solvotermal del FeBTC

Este método de síntesis se realizó de acuerdo a trabajos previos reportados por nuestro grupo de investigación (García et al. 2014). Se pesó una cantidad del nitrato de hierro hexahidratado (8.7 mmol) y ácido trimésico (H_3BTC, 8.3 mmol) para posteriormente mezclarse en 30 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) y sonicar en un baño de ultrasonido por 5 minutos. Posteriormente, 30 ml de etanol fueron agregados a la mezcla anterior para ser sonicada por 5 minutos más. Subsecuentemente, 30 mL de agua desionizada se agregan a la solución y se deja por 30 min más, para asegurar la completa disolución de los componentes. La mezcla fue sometida a calantamiento en un baño de arena por 24 horas a 358 K bajo una agitación constante, una vez transcurrido el tiempo de síntesis, se dejó enfriar y se filtró para activar los cristales de color rojizo.

Síntesis por ultrasonido del FeBTC

Se realizó la síntesis de la MOF basada en trabajos previos (García et al. 2014) con algunas modificaciones, se utilizaron las mismas cantidades descritas de reactivos y disolventes que en el método de síntesis hidrotermal/solvotermal; sin embargo, para este caso se utilizó un sonicador ultrasónico FS-450 de 450 W al 30% de su capacidad. La síntesis se efectuó durante 20 minutos, hasta obtener cristales rojos. Posteriormente el material fue activado.

Síntesis del SWCNT/FeBTC

Antes de la incorporación de los SWCNTs en el MOFS, estos fueron funcionalizados. Para ello se pesaron 50 mg de SWCNTs, los cuales fueron agregados en 10 mL de una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico/nítrico concentrado, la solución fue colocada en un baño de silicona a 353 K por 2 h. El producto fue diluido en 1 L de agua desionizada y

filtrado. Estos nanotubos funcionalizados fueron secados en la estufa a 373 K por 24 h. Los materiales compósitos fueron obtenidos pesando las mismas cantidades descritas en el apartado anterior de ácido trimésico y nitrato de hierro, además de adicionaron 0.05475 g de nanotubos de carbono previamente funcionalizado correspondiente al 2.5%, los cuales se adicionaron en 30 mL de DMF en agitación continua. Posteriormente, se llevaron a un baño de ultrasonido por 5 min, una vez transcurridos éstos se adicionaron 30 mL de etanol. Después se colocaron nuevamente en el baño de ultrasonido por 5 minutos más, al finalizar este paso se agregaron 30 mL de agua desionizada y la solución fue sometida a ultrasonido por 30 minutos más. Esta disolución resultante se llevó a un baño de arena a 358 K por 24 h en agitación continua (Castañeda A, García E. y Maubert A., 2017). Posteriormente, fue activado el material.

Activación de los materiales

Cada uno de los materiales obtenidos por los dos métodos de síntesis, fueron activados intercambiando el disolvente de síntesis con uno de menor punto de ebullición. Cada material fue colocado en un matraz de 125 mL con 20 mL de metanol. Después de cada filtrado y remplazo con disolvente fresco, cada matraz fue sellado con parafilm y dejado en reposo a temperatura y presión ambiental durante 24 horas. Después de haber realizado los tres lavados del material, éste fue sometido a secado en una estufa a 358 K 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

Métodos de caracterización

Los patrones de difracción de rayos-X de polvos se realizó en un difractómetro X´Pert Philips usando una radiación CuKα (λ=0.1541 nm). Las muestras se examinaron en un rango de 4 a 50° (2θ) con un tamaño de paso de 0.02º. La respuesta óptica de los materiales se investigó por espectroscopia UV-Vis mediante reflectancia difusa en un espectrómetro Varian, Cary 100, en un rango de longitud de onda de 190 nm hasta 800 nm. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) fue realizada en un Thermo Nicolet Magna-IR 750, por el método de pastilla utilizando cantidades controladas de KBr. La estabilidad térmica de los materiales fue seguida mediante espectroscopia Raman en un equipo Renishaw InVia utilizando como línea de excitación un láser verde (λ = 532 nm), con una rampa de calentamiento de 5 K/min en flujo de nitrógeno. Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas en un equipo BELSORP-Max (BEL JAPAN Inc.) mediante la fisisorción de N_2 a 77K. 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 BJH. La adsorción de CO_2 se realizó en un equipo BELSORP-MAX a 298 K y presión baja. Previamente los materiales fueron pretratados a 423 K por 24 horas. La caracterización de los materiales por TPD de CO_2 a 303 K fue realizada en un equipo BELCAT-B de la marca Bel Japan Inc.

Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados se realizó de la siguiente manera: se colocaron 30 mL de agua desionizada en un reactor de cuarzo con 25 mg de catalizador bajo agitación constante y bajo un flujo de CO_2 burbujeante en el agua. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron a condiciones normales de temperatura (299-303 K) y presión atmosférica (580 mmHg).

Previo a la irradiación, la muestra se satura de CO_2 durante 30 minutos para desplazar la máxima cantidad de oxígeno disuelta en el agua, e irradiar de manera lateral al reactor con una lámpara de 50 W en el espectro visible por 8 horas.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción característicos del FeBTC se presentan en la Fig. 2, los cuales son coherentes a los reportados en la literatura (Opanasenko et al, 2013; Rojas-García et al., 2014). Los picos característicos ubicados en 2θ= 11, 19, 24 y 26° donde se aprecian reflexiones indicativas de una pobre cristalinidad, algunos autores refieren este tipo de material como desordenado con microcristalinidad (Dhakshinamoorthy et al., 2012) namely, commercial Basolite F300 (Fe(BTC.

En los patrones de difracción de rayos X mostrados en la Fig. 2 se puede observar pequeñas diferencias entre cada uno de los difractogramas de las muestras, pero es evidente que el método de síntesis solvotermal es el que presenta un patrón más definido con respecto al sonoquímico, esto debido quizá, a que el tiempo de sonicación no es el óptimo para esta síntesis. Por otro lado, se puede observar una disminución en los patrones de difracción cuando los nanotubos de carbono de pared simple son incorporados en la FeBTC, esto podría deberse a que los nanotubos interfieren en el crecimiento de la estructura durante la síntesis, aun así, sigue presentando un patrón característico del MOF Fe-BTC.

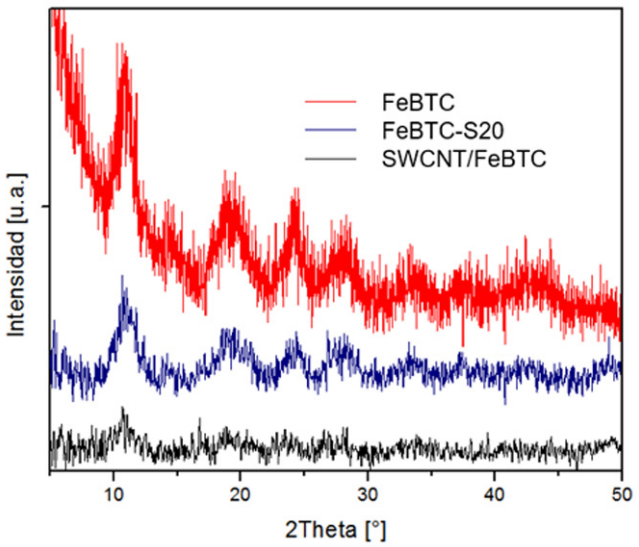


Figura 2. Patrones de difracción de las MOF BTC por ambos métodos de sintesís y la incorporada con nanotubos de carbono de pared simple.

Espectroscopia UV-Visible

En los espectros de absorción mostrados en la Fig. 3 se observa como los materiales empiezan a absorber desde los 700 nm, mostrándonos que estos materiales absorben energía en la región NIR. Mientras que la energía de banda prohibida de las tres muestras es calculada utiliando la función de Kubelka Munk (Musho, Li, & Wu, 2014) mediante la ecuación de Tauc, y se obtiene dibujando una recta tangente a la pendiente como se muestra en la Fig. 4. Los materiales SWNTC/FeBTC, FeBTC y FeBTC-S20 mostraron una banda prohibida de 2.9, 2.85 y 1.9, respectivamente.

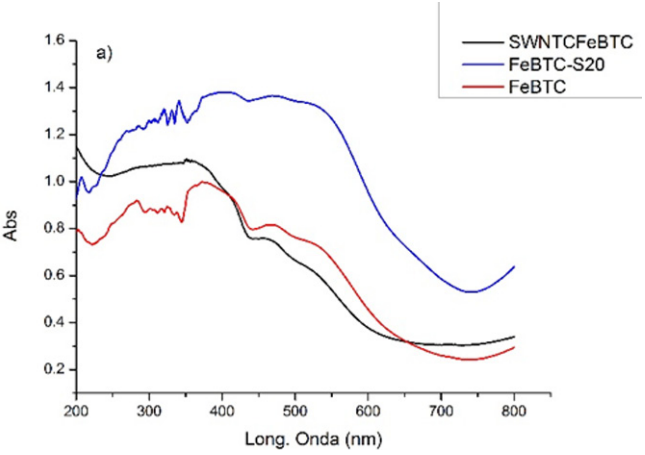


Figura 3. Espectro de absorción mediante UV/Vis de la MOF BTC sintetizada por ambos métodos de síntesis y la incorporada con nanotubos de carbono de pared simple.

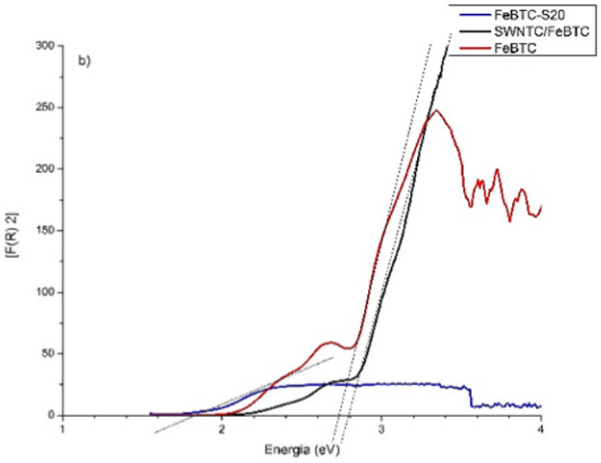


Figura 4. Transición indirecta Kubelka Munk de las MOF BTC por ambos métodos de síntesis y la incorporada con nanotubos de carbono de pared simple.

Este es un criterio importante en procesos fotocatalíticos, debido a que es una referencia de la cantidad de energía mínima requerida para la generación de portadores de carga.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman mostrados en la Fig. 5 son característicos de MOF´s con ligando orgánico BTC (Klimakow et al. 2010; Prestipino et al. 2006). Las señales que se manifiestan en estos espectros pueden ser divididas en dos zonas. La primera zona que se observa por arriba de los 740 cm^{-1} está asociada a la parte orgánica del material, donde están presentes interacciones C-H (entre 826 y 762 cm^{-1}) e interacciones C=C (1612 y 1003 cm^{-1}) de los anillos del benceno y las interacciones de los grupos carboxilato (1546 y 1461 cm^{-1}). La segunda región ubicada por debajo de 600cm^{-1}, es característica de la interacción del metal (Fe) coordinado con los oxígenos de la parte orgánica.

Aunque los espectros Raman en todos los casos muestran un espectro carcaterístico de la MOF, la FeBTC-S20 presenta un espectro donde es posible observar cómo las señales que corresponden a las interacciones de los grupos carboxilato, son poco intensas con respecto a las de las de los grupos C-H; así como, también las señales que corresponden a la interacción metálica. Esto podría confirmar la hipótesis de que la FeBTC no se ha formado completamente, ya sea porque el tiempo de síntesis no ha sido el apropiado o la potencia del ultrasonido no ha sido suficiente.

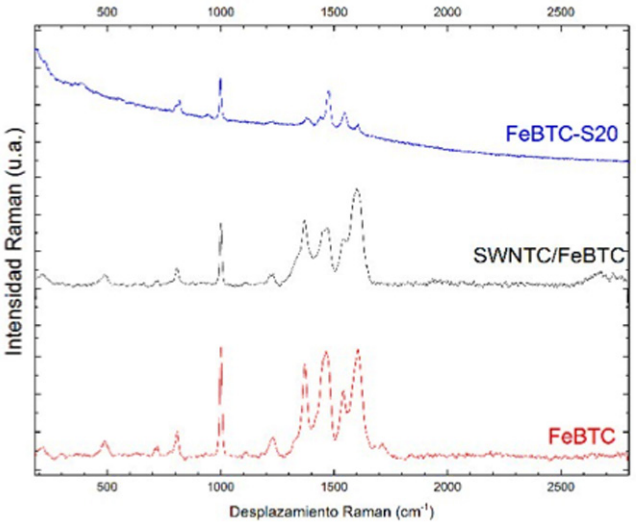


Figura 5. Espectros Raman de la FeBTC, FeBTC-S20 y SWCNT/FeBTC.

Por otro lado se puede observar como el materal compósito con nanotubos de carbono, posee un espectro muy similar al de la FeBTC pura; aun así, hay dos diferencias significativas que muestran la presencia de los NTC´s. Por una parte es posible ver ligeramente distorsionada la región comprendida entre 1300 y 1800 cm^{-1}, esto por que ésta es la región donde se presentan las señales típicas de los nanotubos de carbono, referidas a las bandas D y G en 1250 y 1630 cm^{-1}, respectivamente (Jorio et al., 2003); así como, por la presencia de una nueva banda (2500 y 2750 cm^{-1}) que hace alución al grafeno de alta calidad (Bao, Zhang, Zhou, Lai, y Li, 2014).

Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman in situ

La Figura 6 muestra la estabilidad térmica determinada por espectroscopia Raman *In situ* en una celda Linkam para los materiales FeBTC y SWCNT/FeBTC. En éstos se muestra como en la FeBTC a 483 K prácticamente han desaparecido las bandas asociadas a la interacción metal-oxígeno, además de las C=C pertenecientes al ligando orgánico, lo cual refiere a un colapso de los materiales. Las bandas que aún continúan presentes son atribuidas a especies carbonosas (entre 1300 y 1650 cm^{-1}) y a la presencia de óxidos (alrededor de 250 cm^{-1}). En cambio el material SWCNT/FeBTC es capaz de mantener su estructura por encima de los 573 K, esto se corrobora por la presencia de la banda C=C de los anillos aromáticos, aunque no se logra observar con claridad la banda atribuida a la interacción metal- oxígeno, esto debido a la elevada intensidad de las bandas alrededor de 1300 y 1650 cm^{-1} y a la fluorescencia que presenta el material a esas temperaturas.

La estabilidad térmica que le confieren los nanotubos de carbono de pared simple a la FeBTC, puede ser atribuida al reforzamiento de la estructura por un puenteo de las nanoestructuras de carbono a través de los grupos carboxilo coordinados a los metales de la MOF.

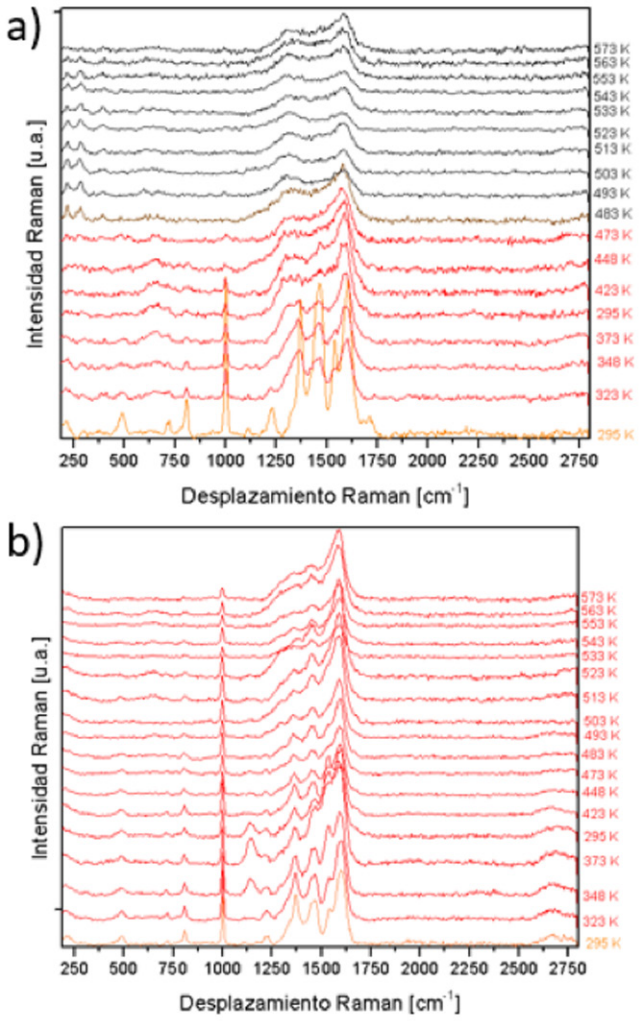


Figura 6. Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman in situ de la: a) FeBTC y b) SWCNT/FeBTC.

Termodesorción a temperatura programada (TPD)

Los resultados de la caracterización por TPD de CO_2 (Fig. 6) revela la existencia de dos sitios importantes donde se lleva a cabo la adsorción de este gas, el primero ubicado alrededor de 350 K y el otro alrededor de 540 K. El primero de estos sitios es atribuido a la parte orgánica del material, puesto que se nota un aumento de éstos, cuando se incorpora el nanotubo en el material (SWCNT/FeBTC) esto porque la cantidad de especies carbonosas es mayor con la presencia de los nanotubos. El segundo tipo de sitios es atribuido a la parte metálica (Zhou etal., 2011) puesto que cálculos teóricos han demostrado que

los sitios metálicos expuestos, son los lugares donde la adsorción se lleva acabo con más fuerza.

Es posible observar como la adsorción en los sitios metálicos decrece cuando los nanotubos son incorporados al material, esto se debe a que los grupos carboxilato pertenecientes a los nanotubos funcionalizados se coordinan con el hierro, lo cual se traduce en un menor número de estos sitios disponibles para la adsorción de CO_2 sobre el metal; sin embargo, existe un mayor número de sitios en la parte orgánica del material por la presencia de los nanotubos de carbono.

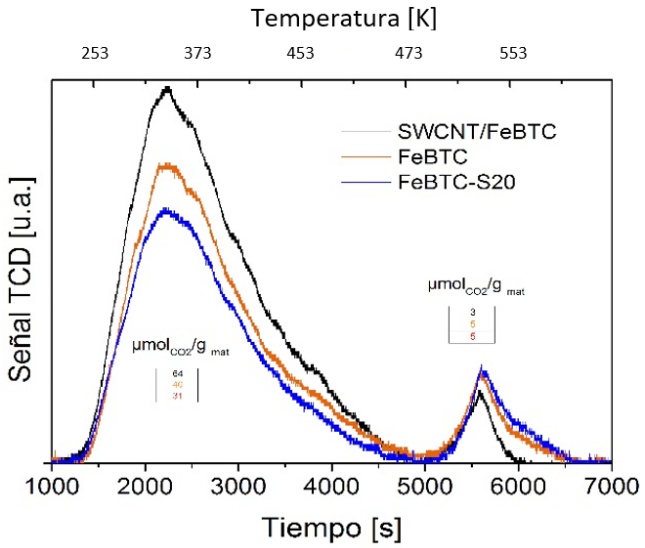


Figura 7. TPD de CO_2 para los materiales FeBTC, SWCNT/FeBTC y FeBTC-S20.

Adsorción-desorción de CO_2 a 298 K

La adsorción-desorción de CO_2 a 298 K se muestra en la Figura 8 donde se observa una mejor capacidad de adsorción para el material SWNTC/FeBTC, esta diferencia es congruente con los resultados obtenidos en el TPD mostrados en la Figura 7. Es de destacar que la muestra con mejor capacidad de adsorción también presenta un gran lazo de histéresis el cual se atribuye a un proceso de quimisorción. Este proceso es deseable debido a que la misma superficie del material está coadyuvando a disminuir la energía de adsorción del CO_2 debido a una modificación de la geometría lineal del CO_2.

Además, en el proceso de fotoreducción de CO_2 es conveniente aumentar la capacidad de adsorción de este gas, la cual posee la muestra SWNTC/FeBTC, pues a mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono mayor probabilidad que los portadores de carga fotogenerados activen esta molécula, pudiéndose ver reflejado en una mayor cantidad de producto.

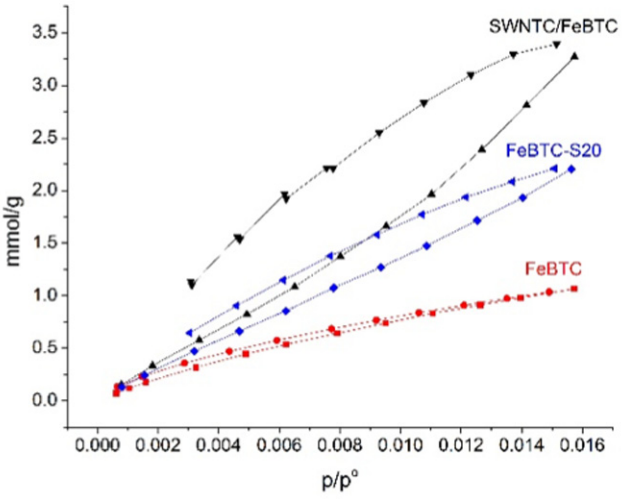


Figura 8. Adsorción-desorción de CO_2 a 298 K.

Evaluación fotocatalítica

Es ampliamente reconocido por investigadores que las especies químicas protagonistas en la fotoreducción son CO_2, H_2O, H^+, OH- y CO_2-(anión radical carbonilo) como se aprecia en la ecuación 1, la cual se produce por la transferencia de un electrón de la banda de conducción, fotogenerado de la estructura del FeBTC (Liu, Torimoto, & Yoneyama, 1998).

$$CO_2 + e^-_{BC} \rightarrow CO_2^{\cdot -}{}_{ADS} \qquad (1)$$

Como se aprecia el anión radical carbonilo adsorbido en la superficie es muy inestable, y dependiendo del número de especies químicas que interactúen, forma una variedad de productos como se aprecia en la tabla 1.

Tabla 1. Productos deseados en la fotoreducción de CO_2.

Ecuación química	Producto
$CO_{2ads} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	Ácido fórmico
$CO_{2ads} + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	Metanol
$2CO_{2ads} + 12H^+ + 12e^- \rightarrow CH_2H_5OH + 3H_2O$	Etanol
$CO_{2ads} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Metano

Es un hecho que los portadores de carga son un factor importante en la evaluación de la fotoactividad de cualquier material; sin embargo, la naturaleza misma de los pares

e-/h+ es hacia la recombinación, por lo cual es importante la incorporación de especies que sirvan como antena de estos electrones para generar mayor probabilidad de que la mayor parte de estos portadores de carga fotoactiven al CO_2 adsorbido en la superficie del catalizador.

Como se aprecia en la Figura 9, el FeBTC presenta baja actividad, en cambio la reducción del tamaño de cristal generada por el método ultrasonico (FeBTC-S20) permite incrementar considerablemente su producción hacia etanol. Esto podría estar relacionado con la mayor capacidad de adsorción de CO_2 en este material ((2.2 veces comparado con el sintetizado por el método solvotermal), lo cual se demostró en la caracterización por adsorción-desorción de este gas, y a la posibilidad de una mayor cantidad de defectos que posee el material sintetizado por el método ultrasónico.

Por otra parte, la incorporación de los nanotubos de carbono de pared simple permite incrementar la producción hacia etanol, esto se atribuye al aumento del área específica capaz de promover la producción de especies OH, la capacidad de actuar como antena para los electrones y a la probable disminución de recombinación de los portadores de carga e-/h+; sin embargo, según estudios realizados, existe un límite reportado en la contribución de manera sinérgica en tales concentraciones para la TiO_2.

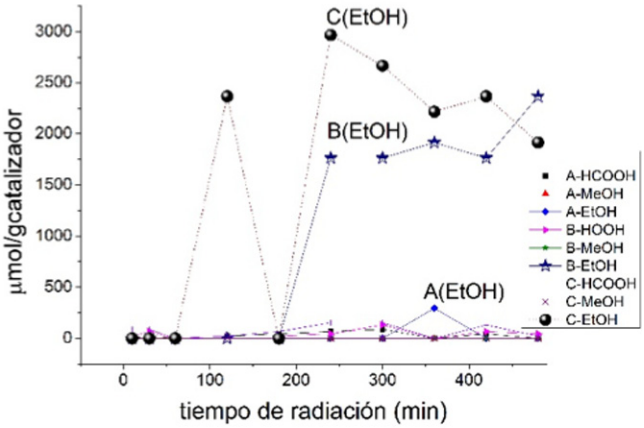


Figura 9. Evaluación tras 8 horas de reacción de radiación en el espectro visible a 50 W de potencia para diferentes productos de los materiales: (A) FeBTC B (FeBTC-S20) y C (SWCNT/ FeBTC)

Conclusiones

Parte de las mejoras en la actividad fotocatalítica puede ser atribuida a la capacidad de adsorción de CO_2 en el material, pues una mayor cantidad de sitios activos disponibles permite una mayor posibilidad de generar productos, esto se podría atribuir a la modificación de la superficie por la incorporación de los NTC en la MOF probablemente generó nuevos sitios activos en los que la molécula de CO_2 es posible adsorberse (evidencia mostrada en el TPD). Por otro lado, el lazo de histéresis presente en la curva de adsorción-desorción es evidencia de un proceso de quimisorción, atribuido a la probable generación de defectos superficiales tras el proceso de incorporación de los SWCNT en la FeBTC. Estos sitios fueron energéticamente capaces de desestabilizar la molécula de CO_2 quimisorbiendola y por ende beneficiando el proceso de fotoreducción de este gas.

Además, la incorporación de NTCs en la MOF reflejó un incremento en la estabilidad térmica en al menos 100 K, esta estabilidad térmica del material compósito podría verse reflejada en condiciones de contacto con agua, pues los sitios donde se coordina esta molécula están ocupados por los grupos funcionales de los NTC (carboxilatos), dificultando el colapso de la estructura por el desplazamiento del ligando por las moléculas de agua, lo cual se podría ver traducido en un tiempo largo de vida útil para material.

Debido a la evidencia mostrada en la evaluación donde hay caídas de producción en el FeBTC como catalizador, surgió la necesidad de agregar una especie que permita separar de manera eficiente las cargas, por lo que, los NTCs al incorporarse en la FeBTC lograron estabilizar e incrementar la producción de etanol, esto debido a que probablemente los NTCs actuaron como trampas de electrones inhibiendo la recombinación hueco-electrón.

El material SWNTC/FeBTC presentó resultados superiores a los reportados en la literatura en procesos similares en fotoreducción de CO_2 (≈3 mmol Et-OH/$g_{catalizador}$ a los 240 min), lo cual representa prometedoras ventajas en la búsqueda de nuevos materiales eficientes con características tales como: fácil preparación, bajo coste, elevada selectividad hacia el producto deseado (etanol). Además de condiciones suaves de operación (en la región del espectro visible, temperatura ambiente, potencia de lámpara de 8 W, y agua como agente reductor).

Debido a la baja solubilidad del CO_2 en el agua, una posible mejora en la reacción podría ser el uso de un reactor a alta presión, el cual permitiría incrementar la solubilidad del CO_2 en el agua y por ende la producción a los productos deseados.

Agradecimientos

A.A. Castañeda y J. Nicólas agradecen por la beca de maestría otorgada. E. Rojas agradece al CONACYT por la beca posdoctoral SENER-CONACYT.

Referencias

Babu K. F., Kulandainathan M. A., Katsounaros I., Rassaei L., Burrows A. D., Raithby P. R., Marken F., (2010). Electrocatalytic activity of BasoliteTM F300 metal-organic-framework structures. *Electrochemistry Communications*, 12: 632-635

Bao W., Zhang Z., Zhou C., Lai Y., Li J., (2014). Multi-walled carbon nanotubes @ metal-organic framework for lithium sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 248: 570–576.

Castañeda A., Rojas E., Maubert A., (2017). Incorporación de nanotubos de carbono en estructuras metal-orgánicas para el almacenamiento de hidrógeno, *Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana.*

Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Horcajada P., Gibson E., Vishnuvarthan M., Vimont A., Garcia H., (2012). Comparison of Porous Iron Trimesates Basolite F300 and MIL-100(Fe) As Heterogeneous Catalysts for Lewis Acid and Oxidation Reactions: Roles of Structural Defects and Stability. *Catalysis*, 2: 2060–2065.

Jorio A., Pimenta M. A., Filho G. S., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Corio P., Santos P. S., (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5: 139–139.

Klimakow M., Klobes P., Thénemann A. F., Rademann K., Emmerling F., (2010). Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chemistry of Materials*, 22; 5216–5221.

Liu B. J., Torimoto T., Yoneyama H., (1998). Photocatalytic reduction of CO2 using surface-modified CdS photocatalysts in organic solvents. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 113: 93–97.

Mu W., Huang X., Zhong R., Xia W., Liu J., Zou R., (2015) Lanthanide contraction effects on the structures, thermostabilities, and CO_2 adsorption and separation behaviors of isostructural lanthanide-organic frameworks, *Cryst. Eng. Comm*, 17: 1637–1645,

Musho T., Li, J., Wu N. (2014). Band gap modulation of functionalized metal-organic frameworks. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 16: 23646–23653.

Nicolas J., Rojas E., Hernandez I., (2016) Meteriales Metal-Orgánicos para la transformación de CO_2 en productos de valor agregado mediante fotosísntesis artificial. *Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana*.

Opanasenko M., Dhakshinamoorthy A., Čejka J., Garcia H. (2013). Deactivation Pathways of the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks in Condensation Reactions. *Chem. Cat. Chem*., 5: 1553–1561.

Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Bordiga S., (2006). Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. *Chemistry of Materials*, 18: 1337–1346.

Rodriguez D., Guzmán B., Rodriguez N., Jiménez M., (2015) Environment, Energy and Climate Change Environmental, *Chemistry of Pollutants and Wastes*. Springer (2).

Rojas E., López R., May M., Hernández I., Valero M., Maubert A., (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate. *Materials*, 7: 8037–8057.

Shahid S., Nijmeijer K., (2014). High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC). *Journal of Membrane Science*, 459: 33–44.

Zhou C., Cao L., Wei S., Zhang Q., Chen L. (2011). A first principles study of gas adsorption on charged CuBTC. *Computational and Theoretical Chemistry*, 976: 153–160.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Incremento de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno de la MOFHKUST-1 mediante su modificación superficial con SWCNT´s

Castañeda Ramírez Aldo Arturo*[1], Rojas García Elizabeth [1,2], Ángeles Beltrán Deyanira [1], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas-ESIQIE. Av. Instituto Politécnico Nacional, Col. Nueva Industrial Vallejo, Ciudad de México, C. P. 07738. México.

*Autor para corrrespondencia: ing.carauam@gmail.com

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
28/julio/2017

Palabras clave
HKUST-1, MOF, hidrógeno

Keywords
HKUST-1, MOF, hydrogen

RESUMEN

En este trabajo se utilizaron eficientemente dos de los materiales más prometedores tecnológicamente en la adsorción física de hidrógeno: los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs por sus siglas en inglés) y las estructuras metal-orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés), creando un material híbrido llamado SWCNT/HKUST-1. El MOF denominado HKUST-1, fue sintetizado por la vía solvotermal. Posteriormente, se sintetizó nuevamente por la misma vía, incorporándole *in situ* los SWCNTs previamente funcionalizados. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX, MEB, FTIR, adsorción-desorción de N_2 y espectroscopia Raman. El material compósito demostró un incremento en la capacidad de adsorción de hidrógeno en más del 30% comparado al reportado en la literatura para el MOF HKUST-1.

ABSTRACT

In this work were used two of the most technologically promising materials in the hydrogen adsorption; Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) and Metal-Organic Frameworks (MOFs), creating a hybrid material called SWCNT/HKUST-1. The MOF named HKUST-1 was synthesized by the solvothermal method. Subsequently, it was synthesized again by the same path, incorporating *in situ* to SWCNTs previously functionalized. The obtained materials were characterized by XRD, SEM, FTIR, N_2 adsorption-desorption and Raman spectroscopy. The composite material showed an increase in the hydrogen adsorption capacity of more than 30% comparing with the reported in the literature for MOF HKUST-1.

Introducción

En los últimos años debido al aumento de la demanda energética y al problema de contaminación ambiental, se ha propuesto una transición energética hacia fuentes limpias como el hidrógeno, ya que este gas presenta tres veces más energía calorífica por unidad de masa que la gasolina; además, y lo más importante es que su combustión solo produce vapor de agua, siendo amigable al medio ambiente.

En nuestros días el almacenamiento de hidrógeno sigue siendo una limitante para aprovechar todo el potencial que tiene este recurso en producir energía limpia, en respuesta a ello, esta investigación se enfoca en la utilización de los nanotubos de carbono y las estructuras metal-orgánicas como alternativas, ya que ambos presentan excelentes capacidades de adsorción de hidrógeno.

Las estructuras metal-orgánicas también llamadas MOF´s (por sus siglas en inglés) son estructuras híbridas formadas por una parte orgánica, coordinada con un clúster metálico para producir una estructura cristalina tridimensional con una elevada porosidad (Batten et al., 2013; Khan y Jhung 2015).

La HKUST-1 es una MOF de cristales cúbicos y tonalidad azul que fue reportada por primera vez en 1999 por Williams y su equipo de colaboración (Chui et al., 1999) (Fig. 1). Este material tiene esquinas compuestas de una unidad de construcción secundaria (SBU por sus siglas en inglés), bimetálica tipo rueda de paleta coordinada con cuatro moléculas de bencentricarboxilato (Bhunia et al., 2013), para formar una estructura la cual cristaliza en el grupo espacial cúbico Fm-3m(Hendon and Walsh 2015), formando una estructura cúbica tipo sodalita con parámetro de red a= 26.303 Å. (K. Yakovenko et al., 2013).

Debido a las excelentes propiedades que posee la HKUST-1 se han hecho importantes esfuerzos para obtener los mejores resultados de adsorción de hidrógeno (Tabla 1) para 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).

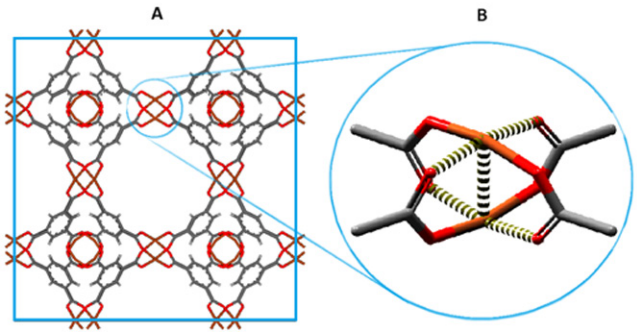


Figura 1. (A) celda unitaria y (B) SBU de la HKUS-1 (Cu-azul; C-negro; O-rojo; H-omitido para simplicidad)(Castañeda et al. 2017)

Tabla 1. Valores reportados para la HKUST-1a 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 al. 2006

Los nanotubos de carbono (NTC´s por sus siglas en español) son tubos minúsculos de carbono formando patrones hexagonales como si se enrollaran láminas de grafito. Estos materiales pueden ser considerados como una molécula, ya que su diámetro es aproximadamente igual al de una molécula promedio (por ejemplo, 2 nm para la molécula de ADN), y debido a que su diámetro es mucho menor con respecto a su longitud son considerados estructuras 1D (Dekker, 1999). Los NTC´s pueden poseer diferente número de capas, hay de mono capa o pared (SWCNT por sus siglas en inglés), doble capa (DWCNT por sus siglas en inglés) y multicapa (MWCNT por sus siglas en inglés) y de ello depende el método de síntesis que se utilice.

El tamaño y la forma del tubo son algunas de sus características morfológicas que les dan las excelentes propiedades a estos materiales, y de acuerdo a este tipo de enrollamiento, se pueden obtener tres tipos de NTC´s (Fig 2), el cual está definido por los números enteros

n y m y el número de vectores unitarios (a1 y a2) a lo largo de dos direcciones en la red del grafeno. Si m=0, los nanotubos se denominan en "zigzag". Si n=m, los nanotubos son llamados "armchair". De lo contrario, se les llama forma "quiral" (Iijima and Endo 1995).

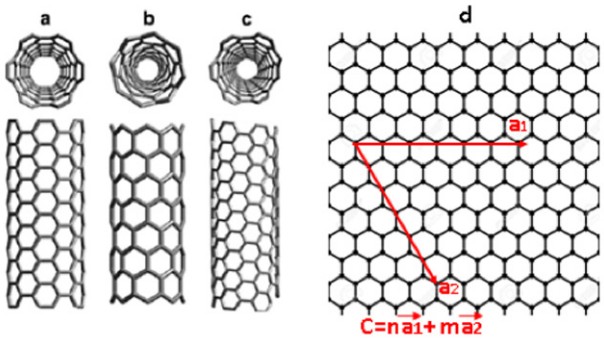


Figura 2. Tipos de nanotubos de carbono en función del método de enrollamiento, a) armchair, b) zigzag, c) quiral d) vectores de enrollamiento (Scarselli et al., 2012).

La idea de incorporar nanotubos de carbono en las MOF´s no es nueva, otros investigadores han estudiado a la MIL-101 (Prasanth et al. 2011) y a la MOF-5 (Jiang et al. 2013). En ambos casos lograron aumentar tanto el área específica como la capacidad de adsorción de hidrógeno, además de lograr una mejor estabilidad térmica.

Petit y Bandosz (Petit y Bandosz 2009) fueron de las primeras investigadoras en plantear la incorporación de nanoestructuras de carbono en las MOF´s. tras sus trabajos de caracterización; ellas plantearon un modelo posible de interacción entre la HKUST-1 y láminas de grafeno (Fig. 3).

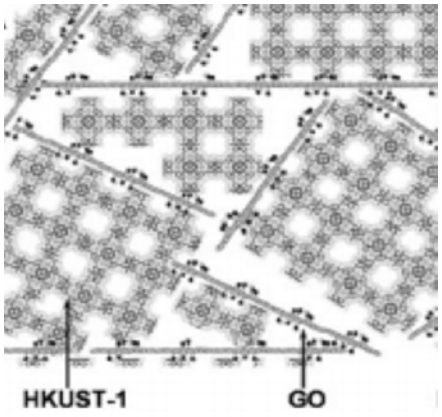


Figura 3. Ordenamiento de las estructuras híbridas HKUST-1 y láminas de grafeno(Bandosz and Petit 2011).

Iqbal y colaboradores (Iqbal et al. 2016) estudiaron a la HKUST-1 con la incorporación de nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino para la adsorción de CO_2. Tras obtener buenos resultados de adsorción para estos materiales, estos investigadores concluyeron que los grupos funcionales de la superficie sirven como anclaje para los sitios precursores metálicos, éstos influyen en la carga del metal.

Una investigación de HKUST-1 incorporado con láminas de grafeno (Liu et al. 2013), reveló un notable incremento del área específica (llegando a 1532 m^2/g), volumen de poro (0.6448 cm^3/g) y capacidad de adsorción tanto de hidrógeno (de 2.81 a 3.58 % en peso) a 77 K y 42 atm, como de CO_2 (6.39 a 8.26 mmol/g) a 274 K y 1 atm con respecto a la HKUST-1 prístina.

Con el objetivo de dirigirnos hacia una transición energética donde sea posible aprovechar todo el potencial que tiene el hidrógeno para producir energía limpia. En este trabajo de investigación se propuso trabajar con dos de los materiales más prometedores tecnológicamente en la adsorción física de hidrógeno; los nanotubos de carbono y las estructuras metal-orgánicas, creando un material híbrido que logre acercarse a los requerimientos del Departamento de Energía de los Estados Unidos para su aplicación.

Metodología

Síntesis solvotermal de la HKUST-1

Se pesaron cantidades exactas de la sal metálica precursora (3.56 g de nitrato de cobre tri-hidratado) y 1.76 g de ácido trimésico), los cuales fueron adicionados en 30 mL de dimetilformamida (DMF) hasta disolverlos completamente mediante agitación. Posteriormente, a la mezcla le fueron incorporados 30 mL de etanol, para a continuación ser sometida a sonicación por 5 min. Después fueron agregados 30 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. A continuación, la solución se filtró y se secó por 24 horas a 80°C. Finalmente el material fue activado (Rojas et al., 2014).

Funcionalización de los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT)

Se pesaron 50 mg de SWCNT que fueron adicionados en 10 mL de una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico/nítrico concentrado. La solución anterior fue colocada en baño de arena a 140°C por 2 h en agitación constante y con un sistema de reflujo. La solución obtenida se aforó a medio litro para llevar a un pH neutro, posteriormente, el material obtenido fue recuperado por filtración utilizando una bomba de vacío y papel filtro de membrana de

porosidad muy fina. Finalmente, el material fue secado a 80°C por 24 horas(Xie et al., 2005).

Síntesis solvotermal de la SWCNT/HKUST-1

Fueron pesadas las mismas cantidades de precursores metálicos y orgánicos que para la síntesis de la HKUST-1 pura, y cantidades exactas de nanotubos de carbono previamente funcionalizados, correspondiente a los porcentajes de 0.5, 2.5 y 5% los cuales se adicionaron en 30 mL de DMF en agitación continua. Posteriormente, a la mezcla le fueron incorporados 30 mL de etanol, para a continuación ser sometida a sonicación por 5 min. Después, fueron agregados 30 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. A continuación, la solución se filtró y se secó por 24 horas a 80°C. Finalmente el material fue activado (Castañeda et al. 2016; Rojas et al. 2014).

Activación de los materiales

Los cristales azules obtenidos de la síntesis solvotermal fueron transferidos a un matraz de 125 mL con 20 mL de una mezcla etanol-agua al 36% para el intercambio del solvente de síntesis. Cada matraz fue sellado con parafilm manteniendo la mezcla en agitación por 24 horas; después de este periodo, el material se filtró y se trasfirió nuevamente al matraz con disolvente fresco. Este proceso se repitió dos veces más con un tiempo de agitación de 12 y 6 h. Después de haber realizado los tres lavados del material, éste fue sometido a secado en una estufa a 80°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(Castañeda et al. 2016).

Identificación de los materiales

Los materiales fueron etiquetados de acuerdo al porcentaje en peso de nanotubos de carbono agregados en la síntesis, seguidos de la abreviatura del tipo de nanotubos (SWCNT) y finalmente seguido por el tipo de MOF (HKUST-1), en la Tabla 2 se muestra la matriz experimental.

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras de la experimentación.

MOF de referencia	Materiales compósitos
HKUST-1	0.5%SWCNT/HKUST-1
	2.5%SWCNT/HKUST-1
	5%SWCNT/HKUST-1

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 -196.15 °C y espectroscopia Raman.

Los análisis de difracción de rayos-X fueron realizados en un equipo Philips X'Pert con fuente de radiación CuKa (λ=1.54 Å) en el rango de 5 a 50° de 2 theta. La microscopia electrónica de barrido se realizó con un microscopio Zeiss SUPRA 55 VP con detector de electrones secundarios. 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 -196.15 °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 -196 °C y presión baja. Previamente los materiales fueron pre-tratados a 150 °C por 24 horas.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

El pico principal de la HKUST-1 en el patrón de difracción se encuentra alrededor de 2θ = 12°, el cual corresponde al plano (222), los dos siguientes en menor intensidad se localizan alrededor de 2θ = 3 y 9°, los cuales corresponden a los planos (200) y (220), respectivamente. Otros picos importantes se observan alrededor de 2θ = 13, 15, 18 y 19º que corresponden a los planos (400), (331), (333) y (440), respectivamente (Kuenet al., 2012).

Todos los materiales compósitos, así como la HKUST-1 pura (Fig. 4) muestran las reflexiones características reportadas para este material (Kuenet al., 2012), lo que nos indica que la estructura de la MOF se mantiene aun después de incorporar cantidades de hasta 5% en peso de nanotubos de carbono. Aunque con esta técnica no ha sido posible observar la presencia de los NTCs, es posible observar un pequeño corrimiento de los picos de difracción que aumenta al incrementar el contenido del material incorporado, siendo más evidente en el pico de mayor intensidad (2θ =11.8°).

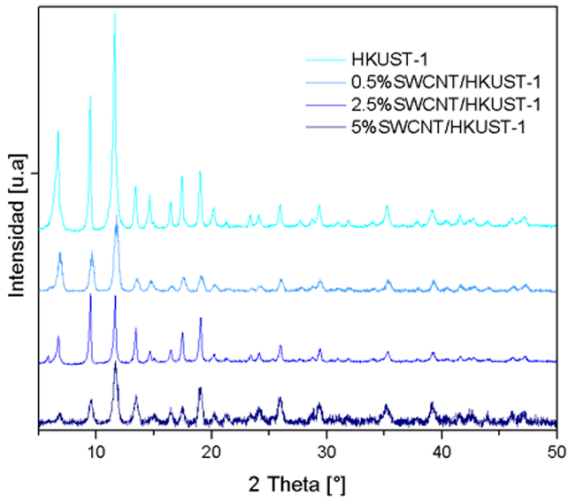


Figura 4. Patrones de difracción de rayos-X para el HKUST-1 e incorporados con nanotubos de pared simple.

Por otro lado, es posible observar como en los difractogramas de los materiales compósitos, los picos pierden simetría e intensidad de manera gradual al incrementar la cantidad de SWCNT´s incorporados, esto puede deberse a una perturbación estructural causada por dicha incorporación y debido posiblemente a la enorme cantidad de defectos que poseen los SWCNT´s tras haber sido funcionalizados, siendo responsables de un aumento en el desorden estructural global.

En la Tabla 3 se muestra el tamaño de cristal para todos los materiales determinado por la ecuación de Scherrer y la relación de intensidad entre los planos (200) y (220), la cual determina el grado de hidratación (Lin et al. 2012).

Tabla 3. Tamaños de cristal y relación de hidratación en la HKUST-1 y los materiales compósitos.

Material	Tamaño de cristal [nm]	Grado de deshidratación H_2O $I_{(200)/(220)}$
HKUST-1	24.7	0.62
0.5%SWCNT/HKUST-1	19.9	1.03
2.5%SWCNT/HKUST-1	35.3	0.33
5%SWCNT/HKUST-1	20.4	0.34

Para el material incorporado con 0.5% en peso de nanotubos de pared simple, se muestra un buen grado de cristalinidad (picos bien definidos con intensidades relativas características para el HKUST-1); además de que la relación $I_{(200)/(220)}$ es mayor a 1, a diferencia del que ha sido incorporado con 5% en peso, donde parece que este material ha sufrido un colapso parcial en su estructura.

Es posible observar como existe un incremento del tamaño de cristal en los materiales incorporados, excepto para la que fue incorporada con 0.5%. También, este mismo material presenta un grado de hidratación menor, por lo que esta cantidad de NTC´s es óptima para lograr una buena dispersión e incorporación. Ya que a mayor contenido de NTC´s, durante la síntesis de la HKUST-1 podrían existir restricciones en los grados de libertad durante la formación de las partículas por la presencia de nanopartículas, de esa manera delimitando el crecimiento de la MOF, de tal manera que los NTCs incorporados eficientemente en la MOF hacen que el material ejerza una fuerza de distorsión en los cristales, lo cual explica un tamaño de cristal más reducido por la óptima incorporación (Liu et al. 2013; Xu et al. 2016).

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las micrografía obtenida por MEB de la HKUST-1 (Fig. 5 a) presenta una geometría poco definida, pero con una cierta tendencia a formar octaedros como lo reportado en la literatura (Yang et al. 2013), mientras que para los materiales compósitos con diferentes porcentajes de SWCNT´s (Fig. 5 b, c, d) presentan partículas de forma irregular de diferente tamaño. Esta pérdida de la geometría podría ser explicada bajo la misma premisa de la reducción del tamaño de cristal en DRX debido a la reducción de los grados de libertad por la presencia de los NTC´s.

Por otra parte, en las imágenes obtenidas por esta técnica no se observa la presencia de NTC´s en los materiales compósitos, lo cual es indicativo de que todos los NTC´s fueron incorporados en la MOF, más no de manera eficiente por la evidencia encontrada en DRX.

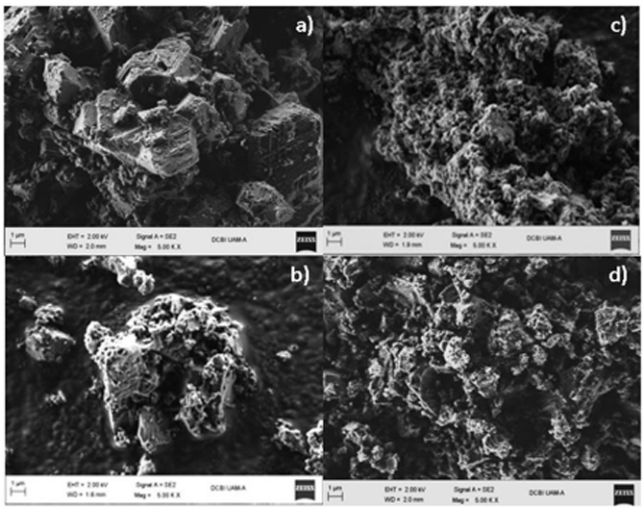


Figura 5. Micrografías de MEB para a) HKUST-1 y para los incorporados con SWCNT a: b) 0.5%, c) 2.5% y d) 5%.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 4 se presenta en todos los casos un espectro típico de la HKUST-1, donde 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} (Ling et al., 2013). Esta técnica confirma la presencia del ligando orgánico presente en los materiales, así como la interacción entre el ligando orgánico y cluster metálico, lo que confirma que la incorporación de los NTC´s no modifica la estructura del HKUST-1.

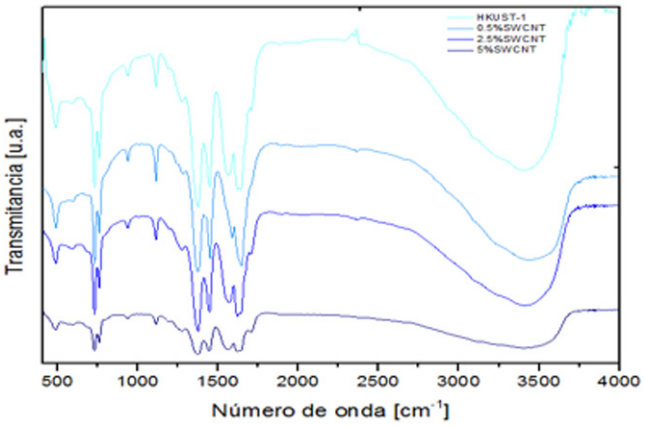


Figura 6. Espectros FTIR de la HKUST-1 y los materiales compósitos.

En todos los espectros se puede observar una disminución de las intensidades de las bandas conforme aumenta la cantidad de nanotubos de carbono incorporados en la MOF HKUST-1, esto puede atribuirse, ya sea a la perturbación estructural de los nanotubos de carbono en la MOF o al modo de preparación de la misma; es decir, el material al contener mayor cantidad de nanotubos tiende a ser más obscuro, de tal manera que la absorción de la luz infrarroja por el material impide la transmisión de la misma.

Espectroscopia Raman

De acuerdo a la literatura el espectro Raman de la HKUST-1 presenta dos zonas importantes; en la primera de ellas, entre 730 a 1800 cm^{-1}, es característica del ligando orgánico de la MOF; específicamente, bandas presentes en 1003 y 1612 cm^{-1} están asociadas a la interacción de los grupos C=C, las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo $C\text{-}O_2$ presentes en 1461 y 1546 cm^{-1}, respectivamente, y las bandas a 742 y 826 cm^{-1} están asociadas a vibraciones de los grupos C-H pertenecientes al anillo aromático. La segunda región comprendida por debajo de 600 cm^{-1} es característica de vibraciones de la especie metálica (Cu(II)) interactuando con la parte orgánica mediante una coordinación con átomos de oxígeno. Las bandas presentes en este intervalo no pueden interpretarse de manera sencilla, pues en la literatura se demuestra que los modos de estiramiento Cu-O suelen estar en diversas posiciones en el intervalo entre 500 a 118 cm^{-1}, donde la banda cerca de 179 cm^{-1} (Prestipino et al. 2006; Kim et al. 2015) suele estar asociada a la interacción Cu-Cu cuando el material está libre de agua (Fig. 7).

La Figura 7 muestra las bandas características del MOF HKUST-1. En la región de 750 a 1800-cm^{-1} se observan las bandas características del ligando orgánico; así como, las bandas D y G características de los NTCs (Jorio et al. 2003). Además, es posible observar una banda entre 2500 y 2750 cm^{-1} que hace referencia a la presencia de grafeno de alta calidad (Bao et al. 2014), evidencia para afirmar que hay presencia de nanotubos de carbono.

En esta técnica de caracterización, además de corroborar una vez más la presencia de un material con los grupos funcionales de la HKUST-1, muestra como la intensidad de la banda alrededor de 2700 cm^{-1} incrementa al aumentar la cantidad de nanotubos en el MOF, lo cual indica que los NTC´s están presentes y es posible afirmar la incorporación. En cambio, la incorporación de la nanoestructura de carbono es corroborada al analizar la pérdida de la simetría de las señales espectroscópicas alrededor de 1250 y 1750 cm^{-1}(bandas Dy G), lo cual indica una perturbación estructural.

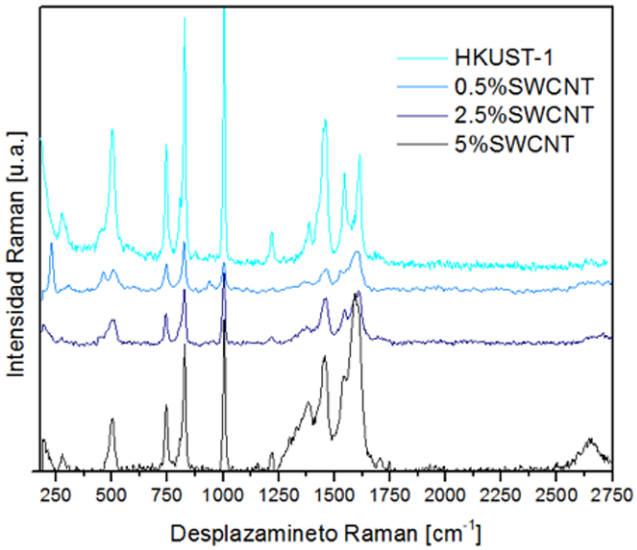


Figura 7. Espectroscopias Raman para: HKUST-1 incorporados con nanotubos de pared simple.

Estabilidad térmica seguida por Raman in situ

La estabilidad térmica de los materiales fue determinada por espectroscopia Raman *in situ*. En la Fig. 8 se muestran los espectros obtenidos a diferentes temperaturas para el HKUST-1 y los materiales compósitos con SWCNT´s (0.5% en peso), este último mostró una estabilidad térmica superior en 120 K con respecto a la HKUST-1 pura. La est abilidad térmica que le confieren los nanotubos de carbono a los materiales MOF, puede ser atribuida al reforzamiento de la estructura por el "puenteo" de las nanoestructuras de carbono a través de los grupos carboxilato coordinados a los metales de la MOF; ya que esta caracterización evidencia que son los grupos metal-oxígeno los que al descoordinarse provocan el colapso del material.

En los espectros es posible observar cómo los materiales a cierta temperatura, muestran una ausencia de las bandas asociadas a la interacción metal-oxígeno coordinado, C-H y C=C pertenecientes al ligando orgánico, lo cual refiere un colapso de éstos. Las bandas que aún continúan presentes son atribuidas a especies carbonosas (entre 1300 y 1650 cm^{-1}) y a la presencia de óxidos (alrededor de 250 cm^{-1}). En cambio, la presencia de las bandas entre 600 y 1003 cm^{-1}, nos indica que los materiales han sido capaces de mantenerse estructuralmente.

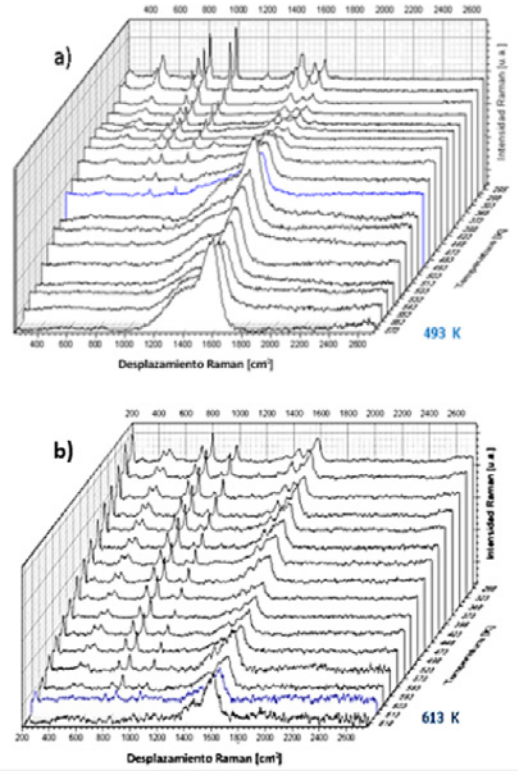


Figura 8. Estabilidad térmica seguida por espectroscopia Raman *in situ* para la a) HKUST-1y la b) 0.5%SWCNT/HKUST-1.

Se puede concluir que este tipo de caracterización es muy importante porque permite visualizar cuáles son los grupos que comienzan a perder su fuerza de enlace a cierta temperatura. El grupo metal-oxígeno coordinado (~600 cm^{-1}) es el primero en desaparecer durante el calentamiento, y posteriormente los enlaces C-H (~1003 cm^{-1}) y C=C (~750 cm^{-1}) pertenecientes al anillo aromático; por lo tanto, esto nos hace concluir que el colapso de la estructura ocurre al momento de la descoordinación de la SBU del ligando orgánico, y posteriormente ocurre la descomposición de la parte orgánica.

Los valores obtenidos por esta técnica no son del todo exactos por la alta intensidad de las bandas alrededor de 1300 y 1650 cm^{-1}, que provocan una disminución relativa de las intensidades de las otras bandas y problemas con la fluorescencia a altas temperaturas; sin embargo, nos muestra un acercamiento del comportamiento de lo que les suceden a los grupos funcionales de los materiales con el aumento de la temperatura.

La caracterización por TGA/DTA es una herramienta muy útil para determinar la temperatura exacta en la cual ocurre la descomposición, sin embargo, con la espectroscopia Raman es posible determinar cómo se lleva a cabo la descomposición del MOF y la temperatura aproximada de descomposición.

Fisisorción de nitrógeno a 77 K

La isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la MOF HKUST-1 presenta una isoterma tipo I (Fig. 9), según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al. 2015), lo cual revela la naturaleza microporosa del material, típica del HKUST-1. El análisis del tamaño de poro por la ecuación de Horvart-Kawazoe (HK por la inicial de sus nombres), nos da información de la distribución del diámetro de poro; siendo de alrededor de 0.67 nm para la HKUST-1 y de acuerdo a una subclasificación de la IUPAC, los materiales con diámetros de poro menores a 0.7 nm, se denominan materiales súper-porosos.

Tabla 4. Propiedades texturales de la HKUST-1 e incorporaciones.

Material	Área BET [m^2/g]	Área Langmuir [m^2/g]	Diámetro de poro [nm]	Volumen de poro [cm^3/g]
HKUST-1	1411	1960	0.64	0.53
0.5% SWCNT/HKUST-1	1714	2306	0.67	0.92
2.5% SWCNT/HKUST-1	1540	2145	0.67	1.03
5% SWCNT/HKUST-1	735	1069	0.66	0.72

La forma del lazo de histéresis nos da información sobre la geometría de los poros, el cual, aunque es muy estrecho, corresponde a un tipo H4 según la clasificación de la IUPAC, poros que poseen una geometría casi perfecta (cilindros). También se puede observar de manera muy clara como la cantidad de nitrógeno adsorbido por el material compósito supera a la MOF sin la incorporación de nanotubos de carbono, lo cual se traduce en un área específica mayor (Ver Tabla 4).

En la Fig. 9 se observa como las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno presentan una tendencia en la capacidad de adsorción volumétrica, directamente relacionada con el área específica que posee el material. El incremento del área específica al incorporar los NTCs en la MOF es evidente al aumentar el porcentaje de éstos hasta llegar a un máximo que posteriormente disminuye paulatinamente. Esta tendencia puede ser atribuida a la posible unión o "puenteo" entre las partículas, interconectando de manera ordenada los poros, dando como resultado un incremento de la superficie del material compósito. Mientras que la disminución puede atribuirse a una posible obstrucción de los poros por el exceso de nanotubos.

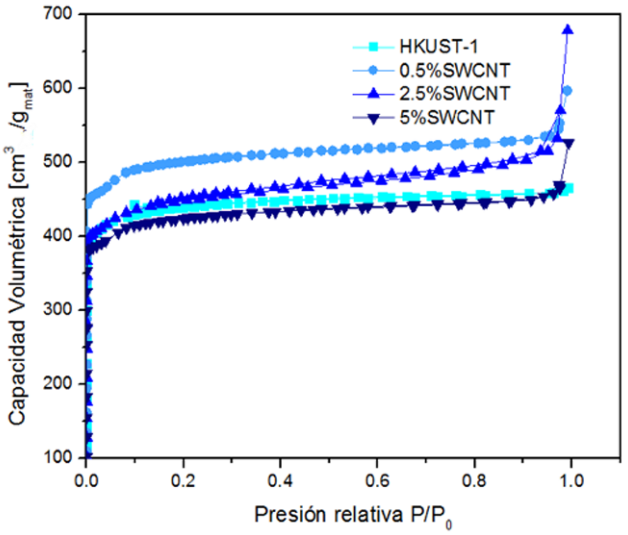


Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para la HKST-1 y compósitas.

Adsorción/desorción de hidrógeno

En el mismo sentido como se observó en la caracterización por adsorción-desorción de N_2, las isotermas de adsorción de hidrógeno a -196 °C y bajas presiones (Fig. 10) muestra una tendencia en la capacidad de adsorción de hidrógeno muy bien definida con respecto a la cantidad de NTC´s incorporados en la MOF.

En las isotermas es posible observar un estrecho lazo de histéresis en los materiales compósitos, lo cual indica que la desorción no toma el mismo camino termodinámico, es decir necesita más energía para desorber el gas, esto porque se podría estar quimisorbiendo una parte del gas debido a que la condensación capilar en el material que crea una interacción muy fuerte.

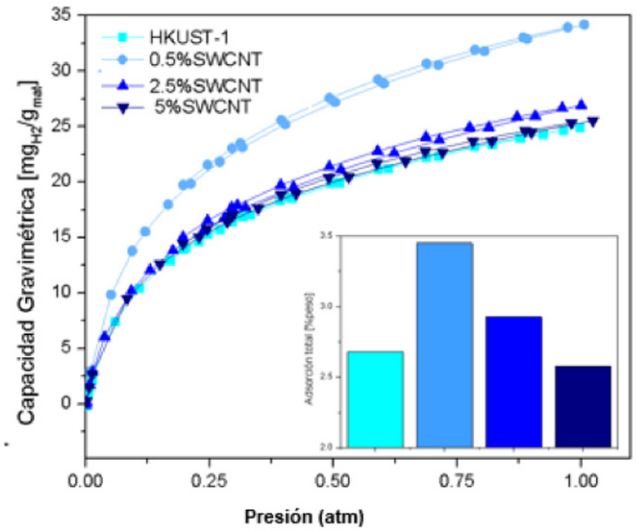


Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de H_2 para el HKUST-1 e incorporados.

Tabla 5. Capacidad gravimétrica y adsorción total para la HKUST-1 e incorporados.

Material	Capacidad gravimétrica de H_2 [% peso]	Adsorción Total [% peso]
HKUST-1	2.68	2.70
0.5% SWCNT/HKUST-1	3.42	3.45
2.5% SWCNT/HKUST-1	2.89	2.93
5% SWCNT/HKUST-1	1.59	1.61

El efecto de la incorporación de pequeñas cantidades de nanotubos de carbono ha sido positivo para la adsorción de hidrógeno, de tal manera que se logró mejorar la capacidad de adsorción hasta en un 27 % con la incorporación de 0.5% de nanotubos de carbono de pared simple (Tabla 5), siendo resultados superiores a los reportados en la literatura para el HKUST-1, aunque aun estamos lejos de cumplir con los requerimientos del Departamento de Energía de los Estados Unidos, sin embargo con este resultado estamos cada vez mas cerca.

Ciclos de adsorción/desorción de hidrógeno

La Figura11 muestra la adsorción en la MOF HKUST-1 y la 0.5%SWCNT/HKUST-1 en cinco ciclos de adsorción-desorción consecutivos.

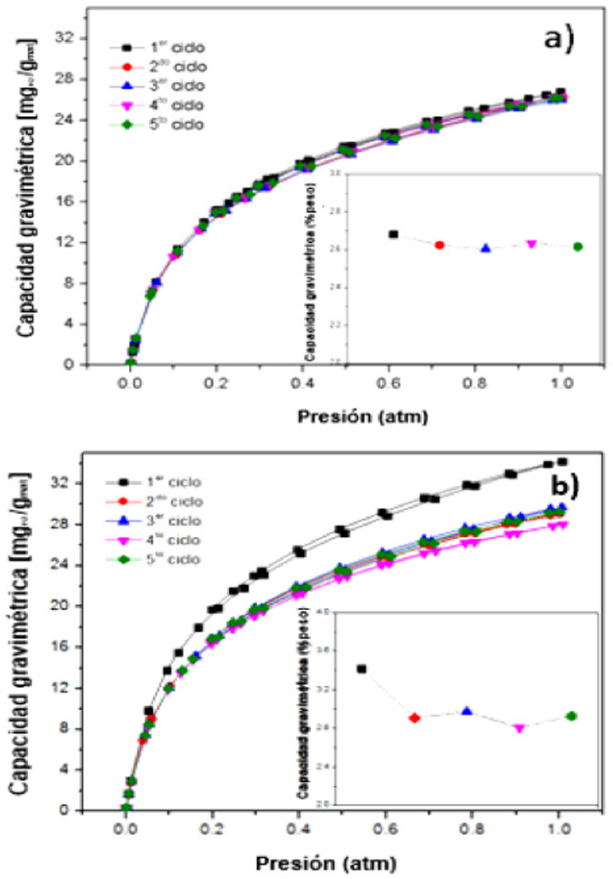


Figura 11. Ciclos de adsorción-desorción de H_2 para la: a) HKUST-1 y b) 0.5%SWCNT/HKUST-1.

Es posible observar como el material HKUST-1 se mantiene prácticamente establ después de cinco ciclos de adsorción/desorción. Sin embargo, en el material 0.5%SWCNT/HKUST-1 después del primer ciclo se observa una disminución considerable en la capacidad de adsorción de hidrógeno, esto puede ser debido a que en el primer ciclo se observa un estrecho lazo de histéresis que nos indica que no todo el hidrógeno ha sido desorbido, quedándose por lo tanto quimisorbido en la superficie del material ocupando sitios que no podrán ser utilizados en el siguiente ciclo, disminuyendo así su capacidad de adsorción.

En conclusión, en la HKUST-1, los materiales no necesitan reactivarse, pues debido a las características fisisorbentes, estos materiales no se desactivarán. En cambio, para el MOF incorporado con nanotubos de carbono de pared simple, será necesario reactivarlo posiblemente con un tratamiento térmico o químico. Otra manera de confirmar que el hidrógeno está quimisorbido en el material, sería conveniente realizar un estudio de espectroscopia Raman o FTIR, con estos análisis deberíamos ser capaces de identificar las vibraciones características del hidrógeno quimisorbido en el material o simplemente ver la presencia de hidrógeno capturado en la red sin haberse quimisorbido.

Calor isostérico de adsorción

A partir de las isotermas de adsorción a -196 y 25°C utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Ver ecuación 1) a un mismo grado de recubrimiento, se determinó el calor isostérico de adsorción para los diferentes materiales. Si generamos una serie de puntos para diferentes grados de recubrimiento en la superficie del material se obtiene el gráfico de la Figura 12.

$$Q_{st} = (P_2/P_1)\ ((T_1T_2)/(T_2\text{-}T_1)) \qquad (1)$$

Las isosteras de adsorción (Fig. 12) representan materiales típicos donde los sitios de máxima energía se recubren primero y posteriormente los de menor energía en valor absoluto.

En la Tabla 6 se presentan los valores de calor isostérico de adsorción (Q_{st}), el coeficiente de correlación lineal (R^2) y el valor de la pendiente de la linealización (m). Esta tabla muestra los valores de adsorción muy acordes con los reportados en la literatura para el HKUST-1, inclusive por debajo de los mejores valores reportados (6.1 kJ/mol (Krawiec et al. 2006), 6.8 kJ/mol (Brown et al. 2009)). Esto nos permite plantear la hipótesis de que la energía de adsorción no presenta cambios significativos que puedan tener un impacto negativo en la capacidad de adsorción de hidrógeno.

Por lo tanto, es más imporante la modificación estructural, el volumen de poro y el área específica que sufren estos materiales, cuando son incorporados con las nanoestructuras de carbono. En contraste con esta argumentación observamos que el mejor material de toda la serie (0.5%SWCNT/HKUST-1) es también el material con mayor energía de adsorción; aun así, la diferencia en la energía de adsorción no es de tal magnitud como para reflejarse de manera importante, y debido a que las energías son muy pequeñas estás no son protagonistas del proceso. En términos generales y en base a un análisis estadístico de varianza, se puede decir que no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos; por lo tanto, la energía de la superficie permanece inalterable cuando los nanotubos de carbono son incorporados a la superficie.

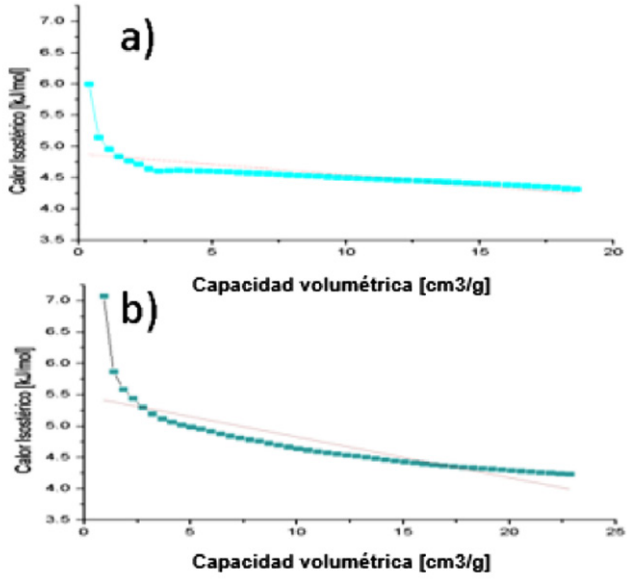


Figura 12. Isosteras de adsorción y correlación lineal para la a) HKUST-1 y b) 0.5%SWCNTS/HKUST-1.

Tabla 6. Calor de adsorción para la HKUST-1 e incorporados.

Material	Qist [kJ/mol]	R^2	m
HKUST-1	4.88	0.4954	-0.034
0.5%SWCNT /HKUST-1	5.47	0.6783	-0.065
2.5%SWCNT /HKUST-1	4.90	0.4732	-0.026
5%SWCNT/HKUST-1	4.61	0.6326	-0.022

Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia in situ

Con el objetivo de determinar los sitios de adsorción en los materiales, se utilizó la técnica de espectroscopia Raman *in situ* para observar la modificación de las bandas asociadas a los grupos funcionales cuando el material interaccionaba con el hidrógeno. Para ello se diseño en el laboraorio una celda de cuarzo enpacada con la MOF en la que se hace pasar un flujo de hidrógeno a 1 bar. Por lo tanto, el desplazamiento de las posiciones de las señales asociadas a los grupos funcionales va a depender de las interacciones entre las moléculas de H_2 adsorbido.

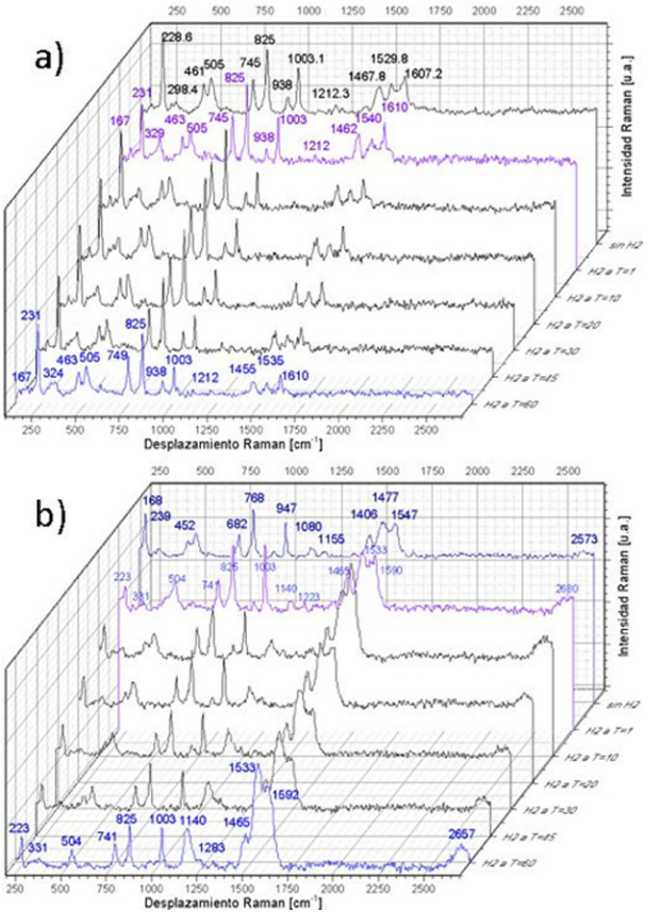


Figura 13. Adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman de la: a) HKUST-1 y b) 0.5%SWCNTS/HKUST-1.

En la Fig. 13a correspondiente al HKUST-1 podemos observar como las bandas asociadas a las vibraciones C-H (745 y 825 cm^{-1}) no sufren un desplazamiento ya que son sitios en los cuales las moléculas de hidrógeno en fase gaseosa no interactúan de manera significativa a una presión de un 1 bar y 298 K. Otra banda que no sufre una modificación es la asociada a la vibración de C=C del anillo bencénico a 1003 cm^{-1} y la banda a 1607 cm^{-1} asociada al mismo grupo funcional sólo se desplaza 3 cm^{-1}, lo cual podría sugerir una leve interacción en este sitio. En cambio, las bandas asociadas a los sitios metálicos (298, 228 y 118 cm^{-1}) desde el minuto uno, es decir inmediatamente después de poner en contacto el material con el flujo de hidrógeno, las bandas relacionadas a la interacción gas-iones de cobre sufrieron un desplazamiento importante hasta de 26 cm^{-1}, lo que demuestra que en estos sitios el hidrógeno interactúa de manera preferencial.

Por otro lado, la banda en 1529 cm^{-1} característica de la vibración asimétrica de los grupos C-O_2 se desplaza 5cm^{-1} a la izquierda desde el minuto uno hasta 1 hora en flujo de hidrógeno a 77K; mientras que la vibración del mismo grupo funcional con un modo simétrico se desplaza paulatinamente a números de onda menores hasta llegar a un corrimiento de 15cm^{-1}. Este desplazamiento se podría explicar como la ocupación sucesiva de los sitios de mediana energía de interacción, (Cu-O_2) que comienzan a ocuparse una vez llenos los sitios preferentes (Cu-Cu).

Para la 0.5%SWCNT/HKUST-1 (Fig. 13 b) los desplazamientos son mayores a los de la HKUST-1 pura, lo cual podría indicar una mayor concentración de hidrógeno interaccionando con los grupos funcionales. Aunque este material compósito presenta el mismo comportamiento que la HKUST-1 sin incorporar, hay dos bandas: la de 2653 y 2686 cm^{-1} correspondientes a los nanotubos de carbono, donde estas bandas se desplazan a números de onda mayores. La banda presente alrededor de 1140 cm^{-1} se observa sólo cuando el material está incorporado con las nanoestructuras de carbono, esta banda es asociada a las vibraciones asimétricas O-C-O [188], aunque no es una señal que esté asociada como tal a los nanotubos de carbono, podría estar relacionada con los sitios de anclaje de los grupos carboxilo de los NTC´s. Esta banda además de desplazarse alrededor de 8 cm^{-1}, también se incrementa en intensidad con el tiempo de exposición. Pero sin duda, una de las diferencias más significativas es el corrimiento de la banda situada alrededor de 500 cm^{-1}, la cual está asociada a la vibración Cu-O. Por lo tanto, esto evidencia un nuevo sitio donde la molécula de hidrógeno tiene acceso a 298 K y 1 bar, interface nanotubo de carbono de pared simple-MOF.

Esta tecnica tambien reveló que los sitios donde ocurre el colapso del material es la cordinación metal-oxogeno del ligando orgánico.

Conclusiones

Los resultados de los análisis de DRX, espectroscopias Raman y FTIR no mostraron modificaciones importantes en la estructura cristalina de la HKUST-1; sin embargo, si se observaron modificaciones en la morfología de la partícula mediante los análisis por MEB, debido probablemente a que los NTC´s dismunuyen los grados de libertad en el crecimiento de la MOF, disminuyendo el tamaño de partícula y por lo tanto incrementando el área específica y volumen de poro. La buena incorporación de los nanotubos en la MOF, permite observar un aumento en la estabilidad térmica, ya que los nanotubos fueron capaces de dotar al MOF HKUST-1 de sus excelentes propiedades mecánicas.

La adsorción de hidrógeno seguida por espectroscopia Raman, mostró un pequeño desplazamiento de las bandas asociadas a los sitios metálicos (<600 cm^{-1}) inmediatamente después de poner en contacto el material con el gas hidrógeno y posteriormente un corrimiento de las bandas correspondientes a los grupos carboxilato (1200-1600 cm^{-1}). Esto demostró que los sitios preferentes en la adsorción de hidrógeno son lo sitios metálicos expuestos mostrando valores extermicos mayores (sitios de más elevada energía de interacción); una vez que éstos son ocupados, las moléculas de hidrógeno ocuparán sitios de menor energía de interacción (valores más positivos) como son los grupos carboxilato.

Tras realizar diversos ciclos de adsorción se logró observar como el material 0.5%SWCNT/HKUST-1 posee una muy buena estabilidad después de cinco ciclos, además logró incrementar su capacidad de adsorción por arriba de un 30% comparado con el HKUST-1 sin incorporar.

Agradecimientos

Al Lavoratorio de Química de Materiales donde se desarrollo toda la investigación.

Al Laboratorio Divisional de Microcopía Elecrónica, por la caracterización por SEM de las muestras.

Al CONACyT por el apoyo económico en los estudios de posgrado. (Castañeda R. Aldo, N° de Beca 402135).

Referencias

Bandosz T. J., Petit C. (2011). MOF/graphite Oxide Hybrid Materials: Exploring the New Concept of Adsorbents and Catalysts. *Adsorption,* 17: 5–16.

Bao W., Zhian Z., Chengkun Z., Yanqing L., Jie L. (2014). Multi-Walled Carbon Nanotubes @ Metal-Organic Framework for Lithium Sulfur Battery. *Journal of Power Sources,* 248: 570–576.

Batten S., Stuart R., Neil R. C, Xiao M. C., Garcia M. J., Susumu K., Öhrström L., O'Keeffe M., Paik S. M., Jan R.. (2013). Terminology of Metal–organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* 85: 1715–1724.

Bhunia M., Manas K., James T., Hughes, James C. Fettinger, and Alexandra Navrotsky. (2013). Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1. *Langmuir*, 29: 8140–8145.

Brown C. M., Yun L., Yildirim T., Peterson V. K., Kepert J. C.,, Robson R., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. (2009). Hydrogen Adsorption in HKUST-1: A Combined Inelastic Neutron Scattering and First-Principles Study. *Nanotechnology,* 20: 204-225.

Castañeda R. A., Rojas G. E., Maubert F. A., (2016). Efecto Del Método de Síntesis Y Activación de La MOF HKUST-1 En El Almacenamiento de Hidrógeno. *Revista Tendencias En Docencia e Investigación en Química* 2: 166–177.

Castañeda R. A., Rojas G. E., Maubert F. A., (2016). Incorporación de Nanotubos de Carbono en Estructuras Metal-Orgánicas Para El Almacenamiento de Hidrógeno, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana.

Chui S., Stephen S. Y., Samuel M. F., Lo J., Charmant P. H., Orpen A. G., Williams I. D., Bu X., Feng P., (1999). *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material Science 283*: 1148–1150.

Dekker C., (1999). Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires. *Technology,* 52: 22–28.

Hendon C. H., Walsh A., (2015). Chemical Principles Underpinning the Performance of the Metal–organic Framework HKUST-1. *Chem. Sci.* 6: 3674–3683.

Iijima S., Endo M., (1991). Carbon, Editorial Elsevier, 7: 869-1019.

Iqbal N., Wang X., Yu J., Jabeen N., Ullah H., Ding B.. (2016). In Situ Synthesis of Carbon Nanotube Doped Metal–organic Frameworks for CO_2 Capture. *RSC Adv.* 6: 4382–4386.

Jiang H., Feng Y., Chen M., Wang Y., (2013). Synthesis and Hydrogen-Storage Performance of Interpenetrated MOF-5/MWCNTs Hybrid Composite with High Mesoporosity. *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 10950–10955.

Jorio A., M., Pimenta A., Filho S., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., (2003). Characterizing Carbon Nanotube Samples with Resonance Raman Scattering. *New Journal of Physics* 5: 139.

Khan N. A., 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.

Kim H. K., Yun W. S., Min K., Jeung Y. K., Youn B., Lee J., Jeong N. C., (2015). A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper- Based Metal – Organic Framework Materials HKUST 1 and Cu-MOF, 222: 1–8.

Krawiec P., Kramer M., Sabo M., Kunschke R., Fröde H., Kaskel S., (2006). Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework Cu3(BTC)2. *Advanced Engineering Materials* 8: 293–296.

Lin K., Abhijit K. A., Chi K., Chao C., Hua K., (2012). Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 13865–13871.

Liu S., Lixian S., Xu F., Zhang J., Jiao C., Li F., Li Z., (2013). Nanosized Cu-MOFs Induced by Graphene Oxide and Enhanced Gas Storage Capacity.*Energy & Environmental Science* 6: 818.

Petit C., Bandosz T. J. (2009). MOF-Graphite Oxide Composites: Combining the Uniqueness of Graphene Layers and Framework of MOF. *Adv. Mater,* 21: 4753–4757.

Prasanth K.P., Phani R., Manoj C. R., Bajaj H.C., Raksh V. J., (2011). Enhanced Hydrogen Sorption in Single Walled Carbon Nanotube Incorporated MIL-101 Composite Metal–organic Framework. *International Journal of Hydrogen Energy,* 36: 7594–7601.

Prestipino C., L. Regli, J. G., Vitillo F. B., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P. L., Kongshaug K. O., Bordiga S., (2006). Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates. *Chemistry of Materials,* 18: 1337–1346.

Rojas G. E., López M. R., May L. M., Hernández P. I., Maria Valero, and Maubert F. A., (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate. *Materials,* 7: 8037–8057.

Scarselli M. P., Crescenzi M. D., (2012). Electronic and Optoelectronic Nano-Devices Based on Carbon Nanotubes. *Journal of Physics, 24*: 313202.

Thommes M., i Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez R. F., Rouquerol J., Kenneth S. W., (2015). Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry,* 87: 1051–1069.

Xiao L. X., Yiu W. M., Xing P. Z.. (2005). Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A Review. *Materials Science and Engineering,* 49: 89–112.

Xu F., Yu Y., Jian Y., Xia Q., Wang H., Li J., Li Z.. (2016). Ultrafast Room Temperature Synthesis of GrO@HKUST-1 Composites with High CO_2 Adsorption Capacity and CO_2/N_2 Adsorption Selectivity. *Chemical Engineering Journal,* 303: 231–237.

Yakovenko A. A., Reibenspies J. H., Bhuvanesh N., Hong C. Z., (2013). Generation and Applications of Structure Envelopes for Porous Metal–organic Frameworks. *Journal of Applied Crystallography,* 46: 346–353.

Yang K., Feng X., Sun Q., Yue R., Lin D.. (2013). Adsorption of Volatile Organic Compounds by Metal-Organic Frameworks MOF-177. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 1: 713–18.

Yang Y., Shukla P., Wang S., Rudolph V., Xiao M. C, (2013). Significant Improvement of Surface Area and CO_2 Adsorption of Cu–BTC via Solvent Exchange Activation. *RSC Advances* 3: 17065.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Polímeros

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio de las propiedades estructurales de dispersiones de microgeles de poli(N-isopropilacrilamida) cargadas electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura

Ledesma Motolinía Mónica[1], Rojas Ochoa Luis Fernando[2], Callejas Fernández José[3], Haro Pérez Catalina[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, México.
[2]Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Gustavo A. Madero, 07360 Ciudad de México, México.
[3]Departamento de Física Aplicada, Universidad de Granada, Facultad de Ciencias. Fuente Nueva s/n, Granada, C.P. 18071, España.

*Autor para correspondencia: cehp@azc.uam.mx

Recibido:
06/junio/2017

Aceptado:
20/agosto/2017

Palabras clave
PNIPAM, dispersión de luz, carga efectiva

Keywords
PNIPAM, light scattering, microgel effective charge

RESUMEN

En este trabajo se han estudiado las propiedades estructurales de suspensiones coloidales de microgeles de PNIPAM cargados electrostáticamente en función de la fuerza iónica y la temperatura. Los microgeles de PNIPAM fueron sintetizados por medio de polimerización en emulsión con surfactante, considerando una baja concentración de ionizador para que su carga electrostática no sea muy alta y así evitar la cristalización. El sistema analizado posee una concentración de partículas de PNIPAM de 6.9 pp/um^3. Los factores de estructura estáticos experimentales, S(q), se obtuvieron mediante dispersión de luz estática con un dispositivo 3D-LS. Los S(q) medidos han sido modelados resolviendo las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike, suponiendo un potencial efectivo repulsivo tipo Yukawa, y usando la cerradura del tipo cadena híper-reticulada (HNC). Los resultados obtenidos muestran como la carga de las partículas decrece al aumentar la temperatura, comportamiento que sólo había sido reportado en sistemas con una baja concentración de partículas y baja fuerza iónica.

ABSTRACT

Here we study the structural properties of charged microgel colloidal suspensions as a function of ionic strength and temperature. The PNIPAM particles have been synthesized by emulsion polymerization using a small initiator concentration to obtain low charged microgels, thus avoiding crystallization. We consider a fixed PNIPAM particle number concentration of 6.9 pp/um^3. The static structure factor, S(q), has been measured by static light scattering using a 3D-LS device. The measured S(q)'s have been modeled by solving the Ornstein-Zernike equation, assuming a repulsive Yukawa type effective pair potential and using the Hypernetted-chain approximation (HNC) as a closure relation. The theoretical analysis shows that the particle charge decreases when the temperature increases, finding that only had been reported for systems at low particle concentration and low ionic strength.

Introducción

Uno de los sistemas coloidales que ha tenido un gran auge en la investigación y la aplicación farmacéutica en los últimos años han sido los microgeles, que son partículas formadas por redes poliméricas que les permite expandirse o comprimirse de acuerdo con estímulos externos. Estas partículas no se disuelven en el solvente gracias a los enlaces físicos o químicos que los conforman. Por su característica de almacenar o expulsar solvente se emplean como medio de transporte y administración de fármacos (Xian et. al, 2003). Esta transición volumétrica reversible puede ser controlada por diversos parámetros presentes en el solvente, como la temperatura, el pH, la fuerza iónica, etc. Dentro de los polímeros termosensibles, el poli (N -isopropilacrilamida) (PNIPAM) es uno de los más estudiados. Este polímero está conformado por una combinación de grupos hidrófobos e hidrófilos, los cuales permiten que a bajas temperaturas las moléculas de agua se adhieran a los grupos amida presentes en el polímero y que la partícula se encuentre en un estado hinchado, y a altas temperaturas, el polímero se vuelve más hidrófobo, debilitándose los puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos NH y CO, lo que provoca una expulsión de grandes cantidades de solvente. Por este motivo, las partículas de PNIPAM son termosensibles, y la transición volumétrica ocurre a la temperatura de solución crítica inferior (LCST) que se encuentra entre 32-34°C (Heskins y Guillet, 1968).

Como ya se ha mencionado, existen otros factores que pueden modular las dimensiones de los microgeles de PNIPAM, por ejemplo, la fuerza iónica presente en el medio. Una de las peculiaridades más interesantes de los microgeles es su permeabilidad al solvente y a los iones que en él están presentes. Por ejemplo, la presencia de cloruro de sodio (NaCl) en el sistema influye en el grado de colapso de las las partículas (Routh y Vincent, 2001). Además, se ha investigado la estabilidad coloidal a distintas concentraciones de cloruro de sodio, donde se encontró que el tamaño disminuye conforme aumenta la concentración de esta sal (Daly y Saunders, 2000). En este trabajo se pretende analizar el efecto de la presencia de esta sal sobre el potencial de interacción entre partículas y analizar cómo depende este efecto con el grado de colapso del microgel, el cual se va a controlar con la temperatura.

Para obtener el potencial de interacción, se medirán los factores de estructura mediante dispersión de luz estática y estos serán comparados con los obtenidos teóricamente tras asumir un determinado potencial de interacción. El factor de estructura estático de una dispersión coloidal, S(q), da cuenta del grado de correlación espacial promedio entre las partículas y está relacionado de manera unívoca con la función de distribución radial, g(r) que, a su vez, se relaciona con el potencial efectivo de interacción entre las partículas.

Metodología

Sistema experimental

Los reactivos empleados en la síntesis fueron N-isopropilacrilamida (NIPAM, 97%), persulfato de potasio (KPS, 99%), dodecilsulfato de sodio (SDS, 99%) y metilenbisacrilamida (BIS, 99%), suministrados por Sigma-Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados sin tratamiento adicional, salvo el monómero NIPAM que fue recristalizado 4 veces en hexano. Las partículas de PNIPAM se sintetizan por medio de polimerización en emulsión con surfactante (Senff y Richtering, 1999). La carga electrostática de las partículas es controlada por la cantidad de iniciador, persulfato de potasio (KPS), mientras que el tamaño se modula con la concentración de tensioactivo, dodecilsulfato de sodio (SDS) y la dureza con la cantidad de entrecruzante, metilenbisacrilamida (BIS). Para obtener partículas con una baja carga superficial se mezclan 7.9 g de NIPAM, 0.15 g de SDS y 0.15 g de BIS en 450 ml de agua ultra pura mientras se calienta gradualmente a 70°C. De manera paralela, se disuelve 0.1 g de KPS en 50 ml de agua ultra pura y ambas soluciones se burbujean durante 30 minutos en una atmósfera inerte de argón con agitación constante (150 rpm). Al cabo de este tiempo se inyecta la solución de KPS en la mezcla que contiene el monómero. Después de 5 horas concluye el proceso de polimerización. Posteriormente la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra a través de lana de vidrio. Después la solución es dializada, y posteriormente centrifugada sucesivas veces hasta que la conductividad del sobrenadante no cambia entre pasos consecutivos. Para obtener las propiedades estructurales de los sistemas coloidales se les añadieron resinas intercambiadoras de iones en la solución madre, con el fin de eliminar los iones residuales en el medio. La caracterización de las propiedades estructurales se hizo mediante dispersión de luz láser, técnica descrita a continuación.

Dispersión de luz láser

Esta técnica experimental es de carácter no invasivo y permite obtener información estructural en escalas comparables con la longitud de onda utilizada. Se realiza haciendo incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra, dispersándola y recolectando la información por medio de un detector situado a un cierto ángulo con respecto a la luz incidente. En el caso cuasi elástico, la

magnitud del vector de dispersión (q) sólo depende del ángulo de dispersión, la longitud de onda del láser y el índice de refracción del solvente. Hay dos tipos de experimentos de dispersión: dispersión de luz estática (SLS) y dispersión de luz dinámica (DLS). El primer caso se realiza midiendo la dependencia con el ángulo del promedio de la intensidad dispersada, *Is(q),* y revela información sobre el arreglo espacial promedio de las partículas. *Is(q)* es proporcional al producto del factor de forma *P(q)*, el cual contiene información acerca del tamaño y forma de las partículas por el factor de estructura estático *S(q)*, el cual da información sobre las correlaciones de las partículas. Mientras *P(q)* describe los efectos de interferencia ocasionados por fotones dispersados por una misma partícula, *S(q)* es el resultado de los efectos de interferencia de la luz dispersada por diferentes partículas. Cada partícula dispersa luz con una dependencia angular dada por *P(q),* pero si existe un acomodo regular de las partículas debido a las interacciones entre ellas, existen diferencias de fase fijas entre la luz dispersada por diferentes partículas debido a las diferentes longitudes de camino óptico. La superposición de la luz dispersada por todas las partículas, tomando en cuenta la interferencia, conduce al factor de estructura. De esta manera *S(q)* se puede considerar como una medida del orden del sistema o de las correlaciones espaciales entre partículas.

Por el contrario, en dispersión de luz dinámica, se analiza la dependencia en el tiempo de las fluctuaciones de la radiación dispersada, y de ella se puede obtener información sobre el movimiento browniano de las partículas y cómo sus configuraciones fluctúan en el tiempo. La información sobre los procesos difusivos puede ser extraída a partir de la función de correlación temporal. En el caso de partículas que poseen un movimiento Browniano difusivo, la función de correlación de la intensidad dispersada por éstas es una exponencial cuyo tiempo de decaimiento está determinado por el coeficiente de difusión, D_o (Pecora, 2000).

Teoría de Líquidos

En nuestro caso, donde los microgeles de PNIPAM se encuentran cargados negativamente y las concentraciones de sal utilizadas no son muy elevadas, utilizamos un potencial Yukawa repulsivo para describir la interacción entre las partículas (Nägele, 1996):

$$u_{ef}(r) = \begin{cases} \infty & r < 2a \\ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon k_B T}\left(\frac{Z_{ef}}{1+\kappa a}\right)\frac{e^{-k(r-2a)}}{r} & r \geq 2a \end{cases} \quad (1)$$

Donde e es la carga elemental, ϵ_0 y ϵ la permitividad dieléctrica del vacío y del medio respectivamente, Z_{ef} es la carga efectiva de las partículas en unidades de la carga del electrón, α es el radio de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Para el caso de coloides con sales monovalentes, como el cloruro de sodio empleado en este estudio, la constante de apantallamiento, κ (inversa de la longitud de Debye) se define como:

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_o\epsilon k_B T}\left(n|Z_{ef}| + 2n_s\right) \quad (2)$$

Donde n es la densidad de partículas cargadas y n_s es la densidad en número de los iones procedentes de la sal. En esta expresión se observa una relación entre la concentración de electrolito y el alcance de las interacciones directas, ya que, si el primero aumenta, el apantallamiento aumenta y, por lo tanto, el alcance del potencial repulsivo disminuye.

Mediante Teoría de Líquidos, este potencial efectivo se puede relacionar con la configuración espacial promedio de las partículas y, por consiguiente, con el factor de estructura, usando la ecuación de Orsntein-Zernike, la cual se expresa (Hansen y McDonald, 1983):

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(r')h(|\vec{r} - \vec{r}'|)d^3r' \quad (3)$$

Donde h(r) es la función de correlación total h(r)=g(r)-1, c(r) provee información sobre las correlaciones directas entre dos partículas y ρ es la densidad de partículas del sistema. Esta ecuación involucra dos incógnitas. Para completar el sistema de ecuaciones es necesario de otra ecuación conocida como relación de cierre. En el caso de potenciales repulsivos tipo Yukawa de largo alcance, la cerradura más utilizada es la aproximación de cadena híper-reticulada (HNC) (Morita, 1958):

$$g(r) = e^{-\beta u(r)+h(r)-c(r)} \quad (4)$$

Este formalismo nos permite relacionar los experimentos de dispersión de luz con la teoría de líquidos.

Resultados y discusión

Las medidas de las propiedades estructurales se realizaron con un dispersor de luz 3D-LS (LS Instrument) que está provisto con un láser de He-Ne 632.8 nm, y un correlador digital multitau (Flex).

Efecto del cloruro de sodio en el tamaño de las partículas

Dado que la presencia de iones provenientes de sales caotrópicas, como el NaCl utilizado en este estudio, puede modificar la temperatura de solución crítica inferior (LCST), antes de realizar el estudio estructural de los sistemas concentrados, se analizó el posible efecto de esta sal sobre el tamaño de los microgeles. Para ello se midió el radio hidrodinámico en función de la temperatura para distintas concentraciones de sal: sin sal (H_20), $1x10^{-6}$ M y $1x10^{-5}$ M de NaCl, resultados que se muestran en la figura 1 con cuadrados, círculos y triángulos, respectivamente.

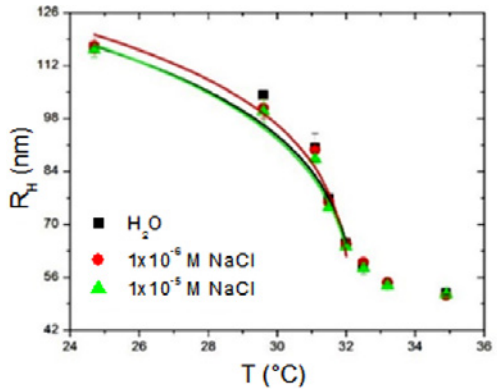


Figura 1. Radio hidrodinámico, R_H de las dispersiones de microgel de PNIPAM en función de la temperatura y la concentración de cloruro de sodio (NaCl), sin sal (cuadrados), $1x10^{-6}$ M (círculos) y $1x10^{-5}$ M (triángulos). Las líneas son ajustes a los datos experimentales utilizando una función del tipo $R_H = A(T_c-T)^{\alpha}$.

Para determinar la temperatura de transición LCST se realizó un ajuste a la función $R_H = A(T_c-T)^{\alpha}$, ajustes representados mediante líneas continuas. Como se puede observar, los tamaños encontrados para todas las fuerzas iónicas analizadas son muy parecidos entre sí, y la temperatura crítica determinada a partir del ajuste es de 32.3 °C para todos los casos. Otro resultado de interés es que la dispersión de microgeles sigue siendo estable por encima de la LCST, gracias a la estabilización electrostática.

Con el mismo propósito, también se midieron el tamaño y forma de los microgeles en función de la temperatura y concentración de sal mediante SLS. Para ello se determinó experimentalmente el factor de forma a las mismas temperaturas y fuerzas iónicas utilizadas para medir el radio hidrodinámico. Los factores de forma experimentales fueron analizados utilizando la aproximación de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) (Berne y Pecora, 1976) para esferas. En la figura 2 se presentan los factores de forma para dos de estas temperaturas, 24.7°C donde el microgel se encuentra en el estado hinchado y 34.9°C, donde el microgel está en su estado colapsado. Los símbolos corresponden a los resultados experimentales y las líneas continuas a los ajustes realizados utilizando la teoría RGD. Nuevamente podemos observar que, en el intervalo de concentraciones de sal utilizado, la forma y tamaño de las partículas permanece es independiente de la fuerza iónica.

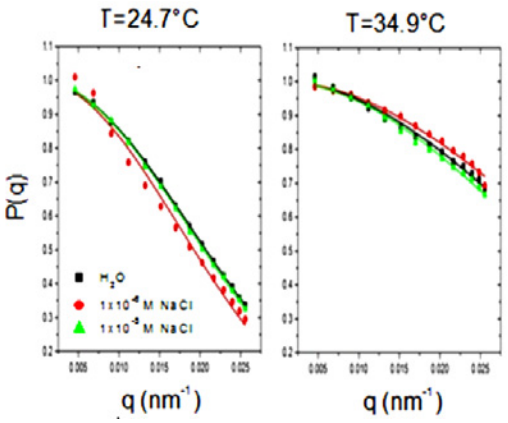


Figura 2. Factores de forma, P(q), de dispersiones de PNIPAM en función de la concentración salina, resultados experimentales (símbolos) y ajustes usando aproximación RGD (líneas) para T=24.7°C y 34.9°C.

Propiedades estructurales de sistemas concentrados

Para estudiar los factores de estructura en función de la concentración salina y la temperatura se prepararon muestras a partir de una solución madre, cuya concentración es 14 pp/um^{3,} la cual estuvo en contacto con resinas intercambiadoras de iones durante un mes, con el fin de tener un sistema completamente desionizado. Las muestras se diluyeron a partes iguales con distintas soluciones salinas hasta obtener la concentración de sal deseada. Los resultados de los factores de estructura medidos a distintas fuerzas iónicas a 24.7°C y 34.9°C se presentan en la figura 3.

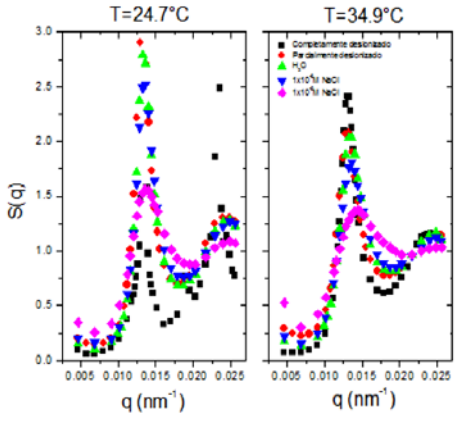


Figura 3. Factores de estructura experimentales, S(q), de dispersiones de microgeles de PNIPAM en función de la fuerza iónica, para T=24.7°C y 34.9°C.

Como podemos observar, para las dos temperaturas, la altura del pico principal decrece al aumentar la fuerza iónica del medio, aunque la posición del pico apenas se ve modificada. El descenso de la altura del pico principal, no sólo se presenta al aumentar la concentración de iones en el medio, sino que también disminuye cuando aumenta la temperatura para todas las concentraciones de sal analizadas, como se puede apreciar en la figura 4.

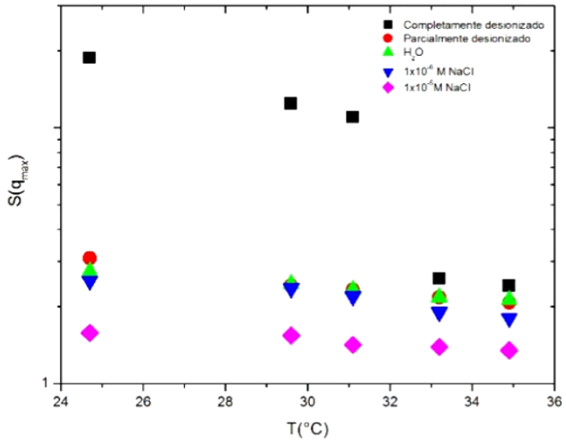


Figura 4. Altura del pico principal del factor de estructura de dispersiones de microgeles, $S(q_{max})$, en función de la temperatura a distintas concentraciones de sal: Totalmente desionizado (cuadrados), parcialmente desionizado (círculos), 10^{-6} M NaCl (triángulos), y 10^{-5}M NaCl (rombos).

Aunque la altura del pico disminuye a medida que aumenta la temperatura, es importante resaltar que el descenso es más brusco para la muestra que se encuentra totalmente desionizada, es decir, que posee menor fuerza iónica. Para poder explicar este descenso en términos de los parámetros del potencial, se realizaron los ajustes de los S(q) experimentales resolviendo la ecuación de Ornstein-Zernike, utilizando la cerradura HNC y un potencial efectivo entre partículas de tipo Yukawa repulsivo. Los parámetros que se fijaron fueron el radio hidrodinámico, la concentración de partículas y se supuso, como estudios teóricos así encuentran, que la carga efectiva es independiente de la fuerza iónica. De los ajustes teóricos se encuentra que las partículas tienen una carga de Z_{ef}=600e y 415e cuando T=24.7°C y T=34.9°C respectivamente, con lo que, podemos asumir que la carga efectiva disminuye a medida que aumenta la temperatura. Los ajustes realizados se muestran en la figura 5 con líneas continuas junto con los correspondientes factores de estructura experimentales. Como se puede apreciar en la figura hay un buen acuerdo entre teoría y experimento.

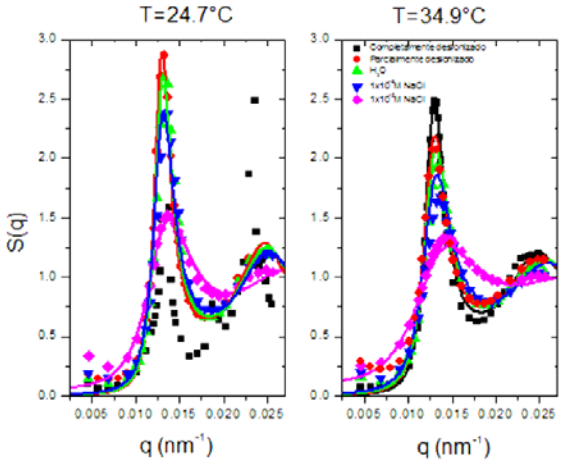


Figura 5. Comparación de los factores de estructura teóricos y experimentales de dispersiones de microgeles de PNIPAM en función del grado de desionización y la concentración de cloruro de sodio (NaCl) a T=24.7°C y 34.9°C,

Conclusiones

En este trabajo se realizó las síntesis de microgeles de PNIPAM y posteriormente se estudiaron sus propiedades estructurales en función de la fuerza iónica y la temperatura. La sal utilizada para controlar la fuerza iónica fue NaCl. Antes del estudio estructural de las dispersiones se comprobó que la presencia de sal, en el intervalo de concentraciones de sal analizado, totalmente desionizado hasta 10^{-5} M de NaCl, no afecta al tamaño y forma de los microgeles y se encontró que la temperatura crítica de transición (32.3°C) no se modifica al aumentar la concentración salina. Los factores de estructura estáticos se midieron a una concentración de 6.9 pp/um^3 en función de la fuerza iónica y la temperatura. Como es de esperar en sistemas cargados, al aumentar la fuerza iónica del medio, disminuye la correlación entre las partículas, lo que se ve reflejado en una disminución de la altura del pico principal de S(q). Además, se ha podido observar que, independientemente de la fuerza iónica del medio, la carga efectiva de los microgeles disminuye al aumentar la temperatura. Este descenso de la carga efectiva ha sido anteriormente observado en (Braibanti et. al, 2016) para el caso de un sistema más diluido de partículas y a muy bajas fuerzas iónicas. La principal aportación de este trabajo es probar que la disminución de la carga con el aumento de la temperatura también ocurre en sistemas de microgeles con mayores fuerzas iónicas y una concentración alta de partículas.

Agradecimientos

Ledesma Motolinía y Haro Pérez agradecen el apoyo económico brindado por CONACYT a través del Programa de Becas Mixtas y del proyecto 166645, respectivamente. También agradecen al grupo de Física de Fuidos y Biocoloides de la Universidad de Granada por facilitarnos el acceso a sus laboratorios.

Referencias

Berne B. J., Pecora R. (1976). Dynamic Light Scattering, Wiley, p.176.

Braibanti M., Haro-Pérez C., Quesada-Pérez M., Rojas-Ochoa L. F y Trappe V. (2016) Impact of volume transition on the net charge of poly-N-isopropyl acrylamide microgeles, *Physical Reviw E.* 94:032601.

Daly E., Saunders B. (2000) A Study of the Effect of Electrolyte on the Swelling and Stability of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Dispersions, *Langmuir* 16: 5546–5552.

Hansen J. P., McDonald I. R. (1992). Theory of Simple Liquids, Academic Press, p. 59.

Heskins M., Guillet J. E. (1968) Solution Properties of Poly (N-isopropylacrylamide), *Journal of Macromolecular Science,* A2: 1441-1455.

Morita T. (1958) Theory of Classical Fluids: Hyper-Netted Chain Approximation, I: Formulation for a One-Component System, *Progress of Theoretical Physics*, 20: 920-938.

Nägele G. (1996) On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions, *Physics Reports*, 272:215-372.

Pecora R. (2000) Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids, *Journal of Nanoparticle Research,* 2: 123–131.

Routh A.F., Vincent B. (2002) Salt-Induced Homoaggregation of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels, *Langmuir* 18: 5366-5369.

Senff H., Richtering W., (1999). Temperature sensitive microgel suspensions: Colloidal phase behaviour and rheology of soft spheres. *J. Chem. Phys.*111: 1705

Xian-Zheng Z., Da-Qing W., Chih-Chang C. (2003) Synthesis, characterization and controlled drug release of thermosensitive IPN–PNIPAAm hydrogels, *Biomaterials,* 25: 3793–3805.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Polimerización del acrilato de butilo en solución y la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas

Castro Sotelo Laura Verónica.[1*], Ramírez Pérez Julia Helena[1], Vázquez Moreno Flavio[2], Avendaño Gómez Juan Ramon[1]

[1]Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractiva, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 07738, México
[2]Gerencia de Desarrollo de Materiales y Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, Av. Eje Central Lázaro Cárdenas, No. 152, Colonia San Bartolo Atepehuacan, Delegación Gustavo A. Madero, Cuidad de México, C. P. 07730, México

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

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
29/agosto/2017

Palabras clave
Polimerización, acrilato de butilo

Keywords
Polimerization, n-butyl acrilate

RESUMEN

Se propuso una metodología y formulación para la síntesis del acrilato de butilo vía polimerización en solución a temperaturas menores a 100°C, así como la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas resultantes, tales como un buen control de la masa molecular y la predicción de la temperatura de transición vítrea (Tg). Las muestras polimerizadas se caracterizaron por diferentes técnicas como FTIR, cromatografía por exclusión de tamaños (CET) y calorimetría diferencia de barrido (DSC). Se propuso el uso del AIBN y el peróxido de benzoílo como iniciadores, se hizo uso del n-dodecanotiol como agente de transferencia para controlar su masa molecular. Con los resultados obtenidos se hace factible escalar el proceso para aplicaciones en la industria del petróleo o de los adhesivos.

ABSTRACT

A methodology and formulation was proposed for the synthesis of the n-butyl acrylate via solution polymerization at temperatures below 100°C, as well as the evaluation of its resulting physicochemical properties, such as well control of molecular weight and the prediction of glass transition temperature (Tg). The polymerized samples were characterized by different techniques such as FTIR, size exclusion chromatography (CET) and differential scanning calorimetry (DSC). The use of AIBN and benzoyl peroxide as initiators was proposed, using n-dodecanethiol as a transfer agent in order to control their molecular weight. With the results obtained it becomes feasible to scale the process for applications in the petroleum industry or adhesives.

Introducción

Técnicamente, las reacciones de polimerización pueden efectuarse de diferentes maneras según la naturaleza del monómero y la aplicación que se vaya a hacer del polímero, se puede hablar de polimerizaciones de adición a un doble enlace y polimerizaciones por condensación de monómeros multifuncionales. Para que ocurran las primeras polimerizaciones se precisa la existencia en el monómero de un enlace doble C=C, siendo este el caso de estudio. (Areizaga, 2014).

El proceso de síntesis propuesto en esta investigación (en solución) es de los más empleados en la actualidad, sin embargo, lo que se propone son modificaciones específicas (tales como uso de dos iniciadores, agentes de transferencia, condiciones de operación, disolventes, etc.), bajo el esquema de obtener materiales acrílicos únicos con propiedades de control de masa molecular y baja viscosidad. La propuesta surge como una necesidad de la industria petroquímica, donde los polímeros acrílicos requiere añadirse en solución o bien preparar soluciones de polímeros en disolventes orgánicos (Tomassen, 1998).

La polimerización en solución permite realizar una reacción más regular, sin embargo, actualmente existe muchas industrias que realizan la polimerización en solución, solo que estas se llevan a cabo arriba de 120°C y hacen uso de reactores a altas presiones (Moghadam, 2013), (Grady, 2002). El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución brinda polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige, sin embargo, una cantidad de disolvente bastante importante para limitar la viscosidad del medio. Este método tiene la ventaja de permitir limitar la temperatura de reacción con el punto de ebullición del disolvente, y operando con disolventes de punto de ebullición bajo, obtener polímeros de pesos moleculares muy elevados en el caso de polimerizaciones muy exotérmicas.

Los factores de estudio propuestos que fueron seleccionados son; la factibilidad del proceso de polimerización, el precio, la disponibilidad de los reactivos, su eficiencia al momento de reaccionar entre ellos, un factor determinante es la temperatura de reacción y el resultado de altas conversiones de reacción. Cada uno de los monómeros fue sometido a un proceso de polimerización en solución semi-continuo, esto ayuda a tener una dosificación adecuada durante el transcurso de la reacción para controlar la temperatura, obtener una composición uniforme y mayores rendimientos. Para la polimerización en solución fue posible la síntesis de dispersiones altamente monodispersas, hablando de sistemas en solución, control del tamaño de masa molecular y con un tamaño de partícula definido del polímero.

Metodología

Síntesis de polimerización en solución

La polimerización del acrilato de butilo en solución se realizó mediante proceso semicontinuo para mayor control de la temperatura y del peso molecular. Reactivos: acrilato de butilo ≥ 99% pureza (Aldrich), 2'2-Azobisisobutironitrilo, AIBN, 99% pureza recristalizado (Aldrich) y peróxido de benzoílo ≥97% pureza (Fluka), xileno 99.7% mezcla de isomeros (Fermont) y n-dodecil mercaptano (AT) ≥ 98% pureza (Aldrich). Metodología: se llevó a cabo en un reactor enchaquetado de vidrio de 500 mL de capacidad marca Vilab, por la chaqueta de calentamiento externa se hace circular agua a temperatura constante y con ayuda de un baño térmico se mantiene a 70 °C ±1 °C durante todo el proceso. Se utilizó la formulación indicada en la Tabla 1. Una vez preparada la formulación y el equipo debidamente montado, se purgo el sistema con nitrógeno gaseoso para asegurar una atmósfera inerte, después de 10 minutos se presupone que se ha alcanzado el equilibrio térmico, de principio se añaden todos los componentes indicados en la formulación del tanque principal, para posteriormente dar inicio a la adición de la pre-solución desde el tanque de adición con ayuda de una bomba dosificadora. El tiempo de adición fue cercano a 2 horas, manteniéndose la reacción a 70 °C por 1 hora más, como último paso se incrementa la temperatura unos 10 °C más durante 1 hora, cuyo objetivo es terminar la reacción de polimerización como un curado. Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente. La tasa de sólidos teórica en todas las polimerizaciones fue del 20% (Ramírez, 2015).

Caracterización

Se realizó la determinación de tasa de sólidos totales por gravimetría, la determinación de las masas moleculares promedio se realizó mediante una cromatografía por exclusión de tamaños (CET) usando el modelo Agilent Serie 1100 donde los análisis se llevaron a cabo usando tetrahidrofurano (grado HPLC) como solvente en la fase continua, usando una columna 3 x PLgel 10 µL MIXED-B 300 x 7.5 mm, se utilizó una curva de calibración construida por patrones de polímero EasiVial PS-H Standars for GPC Agilent Tecnologies: vial verde de Mp

(g/mol) = [915 000, 60450, 3 370 y 162]; vial rojo de Mp (g/mol) = [483 000, 19 720 y 1260]; vial amarillo de Mp (g/mol)= [184 900, 8 450 y 580]. Para los espectros de infrarrojo se usó un espectrofotómetro marca Thermo Nicolet© modelo Nexus 370 FTIR de 4000 a 650 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1}, el polímero usado fue totalmente seco, resultando un líquido viscoso. Se utilizó una ventana de NaCl grado espectroscópico (ventana rectangular 38.5x19x4 mm sin perforaciones, proveedor Crystal Laboratories). Las mediciones de la transición vítrea en los productos obtenidos fueron realizadas en un equipo calorímetro diferencial de barrido DSC 7®, marca Perkin Elmer©. El equipo utiliza nitrógeno como gas de arrastre, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras se colocaron en celdas de aluminio de 120 µL, se pesaron muestras de entre 10 a 30 mg. Se hicieron las siguientes rampas de calentamiento de temperatura ambiente se enfrió a -100°C con una velocidad de enfriamiento de 20 °C/min, manteniendo esta temperatura durante 15 minutos, posteriormente se calentó hasta 150°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Tabla 1. Formulación del tanque de adición y reactor principal.

	R.principal	Tanque de agitación
Monómero:	---	22.3 mL
Iniciador:	---	0.04 g
Ag. de transf.:	---	0.47 mL
Disolvente:	10 mL	78.4 mL

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se reportan los resultados de las síntesis del PABu a diferentes condiciones experimentales, así como los valores reportados de masas moleculares por CET. Se usaron el peróxido de benzoilo (P-01) como iniciador, en un intercalo de 50 a 90°C, usando de 0.1 y 0.2 g de iniciador con diferentes porcentajes de agente de transferencia. Las conversiones obtenidas fueron bajas que van de un 30% hasta un 74%. Se propuso el peroxído de benzoilo (POB) debido a su bajo costo y acceso enel mercado; sin embargo resulto ser poco eficiente en su conversión. Como una segunda opción, se propuso trabajar con el 2,2´-Azobisisobutironitrilo (AIBN), identificados como (A.01-0), por ser un iniciador capaz de crear radicales libres a bajas temperaturas (Odian,2004). Se propuso usar de 0.1 hasta 0.04 g para un volumen de 300 ml de solución de polimero. De los resultados obtenidos en la Tabla 2 y en la Figura 1, se aprecia que haciendo uso del agente de transferencia permite controlar la masa molecular y a la vez obtener altas conversiones de polimeros que van desde un 89% hasta un 97% de conversión. Cabe destacar los bajos valores de indice de polidispersidad (I) obtenidos por esta técnica de polimerización.

Tabla 2. Resumen de las síntesis del PABu y su caracterización por CET.

ID	I (g)	AT (%)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	I
P-01	0.10	1	8671	1.7
P-02	0.10	4	4096	1.5
P-03	0.10	4	2970	2.2
P-04	0.10	4	2695	2.0
P-05	0.10	4	1087	2.1
P-07	0.20	4	3943	1.6
P-08	0.20	4	1559	2.9
A.1-1	0.10	4	2359	1.7
A.1-2	0.10	4	2104	1.6
A.05-3	0.05	4	3153	1.9
A.04-1	0.04	0	8022	2.5
A.04-2	0.04	4	1963	1.6
A.04-3	0.04	0	15780	1.8
A.04-4	0.04	1	5823	1.8
A.04-5	0.04	2	3454	1.6
A.04-6	0.04	4	1703	1.6
A.03-1	0.03	0	8532	2.0
A.03-2	0.03	4	4052	1.5
A.03-3	0.03	6	2161	1.9

A manera de referencia en la Figura 2 se presenta un espectro de infrarrojo del PABu con 0.1g de iniciador AIBN con 4% de agente de transferencia sintetizado a 70°C, los picos correspondientes a los alcanos se observan en la longitud de onda de 2961, 2934 y 2873 cm^{-1} con su huella en 1457 cm^{-1}, y los grupos, C=O y C-O, tienen lugar en 1733, 1253 y 1167 cm^{-1}. Cabe mencionar que no se observa la señal correspondiente al alqueno (C=C), que se encontraría en la longitud de onda de 3100 cm^{-1}, con huella de 1650 a 1540 cm^{-1}.

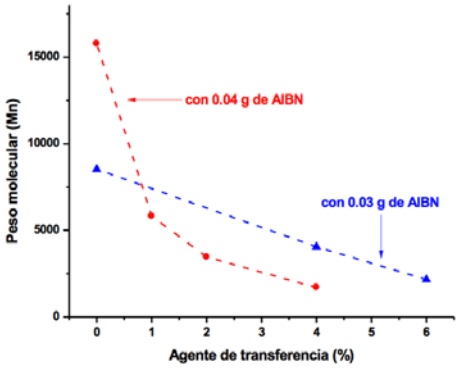


Figura 1. Efecto del peso molecular en número (Mn) vs. el porcentaje de agente de transferencia.

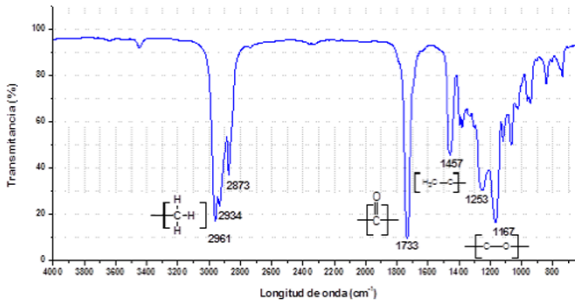


Figura 2. Espectro de Infrarrojo del homopolímero A.1-1.

La calorimetría diferencial de barrido se realizó para el PABu a 0 y 4 % de agente de transferencia. La Figura 3 muestra los termogramas en la etapa de calentamiento de las muestras, en ambos casos se observa un cambio de pendiente el cual es indicativo de la temperatura de transición vítrea (Tg); la muestra A.04-1, dio su cambio de pendiente a los -41°C y el A.04-2, lo presenta a -52°C. La diferencia de temperatura de transición vítrea entre ambas muestras, se explica en referencia a su peso molecular; la temperatura de transición vítrea de un polímero aumenta con el peso molecular del polímero (Llorente y Horta, 1991).

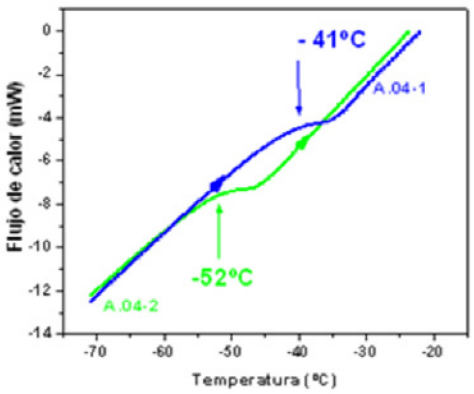


Figura 3. Termograma de 2 muestras por DSC.

Conclusiones

La polimerización en solución del PABu con el iniciador AIBN mostró conversiones de polimerización muy cercanas al 100%, en comparación con el peróxido de benzoilo a temperatura de 70 °C y presión atmosférica, con lo cual se presentan resultados a bajas temperaturas de reacción y máximas conversiones. Pues la bibliografía solo reporta conversiones del 100 % de polimerización en solución a temperaturas por arriba de los 120°C y haciendo uso de reactores a altas presiones. Recordando que por cuestiones ecológicas siempre es necesario obtener y manipular polímeros libres de monómero. La variación del agente de transferencia de cadena (n-dodecil mercaptano o 1- dodecanotiol) en esta formulación resultó efectivo para el control en la masa molecular a partir de pequeñas cantidades del reactivo usado. Recordando que esto es importante, debido a que es necesario que la longitud de cadena deba ser controlada para facilidad de mezclado con los hidrocarburos, siendo este proceso al cual se desean aplicar, al ser usados como aditivos químicos en la industria del petróleo [reductores de viscosidad (Castro, 2011), desemulsificantes de petróleo, antiespumantes, inhibidores de corrosión, etc.]. Finalmente se propone una metodología de trabajo y formulación para una polimerización en solución del acrilato de butilo, mismo que puede servir para estudios posteriores con otros monómeros acrílicos comerciales o incluso con monómeros de especialidades (monómeros que incluyen grupos funcionales muy particulares, por ejemplo: metacrilato de glicidilo. etc.). Actualmente existe la limitante de suministro del iniciador AIBN en México por razones de seguridad, sin embargo, se propone en este trabajo por su alto desempeño en para este tipo de reacciones de polimerización.

Referencias

Areizaga J., Cortázar M. (2014). Polímeros. 1a. Ed. Síntesis, España. p. 18-19.

Castro L. V., Flores E., Vazquez F. (2011) Terpolymers as flow improvers for Mexican crude oils, *Energy & Fuels*, 25: 539-544.

Grady, M. C., Simonsick, W. J., Hutchinson, R. A. (2002) Studies of higher temperature polymerization of n-butyl methacrylate and n-butyl acrilate. *Macromolecules Symp.* 182: 149-168.

Moghadam, N., Liu, S., Srinivasan, S. (2013) Computational study of chain transfer to monomer reactions in high-temperature polymerization of alkyl acrylates. *The Journal of Physical Chemistry A*. 117: 2605-2618.

Odian, G. (2004). Principles of Polymerization. 4a. Ed. Wiley Interscience, NY. p.213.

Llorente U., M. A., Horta, A. (1991). Técnicas de caracterización de polímeros. 1ª Ed. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, p. 262.

Ramírez J. (2015), Desarrollo de la síntesis del poliacrilato de butilo (PABu) en solución y su caracterización fisicoquímica, Tesis de Licenciatura, ESIQIE-IPN, México.

Tomassen et al. (1998), Polymeric Flow improver additives, US005721201A.

Uribe, M., Mehrenberger, P.Y. (1996). Los polímeros, síntesis, caracterización, degradación y reología, Instituto Politécnico Nacional, México. 1ª Ed. p.79-85.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Propiedades mecánicas de placas de mármol sintético elaborado con materiales compuestos a base de resinas poliéster

Padilla Ramírez Amando[1], Panamá Armendáriz Mauricio[1], Flores Bustamante Jesús Antonio[1], Rocha Chiu Luis[1], Quirino Flores Luis[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: ajpr@uam.azc.mx

Recibido:
19/junio/2017

Aceptado:
06/septiembre/2017

Palabras clave
Cargas, Resina Poliéster, Marmol

Keywords
Fillers, Resins polyester, Marble

RESUMEN

Los materiales compuestos fabricados con resinas poliéster y cargas minerales pueden sustituir ventajosamente al mármol natural en aplicaciones decorativas y arquitectónicas de distinta naturaleza como esculturas, fuentes, recubrimientos y pisos. En el presente trabajo se evalúan las propiedades mecánicas, el costo de producción y el peso específico de placas de mármol sintético (material compuesto) elaboradas a base de resinas poliéster, calcita, marmolina y fibra de vidrio. Se obtuvo una resistencia a la compresión 10% superior en las placas de mármol sintético con respecto al mármol natural. También, se determinó un peso específico 34% más bajo y costos de producción de 33% más económicos que las placas de mármol natural.

ABSTRACT

Material composite base on polyester resins and mineral fillers, can substitute natural marble, with some advantages. These composite materials can use for decorative and architectural applications such as scultures, fountains, floor covers, etc. In this work, raw materials used for these composite materials are polyester resin, calcium carbonate, powder marble and glass fiber. Mechanical properties are evaluated, as well volumetric weight and cost. Results shown a 10% higher compression resistance compared to natural marble and a 34% lower weight. Cost are estimate at least 33% cheaper than natural marble plaques.

Introducción

Los acabados de los edificios suelen representar una parte importante del costo de construcción de los mismos. Específicamente, los recubrimientos y pisos de origen natural como el mármol y el granito tienen un costo muy elevado con respecto a los de producción industrial en serie elaborados a partir de materiales de bajo precio de origen natural como la arcilla y la calcita. De este modo, en la actualidad ha cobrado mayor fuerza la utilización de materiales compuestos a base de resina poliéster con cargas minerales de diferentes tipos y procedencias.

Un material compuesto es una combinación de materiales insolubles entre sí, los cuales dan lugar a un nuevo material con características específicas, que difieren de las propiedades individuales de sus componentes. En los materiales compuestos se puede identificar una fase continua, constituida por la matriz, y otra fase discontinua, llamada refuerzo. Las cargas más utilizadas en compuestos de matriz polimérica son: talco, carbonato de calcio, cuarzo, alúmina, grafito, sílices y fibra de vidrio; en fechas recientes se han usado con buenos resultados materiales nano-estructurados de carbono y de arcillas exfoliadas, pero estos materiales son más costosos y difíciles de mezclar. (Nielsen, L.E. ,1974)

El uso de los materiales compuestos ha generado grandes expectativas debido a su facilidad de producción, bajos costos, alta resistencia química, baja densidad y resistencia a la ruptura, entre otras. Sus propiedades pueden ser modificadas variando el contenido y los tipos de carga mineral, al igual que el polímero que sirve como matriz.

Los materiales compuestos de matriz polimérica se forman por la inclusión de un material de relleno durante la etapa de moldeo. Los rellenos son generalmente cargas minerales que modifican la resistencia mecánica del material ya que presentan interacciones con las cadenas de polímeros. La modificación en las propiedades mecánicas se debe primordialmente a dos factores: incremento en la viscosidad del medio, ocasionado por la adición de las partículas minerales, y disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas. (Frogley, M. D., et al 2003).

Particularmente, para obtener placas de mármol sintético con las que se pretende reemplazar al mármol de origen natural en aplicaciones arquitectónicas, se parte de una matriz polimérica reforzada empleando calcita principalmente debido a su bajo costo y que es un material de fácil obtención, marmolina de diversos colores (principalmente blanca y café) y refuerzo de fibra en forma de petatillo.

El propósito del presente trabajo es el estudio de las propiedades mecánicas de placas de mármol sintético elaboradas con resina poliéster, calcita y marmolina, con y sin refuerzo de fibra de vidrio en su cara inferior. Se evalúan diferentes diseños de mezclas, así como el efecto del refuerzo de la fibra de vidrio. Finalmente, se comparan el peso específico y el costo de producción entre las placas de mármol sintético y natural.

Metodología

En una primera etapa se analizan y se seleccionan los materiales a emplear. Posteriormente se diseñan cuatro formulaciones para realizar la evaluación física (peso específico), mecánica (resistencia a la flexión) y económica. La evaluación se realiza sobre probetas planas de dimensiones de 60 cm x 15 cm, modificando el espesor de las mismas. Las propiedades de las probetas elaboradas se comparan contra las propiedades de una placa de mármol natural de espesor similar.

Materiales

Los materiales empleados son básicamente una resina poliéster isoftalica de la empresa AOC como matriz, como cargas calcita y marmolina, y fibra de vidrio en forma de petatillo de 600 gr m^2 en presentación comercial como refuerzo. A continuación, se presenta una breve descripción de estos materiales

Resina poliéster No tixotrópico con una viscosidad media de 550 centipoise (cp). Para el curado de la resina se requieren de un acelerador (octato de cobalto al 6%) y de un catalizador (peróxido de metil etil cetona).

Calcita, Que es un mineral utilizado extensivamente en la fabricación de hules, plásticos, recubrimientos y selladores. La calcita es un producto de alta blancura y baja absorción de aceite y buenas características de dispersión que la hacen una excelente carga mineral. La calcita empleada tiene un tamaño de grano del orden de 76 micras.

Marmolina, Esta carga de baja absorción de resina, con una densidad de 2.7 g/cm^3, se emplea un tamaño de grano de 580 micras con una y dos colores: marmolina blanca y marmolina café.

Fibra de vidrio En forma de petatillo como elemento de refuerzo a la flexión con un peso de 600 gramos por metro cuadrado. Dicho petatillo, es una malla de hilos ubicados bidireccionalmente 90°, que al colocarse en la cara inferior de la placa trabaja como armazón y la pieza desarrolla una mayor resistencia a la flexión (Figura 1).



Figura 1. Refuerzo de fibra de vidrio en forma de petatillo.

Diseño de formulaciones

Se elaboraron cuatro formulaciones de placas de material compuesto, en las que se modifica el espesor, así como la composición de las cargas y la presencia de refuerzo de fibra de vidrio. Estas formulaciones se muestran en la Tabla 1. Dos de ellas se fabrican con un espesor de 6 mm y otras dos con un espesor de 12.5 mm.

Por otro lado, se emplea una placa de mármol natural comercial como testigo para comparar los resultados obtenidos.

Todas las muestras se preparan con una relación de 70% de carga y un 30% de resina, se emplea el 1.5% en peso de catalizador sobre la cantidad de resina para el curado de las diferentes formulaciones elaboradas.

La Tabla 1 muestra el porcentaje en peso de cada una de las cuatro formulaciones, así como el peso de cada placa elaborada y sus espesores. En las placas reforzadas, siempre se colocó una capa de petatillo de 600 g/m2, equivalente en peso a 58 gramos. En las placas de mayor espesor (12.5 mm) el porcentaje de refuerzo de fibra disminuye prácticamente a la mitad con respecto al porcentaje de las placas de 6 mm.

La Tabla 1 nos muestra las formulaciones elaboradas para la fabricación de las probetas.

Tabla 1. Formulaciones para placas de mármol sintético.

Muestra	Calcita	Marmolina Café	Marmolina Blanca	Resina	Fibra	Espesores mm	Peso d plac (Kg/n
Placa 1	20%	7%	39%	28%	6%	6	10.2
Placa 2	21%	7%	42%	30%	-	6	9.6
Placa 3	-	49%	21%	30%	-	12.5	23.0
Placa 4	-	48%	20%	29%	3%	12.5	23.7

porcentajes en peso de cada componente de las formulaciones elaboradas.

Procedimiento de elaboración de las muestras

La fabricación de las placas se realiza empleando moldes con alturas de 6 y 12.5 mm sobre los cuales se vacía el compuesto formado por resina y cargas previamente mezclado y homogenizado. Posteriormente, en las placas con refuerzo se coloca la capa de fibra de vidrio (petatillo).

El proceso de mezclado y colocación de los materiales en los moldes se realiza en un lapso de 15 a 120 minutos, primero se mezclaron la resina y las cargas hasta lograr una consistencia homogénea, agregando primeramente la carga de menor tamaño medio de partícula y así hasta terminar con el agregado de la partícula media más gruesa. Luego se añadió el catalizador a la mezcla y se vuelve a mezclar para lograr una integración del mismo. Se virtió la mezcla en el molde, y se enrasa. Vibrando el molde para favorecer la salida de aire, así como la compactación y nivelación del material. En las placas con refuerzo, se colocó la fibra de vidrio sobre la mezcla. Con un rodillo, se rolo la fibra de vidrio para que esta se adhiriera a la mezcla.

Una vez elaboradas las mezclas y vaciadas en el molde, se deja curar la placa de mármol sintético por un tiempo de dos horas. Después de este tiempo se desmolda la pieza, alcanzando sus propiedades mecánicas máximas a las 72 horas, por lo que, en tres días se fabricaron las probetas necesarias de cada una de las cuatro formulaciones diseñadas.

Ensayos

Las muestras fueron ensayadas a flexión en 4 puntos, tal y como lo muestra el esquema en la Figura 2, con un claro entre apoyos de 45cm. El ensayo se realiza de acuerdo a la Norma XMB-C191-ONNCCE-2004 (ASTM D-790) y se determina el: esfuerzo a la flexión, la deformación unitaria y el módulo de elástico utilizando las ecuaciones mostradas a continuación.

$$a)\ s = \frac{PL}{bd^2} \qquad b)\ r = \frac{fd}{0.21L^2} \qquad c)\ E = \frac{0.21mL^3}{bd^3}$$

Dónde:

P= Carga
L= Claro de apoyó a apoyo
d= Espesor de la Placa
b= Ancho de la Placa

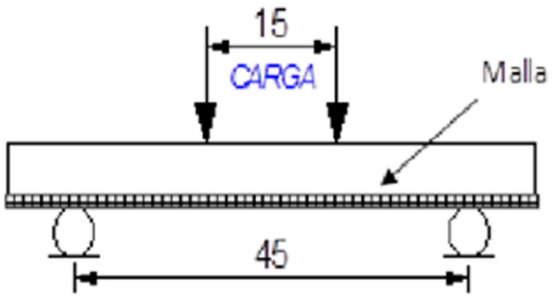


Figura 2. Prueba a flexión en 4 puntos.

Determinación de peso volumétrico

Se determino el peso volumétrico teorico de las diversas formulaciones, el cual se compara contra el peso volumétrico del mármol natural, observándose una reducción del mismo del orden del 34%, valor que es independiente del espesor de la placa.

Como era de esperarse el peso por metro cuadrado de las placas de mármol sintético es menor al de la placa de mármol natural, debido por un lado a la diferencia del peso volumétrico como se señalo anteriormente, así como por la diferencia de los espesores de las placas. En este caso, el espesor de la placa de mármol natural es del doble y cuádruple del espesor de las placas de mármol sintético. El peso por metro cuadrado de las placas se reportan en la Tabla 2, así como el los gráficos de las figuras 3 y 4.

Tabla 2. Pesos de las placas de mármol sintético y natural.

Muestra	Espesor (mm)	Reforzada con fibra de vidrio	Peso volumétrico (g/cm^3)	Peso de la placa (kg/m^2)
Placa 1	6	Si	1.881	11.66
Placa 2	6	No	1.847	9.23
Placa 3	12.5	No	1.846	23.06
Placa 4	12.5	Si	1.861	23.71
Placa de mármol natural	21.5	No aplica	2.787	59.92

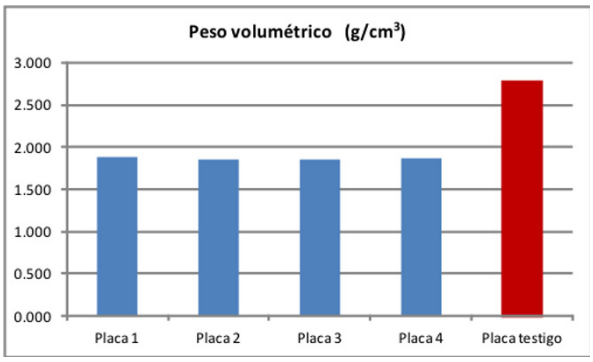


Figura 3. Peso volumétrico de los mármoles sintéticos (placas 1-4) y del mármol natural (placa testigo).

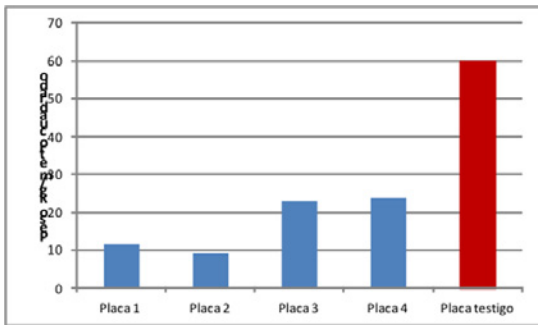


Figura 4. Peso de las placas por metro cuadrado de los mármoles sintéticos (placas 1-4) y del mármol natural (placa testigo).

Propiedades mecánicas a flexión

Del ensayo a flexión en cuatro puntos, se determina la deformación de la placa mediante la pendiente del gráfico carga VS flecha. La carga se registra en Newtons y la flecha en mm. De tal forma que la pendiente es una medida de "la rigidez".

Tabla 3. Propiedades mecánicas de placas de mármol sintético y natural.

Muestra	Espesor (mm)	Reforzada con fibra de vidrio	Rigidez (N/mm)	Módulo Elástico (MPa)
Placa 1	6	Si	30.41	17,960
Placa 2	6	No	22.66	13,296
Placa 3	12.5	No	112.47	8,151
Placa 4	12.5	Si	150.82	9,851
Placa de mármol natural	21.5	No aplica	3,756.00	33,467

Como puede observarse, la rigidez se incrementa conforme se aumenta el espesor de la placa de 6 a 12.5 mm. Este incremento es del orden de casi 5 veces, independientemente si la placa contiene fibra de vidrio como refuerzo o no. El efecto del refuerzo de fibra de vidrio en la rigidez, es ligeramente mayor en las placas de 6 mm siendo del orden de 13.6 %, mientras que en las placas de 12.5 mm de espesor el incremento es del orden de 12.3 %. Este efecto se presenta gráficamente en la Fig. 5.

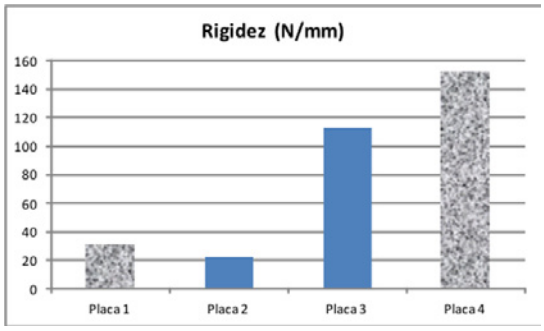


Figura 5. Efecto del espesor y del contenido de fibra de refuerzo en la rigidez de las placas de mármol sintético. Las columnas asuradas corresponden a placas con refuerzo de fibra de vidrio.

De los datos de carga vs flecha, se obtiene el gráfico de esfuerzo a la flexión contra deformación unitaria. De ellos se obtiene el módulo elástico, valor que es reportado en la Tabla 3

Los valores obtenidos, muestran que el módulo elástico es mayor en las placas de menor espesor. En este caso el efecto de tal disminución del espesor de 12.5 a 6 mm incrementa el módulo en 18 %, mientras que la presencia de la fibra de refuerzo, incrementa el módulo en 16 %. Estos datos se puedan observar gráficamente en la Figura 6.

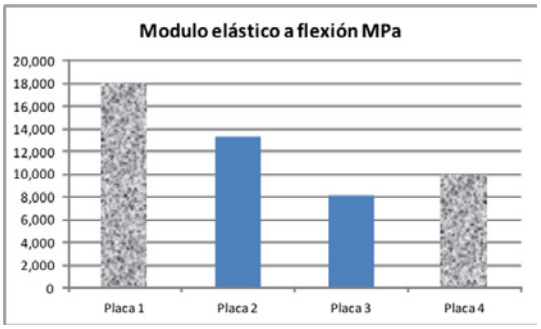


Figura 6. Efecto del espesor y de la fibra de refuerzo en el módulo elástico a flexión de las placas de mármol sintético. Las columnas achuradas corresponden a placas con refuerzo de fibra de vidrio.

Evidentemente tanto la rigidez como el módulo elástico del mármol natural son mayores a los valores reportados por los mármoles sintéticos (Véase Tabla 3). En el caso del módulo elástico, el del mármol natural es al menos mayor en dos ves al de las placas de mármol sintético. Por otro lado, en el caso de la rigidez, la del mármol sintético es 25 veces mayor, esto debido por un lado a un mayor módulo y al espesor que es del orden del dos y cuátro veces el de las placas de mármol sintético.

La carga promedio máxima a la ruptura es mayor en el mármol naturales del orden de 415 kg mayor con respecto a las cargas a la ruptura de las placas sintéticas. Sin embargo al transformar esta carga a esfuerzo o módulo de ruptura, el mármol natural muestra el menor modulo de ruptura que es del orden de 26 MPa con respecto al de las placas sintéticas. Esto debido al mayor espesor de la placa de mármol natural.

El efecto de la fibra de vidrio en el módulo de ruptura es mayor en las placas de 6 mm de espesor, ya que se incrementa en un 60%, mientras que el incremento en las placas de 12.5 mm de espesor es de un 30%.

La Tabla 4 muestra los valores promedios experimentales a este respecto.

Tabla 4. Carga y módulo de ruptura de placas de mármol.

Muestra	Carga ruptura (kg)	Reforzada con fibra de vidrio	Modulo de ruptura (MPa)
Placa 1	350	Si	286
Placa 2	215	No	176
Placa 3	288	No	54
Placa 4	377	Si	71
Placa de mármol natural	415	No aplica	26

Análisis de costos

Basados en los costos directos de los materiales requeridos por metro cuadrado, se puede estimar de el costo de venta de las placas de mármol sintético siendo competitivas contra el mármol natural.

Tal y como se muestra en la Tabla 5, el costo promedio de los materiales para fabricar un metro cuadrado de placa de mármol sintético, es de 120 a 312 pesos para espesores que van de los de 6 a los 12.5 mm, por lo que los precios de venta fluctuarían entre 403 y 874 pesos dependiendo del espesor de placa y de la naturaleza del refuerzo de fibra de vidrio. Esto representaría un ahorro del orden del 35 al 70% con respecto a precio de venta promedio de mármoles naturales en el espesor de 21.5mm. Estos datos se presentan de manera gráfica en la Figura 7.

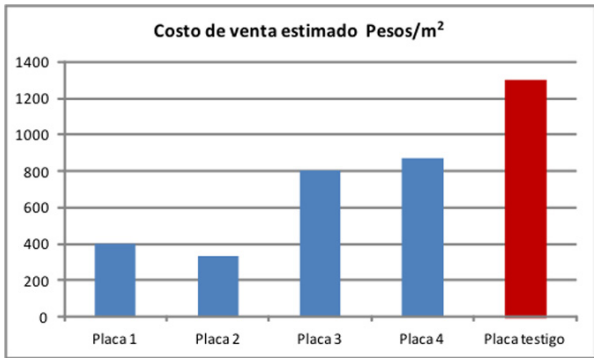


Figura 7. Costo por metro cuadrado de placa de Mármol.

Tabla 5. Costos de materiales y de venta de las placas de Mármol sintético y natural.

Muestra	Costo materiales (Pesos/m²)	Costo de venta (Pesos/m²)	Diferencia de costo (%)
Placa 1	144	403	69%
Placa 2	120	336	74%
Placa 3	288	806	38%
Placa 4	312	874	33%
Placa de mármol natural	-	1,300	-

Conclusiones

Evidentemente, las placas con mayor espesor ofrecen una mayor resistencia a la deformación, la cual puede ser incrementada de menor manera por la presencia del refuerzo de fibra de vidrio. La presencia del refuerzo de fibra de vidrio también mejora la resistencia al impacto y reduce el comportamiento frágil de la placa de mármol sintético. Sin embargo, la resistencia a la flexión es menor que la del mármol natural.

Por otro lado, se observa una disminución en el peso volumétrico de la placa de mármol sintético contra la del mármol natural del orden del 33%, lo cual representa una ventaja desde varios de puntos de vista, como son costos de transporte y manejo, así como una posible reducción de pesos muertos en la obra con la consecuente reducción de costos de estructuración.

El concreto polimérico desarrollado en este trabajo puede tener múltiples aplicaciones dentro de la industria de la construcción, siendo un material adaptable a las necesidades de la aplicación en que se desea enfocar.

Referencias

Frogley, M. D., Ravich, D., Wagner, H. D. (2003), "Composites Science and Technology", No 63, PP. 1647-

Nielsen, L.E. (1974), "Mechanical Properties of Polymer and Composites ", Vol. 2, New York, Marcek Dekker Inc.

"Polymer Concrete: Foundational Protection For Re Mining Industry",November 11, (2000). http://www.chemicalonline.com/article.mvc/Polymer- Concrete-Foundational

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Diseño y construcción del equipo para la Determinación del HDT de materiales poliméricos

Padilla Ramírez Amando[1], Panamá Armendáriz Mauricio[1], Flores Bustamante Jesús Antonio[1], Santiago Rueda Luis[1], Juárez Pérez Isac[1], Ayala Sánchez Daniel[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: ajpr@uam.azc.mx

Recibido:
19/junio/2017

Aceptado:
6/septiembre/2017

Palabras clave
HDT, Materiales Poliméricos, Temperatura

Keywords
HDT, Polimeric Materials, Temperature

RESUMEN

Este trabajo se desarrolló con el objetivo de contar con un equipo que permita determinar la temperatura de operación o HDT en materiales poliméricos, Esta es una propiedad muy importante en aplicaciones de la industria del transporte, donde las piezas quedan expuestas a la radiación solar directa. El equipo fue diseñado bajo lo dispuesto en la Norma ASTM D648 "Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position". El equipo permite la evaluación de cinco muestras.

ABSTRACT

This work was focused on the evaluation of operation temperature call it HDT (heat deflection temperature) for polymeric materials. This property is very useful for many applications, especially on transport parts, which are exposed to solar radiation. The equipment was designed under the provisions of the standard ASTM D648 "Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position". The equipment can evaluate five samples.

Introducción

HDT cuyas siglas en inglés significan Heat Deflexion Temperature que es la temperatura de deflexión por calor o temperatura de distorsión por calor, y representa la temperatura a la cual muestras de un polímero o plástico se deforman un cierto valor, estando sometidos a una carga específica. Esta propiedad es empleada en muchos aspectos en el diseño de productos desde el punto de vista ingenieril y en la manufactura de productos a base de termoplásticos (G.R Palin 1967).

Un factor crítico del desempeño de una matriz polimérica, es la temperatura máxima de servicio. Esta es usualmente caracterizada por la temperatura de transición vítrea o por la temperatura de distorsión HDT.

La determinación de esta propiedad se realiza en base a la Norma ASTM D648, en la cual la muestra es cargada a flexión en tres puntos, en la dirección del canto. Las fibras externas deben soportar cargas preestablecidas en la norma, a saber: 0.455 MPa (64 psi) o 1.82 MPa (264 psi). La muestra se calienta gradualmente mediante un baño de aceite a una velocidad de 2°C/min. Cuando la muestra alcanza una deflexión de 0.25 mm se registra la temperatura correspondiente al HDT.

Al ser este equipo en su mayoría caro y solo de importación pocas instancias en México cuentan con ellos, a pesar de ser una prueba necesaria para determinar la temperatura de operación máxima de los materiales compuestos como los elaborados a base de polímeros y fibra de vidrio entre otros.

Metodología

En la Universidad Autónoma Metropolitana se ha detectado la importancia de contar con equipos especializados en el análisis de ciertos materiales, y de esta forma ser competitivos además de brindar una mejor educación a los estudiantes de la misma, desgraciadamente los equipos en la mayoría de los casos son de importación y traslado desde el país de origen. Además, todo ello hace que la tarea de tener equipos de vanguardia sea realmente difícil pues el presupuesto no alcanza para la adquisición de estos equipos.

Es por ello que se han buscado maneras alternativas de generar este tipo de equipos especiales dentro de la misma universidad generando así la cultura del auto equipamiento ya que se cuenta con el conocimiento y dedicación de los alumnos para elaborar estos equipos, por lo que se decidido desarrollar en este caso la fabricación del equipo de HDT, el cual tiene un costo comercial aproximado de $800,000 pesos, por ende, con ello se genera un gran ahorro con la fabricación de dicho equipo.

Resultados y discusión

El equipo fue desarrollado por alumnos de la carrera de ingeniería mecánica como parte de su proyecto de integración, ofreciéndoles desarrollar sus habilidades en retos más reales o cercanos a los que enfrentarán dentro de su ámbito laboral al insertarse en las empresas de su ramo.

Esto genera un conocimiento práctico en nuestros alumnos que les serán de gran utilidad además de fomentar los proyectos de aplicación real entre alumnos y profesores de la universidad.

El equipo está diseñado y construido bajo las indicaciones de lo dispuesto por la Norma ASTM D648 “Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position” en cuanto a sus componentes y dimensiones así como en su funcionamiento, se comenzó por la construcción de una caja metalica con dimensiones de 1000x600x500mm en el cual se va a determinar la deflexión de cinco probetas rectangulares de diferentes tipos de resinas de poliéster reforzado con fibras orgánicas y minerales rectangulares de 127 x 13 x 6 mm y 127 x 13 x 13 mm mediante la aplicación de calor a través de un baño térmico de 20 litros de aceite de líquido de silicona, y que será controlado hasta una temperatura de 250°C por medio de un circuito eléctrico de corriente directa de 24 volts y del cual se va a necesitar un moto reductor que gire a 150 rpm y una propela para hacer fluir el aceite de silicona a todo el equipo de medición y en la que se van a someter a cargas dentro de un rango de 0.455 MPa (66 psi) hasta 1.82 MPa (264 psi), por la cual será necesario un juego de ocho pesas para cada ensayo con los siguientes pesos, 50 g, 100 g, 200 g, 500 g, 750 g, 845 g y 2 kg.

La deflexión se mide mediante un micrómetro con su respectivo soporte magnético y la prueba se detiene cuando se alcance una deflexión de 0.25 mm (0.009 inch), registrándose la temperatura a la que alcanza la deflexión en ese momento. La temperatura de mide usando un termopar tipo J y un pirómetro. Esta temperatura corresponde el valor del HDT.

Componentes del equipo de medición de temperatura de deflexión

El equipo está constituido por diversos componentes que en su conjunto permiten la medición de la temperatura máxima de operación de los materiales poliméricos, propiedad determinante para su uso en diferentes aplicaciones en la industria, los componentes se describen a continuación:

Caja exterior.- Está construido mediante lámina negra, calibre 14 como se aprecia en la Figura 1.

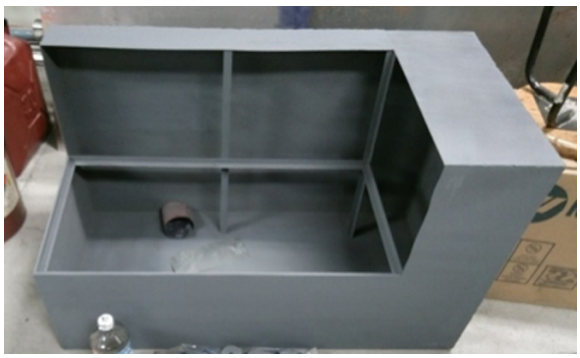


Figura 1. Caja metalica que forma el cuerpo del equipo.

Tina interior.- Construido con acero inoxidable calibre 18 tipo 304. La cual se muestra en la Figura 2.

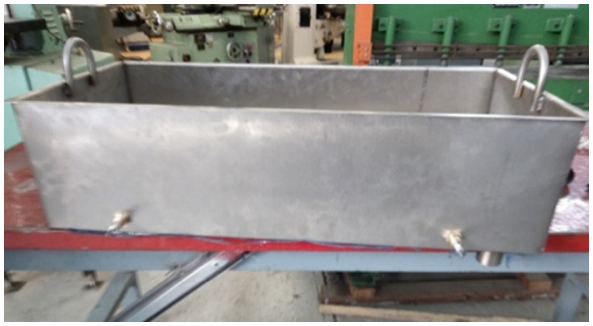


Figura 2. Tina para la contencion del aceite.

Soportes de probetas.- Construido mediante barra de acero inoxidable de 1/4" tipo 304 y solera de acero inoxidable tipo 304 de 1/8 x 1", la cual se ve en la Figura 3.



Figura 3. Soportes porta muestras.

Tapa superior con porta soportes.- Para la tapa superior se utilizó lámina negra de calibre 14 y para el porta soporte se utilizó una solera de acero inoxidable tipo 304 de 1/8 x 1", véase Figura 4.

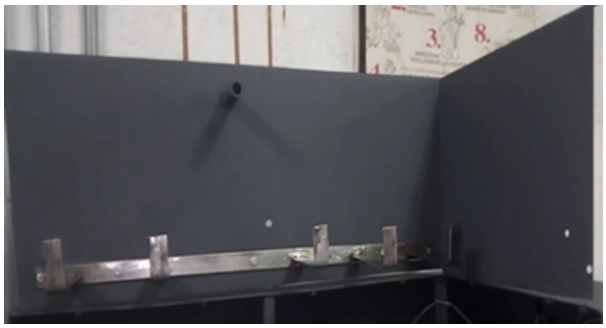


Figura 4. Tapa superior para colocacion de los soportes porta muestras.

Tapa inferior.- Construida con lámina negra de calibre 14 y perforaciones en donde se introducirán los soportes, vease Figura 5.

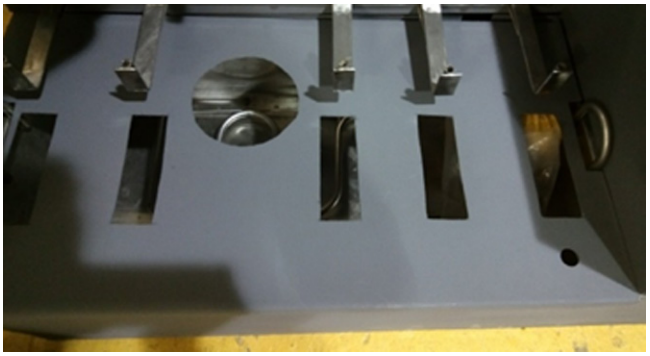


Figura 5. Tapa de seguridad cubre aceite para evitar accidentes por salpicaduras.

Pesas para realizar la carga.- Construidas con barra de acero de 2" y barrenos de 1/2", vease Figura 6.



Figura 6. Pesas de diferentes magnitudes para la aplicación de carga según el espesor de las probetas ensayadas.

Resistencia de inmersión.- Construida de acero inoxidable de 7/16" de diámetro, capaz de aguantar hasta 500 °C. (Véase Figura 7).



Figura 7. Resistencia para el calentamiento gradual del aceite.

Termopar tipo J.- para la deteccion de la temperatura en el aceite de calentamiento que balña as muestras durante la realizacion de la prueba, vease Figura 8.



Figura 8. Termopar para el control de temperatura.

Motor con aspa.- Construido mediante un motoreductor con una velocidad de 150 rpm, con flecha y aspas hechas de acero inoxidable y solera de 1/8 x 1".Vease Figura 9.



Figura 9. Motor para la circulacion de aceite en forma uniforme.

Micrómetro con soporte magnético.- Micrómetro con una tolerancia de .001mm,estos micrometros permiten medir la deflexion que sufrieron las probetas según lo establecido en la Norma ASTM D648.Vease Figura 10.



Figura 10. Micrometros para la medicion de la deformacion de las probetas.

Contador eléctrico.- El equipo adicionalmente requirio de un contactor electrico de platinos para la activacion de la resistencia electrica, y un pirometro el cual sirve como controlador para la temperatura del baño de aceite, vease Figura 11 A y B.

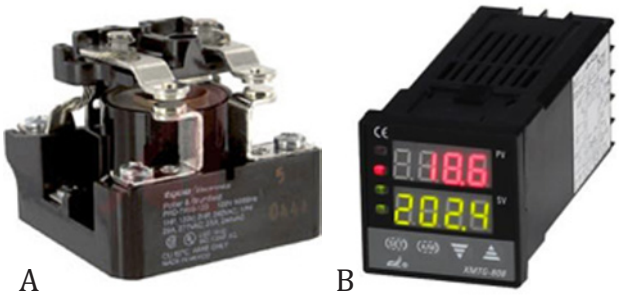


Figura 11. A a la izquierda contactor de platinos para la activacion de la resistencia de calentamiento, B a la derecha pirometro para el control de la temperatura.

Finalmente el equipo es expuesto con todos ssus componentes para la mejor apresiacion de sus partes como lo vemos en la Figura 12.



Figura 12. Equipo de HDT con todos sus componentes.

Conclusiones

Se logro construir el equipo de HDT de manera totalmente operativa y apegado a lo dispuesto en la norma ASTM D648 el cual funciona para evaluar 5 muestras de estos materiales las cuales pueden variar en su composición o espesores y así determinar la temperatura máxima de operación de dichos materiales compuestos, el equipo se encuentra en validación.

Con este equipo de uso medio se le podrá dar servicio a la investigación que se desarrolla en el departamento de materiales acerca de los polímeros y materiales reforzados con fibra de vidrio, así como a las industrias que se acercan a la Universidad para desarrollar en conjunto proyectos de investigación y desarrollo de nuevos materiales.

Agradecimientos

Agradecimiento a los colaboradores que ayudaron en la fabricación de este equipo de gran valor agregado para el laboratorio de materiales.

A los Alumnos de ingeniería Mecánica: Ayala Sánchez Daniel, Juárez Pérez Isaac y Santiago Rueda Luis Antonio.



Referencias

G. R., PALIN B. PH. (1967). Plastics for Engineers an Introductory Curse En. Head af the Chamistry Department, p.23–155

Heat Deflection Temperature (HDT) vs Glass Transition Temperature (Tg). (2017). Available from: https://www.researchgate.net/post/Hdt_vs_tg

Norma ASTM D648 “Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química Inorgánica

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QM565

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis y caracterización del 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona

Stepnova Anna F.[1], Kaziev Garry Z.[1], Holguín Quiñones Saúl[2]*, Xrustalev Víctor N.[3,4], Morales Sánchez Leticia Andrea[5], Arredondo Martínez Gabriela Verenice[2]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México
[3]Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú
[4]Instituto A.N. Nesmeyánov de Compuestos Elementoorgánicos, Moscú
[5]Instituto Politécnico Nacional, México

*Autor para correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:
26/mayo/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
heteropoliácido, azepan-2-ona, análisis estructural

Keywords
Heteropolyacid, azepan-2-one, structural analysis

RESUMEN

Fue sintetizado el heteropolicompuesto (HPC), 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona $(C_6H_{11}NO)_6H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (I). El HPC se caracterizó por: espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier, difracción de rayos X de cristal único y RMN. El compuesto I cristaliza en la estructura monoclínica, grupo espacial $P2_1/n$. Los parámetros de la celda elemental: a = 19.945(4) Å, b = 13.340(3) Å, c = 28.110(6) Å, β = 110.75 (3)°, $\rho_{cal.}$ = 2.232 g/cm^3, M = 2350.63, Z = 4, V=6994(3) Å^3. La presencia de una sola línea en el espectro de RMN ^{29}Si sugiere la existencia de una sola forma de heteropolianión en solución. En el espectro de RMN ^{1}H del compuesto I se observan las señales esperadas del fragmento orgánico.

ABSTRACT

The heteropoly compound (HPC), 6-azepan-2-one 12-molybdosilicate $(C_6H_{11}NO)_6H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (I) was synthesized. The HPC was characterized for: spectroscopy infrared with transformed of Fourier, diffraction of X-rays of the only crystal and RMN.Compound I crystallizes in the monoclinic structure, space group $P2_1/n$. The parameters of the elementary cell: a = 19.945(4) Å, b = 13.340(3) Å, c = 28.110(6) Å, β = 110.75 (3)°, $\rho_{cal.}$ = 2.232 g/cm^3, M = 2350.63, Z = 4, V=6994(3) Å^3. The presence of a single line in the ^{29}Si NMR spectrum suggests the existence of a single form of heteropolyanion in solution. In the NMR ^{1}H spectrum of the compound I the expected signal of the organic fragmented are observed.

Introducción

Los heteropolicompuestos son compuestos de coordinación formados por octaedros metal-Oxígeno en cuyo centro se ubica el heteroátomo. Los elementos que forman la carcasa polioxometálica son a menudo Molibdeno y Wolframio, y con menor frecuencia Vanadio, Niobio y Tántalo. Son diversos los heteroátomos que pueden fungir como tales: Ni, Co, Fe, Mn, P, Si, etc (Pop, 1990; Nikitina, 1962). Los HPC gozan de gran interés debido a sus propiedades físico-químicas y catalíticas (Dolbec, 2010a; Dolbec et al, 2010b; Dey, 2010; Silchenkova et al), y a su actividad biológica (Flutch, 2011a; Flutch et al, 2011a). La síntesis de nuevos compuestos, la identificación de sus características estructurales y propiedades físico-químicas peculiares permiten crear nuevos materiales a base de estos compuestos con propiedades predeterminadas, con amplias perspectivas de aplicación en diversos campos de la ciencia y la tecnología (Puchkarev et al, 1982; Sennikov, 2007).

De particular interés es la síntesis de nuevos HPC híbridos organo-inorgánicos, donde se complementan propiedades físicas y químicas de componentes orgánicos e inorgánicos. Materiales a base de tales híbridos se caracterizan por su gran estabilidad, química y resistencia térmica (Ivanova, 2017; Kaziev et al, 2014). El presente trabajo reporta la síntesis y estudio de propiedades físicas y químicas del HPC dodecamolibdosilicato de 6-azepan-2-ona $(C_6H_{11}NO)_6H_4$ $[SiMo_{12}O_{40}]$.

Metodología

La síntesis se llevó a cabo mediante técnica estándar para heteropolicompuestos azepan-2-ona/heteropolianión Keggin. Algunos de los autores del presente trabajo hemos reportado la síntesis de 12-molibdofosfato de 6-caprolactamo y 12-tungstofosfato de anilinio (Kaziev et al, 2016; Kaziev et al, 2005).

La síntesis del complejo I se efectuó mezclando solución acuosa acidulada de azepan-2-ona con ácido 12-molibdosilícico en relación molar 6:1. La solución resultante se dejó concentrar, evaporar y cristalizar en un desecador sobre pentóxido de fósforo. Al cabo de una semana se formaron cristales incoloros, filtrados de la solución madre, lavados con etanol absoluto y secados en un desecador sobre pentóxido de fósforo. El estudio de la estructura del compuesto I sintetizado se efectuó mediante difracción de rayos X de cristal único (XRD).

El compuesto cristaliza en la estructura monoclínica en el grupo espacial $P2_1/n$, número de fórmulas unitarias Z= 4. Los parámetros de la celda unidad y la intensidad de las reflexiones fue medida en la estación sincrotrónica BELOK del Centro Nacional de Investigaciones Instituto Kurchatov, empleando el detector bicoordinado Rayonix SX165 CCD (λ=0.9699Å, φ-escaneo con salto del 1.0°). El tratamiento de los datos experimentales se realizó utilizando el programa iMOSFLM que a su vez forma parte del grupo de programas CCP4 (Battye et al, 2011). El conteo de la absorción de rayos X se efectuó con el programa Scala (Evans, 2005). Los datos cristalográficos básicos se presentan en la tabla 1. La estructura se determinó por métodos directos y precisados por integración global de mínimos cuadrados en aproximación anisotrópica para los átomos que no son Hidrógeno. Los átomos de Hidrógeno de los grupos OH^- y NH de los fragmentos de azepan-2-ona fueron identificados objetivamente por transformadas de Fourier, mientras que la posición de los átomos de Hidrógeno en los átomos de Carbono se calculó geométricamente. Todos los átomos de Hidrógeno participaron en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo "piloto") y parámetros de desplazamiento isotrópico (Uiso (H) = $1.5U_{equiv}$ (O), $1.2U_{equiv}$ (N) y $1.2U_{equiv}$ (C)). Todos los cálculos se realizaron utilizando el conjunto de programas SHELXTL (Sheldrick, 2015). Los datos completos de XRD fueron depositados en la base de datos estructurales de Cambridge, con el número CCDC - 1529844.

Tabla 1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos X de cristal único del compuesto I.

Bruto – fórmula	**$C_{27}H_{55.5}Mo_{12}N_{4.5}O_{45.5}Si$**
T, K	100
Masa molecular, g/mol	2350.63
Estructura	Monoclínica
Grupo espacial	$P2_1/n$
a, [Å]	19.945(4)
b, [Å]	13.340(3)
c, [Å]	28.110(6)
α, [°]	90
β, [°]	110.75(3)
γ, [°]	90
V, [Å^3]	6994(3)
$D_{cal.}$, g/cm^3	2.232
Z	4
F(000)	4524
μ, [mm^{-1}] MoKα	5.031

Tabla 1. Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos X de cristal único del compuesto I. **(**Continuación)

Tamaño del cristal, [mm^3]	0.12 x 0.10 x 0.10
Rango θ de colección de datos, [°]	3.481 - 38.173
Intervalo de índices *h,k,l*	-24 ≤ h ≤ 24, -16 ≤ k ≤ 16, -34 ≤ l ≤ 34
Número de reflexiones totales	127195
Reflexiones independientes, c $I > 2\sigma$	14749 [$R_{(int)}$ = 0.0810]
Reflexiones observadas c $I > 2s(I)$	12491
$R\ (F^2)$	1.048
R_1 / wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.1173/0.2575
R_1 / wR_2 [todos]	0.1319/0.2704
$\Delta\rho_{max.}$ / $\Delta\rho_{min.}$, e/Å^3	2.984 / -2.985
Extinción	0.00086(2)
T_{min}; T_{max}	0.505 / 0.565

La estructura del compuesto sintetizado, comprende el heteropolianión tipo Keggin $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ y catión externo incluyendo moléculas de azepan-2-ona (Figura 1). La estructura de este tipo de polianión ha sido estudiada y descrita detalladamente en (Kaziev et al, 2016; Sergienko and Porai-Koshitz, 1985; Keggin, 2002).

La esfera catiónica se compone de seis moléculas protonadas de azepan-2-ona que participan en interacciones intermoleculares complejas con el polianión y entre sí (Figura 1). En dos moléculas de azepan-2-ona situadas en las posiciones (1) y (2), hay rompimiento de los anillos aromáticos y formación de un dicatión dímero y formación de fuertes enlaces de Hidrógeno NH ... O (Tabla 2). El enlace entre los fragmentos de azepan-2-ona, y el dímero con el heteropolianión se lleva a cabo mediante la formación de fuertes enlaces de Hidrógeno O-H ... O (Tabla 3). La molécula de azepan-2-ona observada en la posición (3) tiene carga positiva debido a la protonación del átomo de Oxígeno (O_{42}). Otra molécula de azepan-2-ona presenta influencia en dos posiciones (4) y (5) con ocupaciones iguales de 0,5: 0,5. El fragmento neutro de azepan-2-ona (posición 6) tiene una población de posiciones parciales (50%).

Tabla 2. Parámetros geométricos de los enlaces Hidrógeno en la estructura del compuesto $C_{27}H_{55.5}Mo_{12}N_{4.5}O_{45.5}Si$ (Å, grad.)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	Ð(DHA)
N(1)-H(1)...N(6)#1	0.90	2.55	3.403(6)	158.9
O(42)-H(42)...O(41)#2	0.92	1.66	2.536(4)	157.9
N(2)-H(2)...N(5)	0.90	2.05	2.886(8)	154.7
O(43)-H(43)...O(1)#3	0.91	2.17	3.061(9)	167.2
N(3)-H(3)...O(5)#3	0.90	2.43	3.297(9)	162.5
N(3)-H(3)...O(11)#3	0.90	2.52	3.095(9)	122.5
O(43')-H(43A)...O(22)	0.91	2.01	2.933(10)	178.5
O(43')-H(43B)...O(10)#4	0.91	1.84	2.754(10)	178.5
O(44)-H(44)...O(21)	0.91	2.09	2.947(9)	156.6
N(4)-H(4)...O(14)	0.90	2.33	3.215(9)	169.8
N(4)-H(4)...O(20)	0.90	2.41	2.996(9)	123.0
O(44')-H(44A)...O(7)#3	0.91	1.93	2.841(10)	175.5
O(44')-H(44B)...O(8)#5	0.91	2.04	2.942(10)	177.3
O(45)-H(45)...O(2)#6	0.92	2.24	2.962(9)	135.2
O(45)-H(45)...O(7)#6	0.92	2.38	3.087(9)	133.9
O(45)-H(45)...O(13)#6	0.92	2.44	3.171(9)	136.7
N(5)-H(5)...O(46)	0.90	2.05	2.750(6)	133.6
O(46)-H(46)...O(16)	0.92	2.60	3.070(9)	112.0
O(46)-H(46)...O(17)	0.92	2.44	3.171(9)	135.8
O(46)-H(46)...O(22)	0.92	2.05	2.910(9)	154.2
N(6)-H(6)...O(45)	0.90	2.33	3.083(7)	140.7

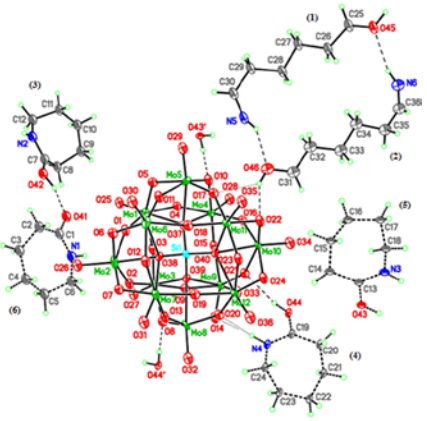


Figura 1. Estructura del compuesto I.

Para determinar la influencia del átomo central y las evaluaciones cuantitativas de los enlaces metal-Oxígeno en el heteropolianión del compuesto I, se utilizaron los datos de difracción de rayos X obtenidos por nosotros. Cálculos comparativos de las constantes de fuerza de enlaces metal-Oxígeno con heteropolianiones que contienen Silicio y Fósforo, se llevaron a cabo utilizando

las ecuaciones $R_{(Mo-O)} = 1.26*1/\sqrt{f} + 1.23$ (Å) y $R_{(W-O)} = 1.44*1/\sqrt{f} + 1.22$ (Å) descritos en (Kazanskii, 1987; Cotton and Wing, 1965).

Los estudios han demostrado que con la disminución de la acción polarizante del heteroátomo en la transición de Fósforo (n^{5+}/r = 12.95mdin/Å) al Silicio (n^{+4}/r = 10.25mdin/Å) disminuyen las constantes de fuerza (f) (Tabla 3) y aumenta la distancia interatómica (d) de los enlaces O-Si del tetraedro central. De conformidad con el principio de influencia trans las constantes de fuerza de los enalces Mo-O en el fragmento Si-*O*-Mo disminuyen, y aumentan las longitudes de enlace, respectivamente. El carácter de los enlaces M-*O*-M no cambia. Sólo se detecta un ligero aumento en los ángulos de estos enlaces en los heteropolianiones de Silicio. Debe hacerse hincapié en que las constantes de fuerza del $M=O_t$ caen naturalmente con el aumento en el tamaño del tetraedro interno y las distancias E-*O*.

Patrones similares se pueden identificar en otros compuestos, lo que confirma plenamente el efecto cis – trans, descrito por (Atovmyan y Poray – Koshits, 1985) para oxocompuestos de Molibdeno y Tungsteno.

La influencia del átomo central y de los átomos que integran la estructura heteropolianionica, sobre el carácter de los enlaces metal-Oxígeno en HPC debe apreciarse sin duda en los espectros IR de los compuestos sintetizados. El espectro de IR del compuesto I fue registrado en el intervalo de números de onda 200-4000 cm^{-1} en el espectrómetro Fourier Nicolet 380 en luz reflejada. El espectro se procesó con el software OMNIC y se comparó con el espectro IR de azepan-2-ona pura.

Para moléculas complejas, como es el caso de HPC, es a menudo difícil efectuar un análisis completo de las vibraciones normales, por lo que la asignación de las bandas se realiza bajo el supuesto de vibraciones de grupo, como se hace en la mayoría de estudios de espectros vibracionales de compuestos complejos (Kaziev et al, 2005; Scheldrick, 2015).

De acuerdo con el análisis de DRX, en el heteropolianión $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ se registran 12 enlaces múltiples Mo = O_t, 12 enlaces casi lineales Mo-Mo-O y 12 enlaces angulares Mo-O-Mo, 4 enlaces Si-*O*-Mo, donde los átomos de Oxígeno se enlazan cada uno con tres átomos de Mo y el heteroátomo central de Silicio.

Comparando los espectros IR de la sal compleja de I, con compuestos similares previamente estudiados y considerando los grupos de átomos correspondientes, es posible efectuar la asignación de bandas de absorción.

Las bandas 767 cm^{-1}, 950 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones de los enlaces terminales Mo = O_t. Así pues, la banda intensa a 1020 cm^{-1}, debe atribuirse a pulsaciones de los enalces Mo = O_t.

Las bandas a 963 cm^{-1}, 700 cm^{-1}, 592 cm^{-1}, 250 cm^{-1} se asocian a vibraciones simétricas y antisimétricas de enlaces pseudolineales Mo-O-Mo más cortos. Las bandas a los 906 cm^{-1}, 600 cm^{-1}, 517 cm^{-1}, 420 cm^{-1} se adjudican a enlaces angulares metal-oxígeno más largos, respectivamente.

Cabe señalar que, en todos los casos, la intensidad de las bandas antisimétricas de las vibraciones 963 cm^{-1}, 592 cm^{-1}, son menores que las intensidades de bandas 906 cm^{-1}, 517 cm^{-1}, referentes a enlaces metal-Oxígeno angulares más largos, aunque el número de enlaces que causan estas fluctuaciones son los mismos. Esto podría indicar un carácter más iónico de una unión angular metal-Oxígeno. Las bandas a 370 cm^{-1} y 400 cm^{-1} responden a vibraciones simétricas y antisimétricas de los grupos Mo-O unidos al átomo central.

Las bandas observadas a 800 cm^{-1} y 825 cm^{-1} se pueden atribuir a vibraciones Si-O y del tetraedro interno SiO_4 en su conjunto. Evidentemente, las bandas en la región 686cm^{-1}, 578 cm^{-1}, responden a vibraciones deformativas de la carcasa del heteropolianión. Conclusiones similares se reportan en (Kaziev et al, 2014; Kaziev et al, 2016).

Las frecuencias de las vibraciones de polianión y de los fragmentos de azepan-2-ona se presentan en la Tabla. 4.

Los espectros de RMN de ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si del compuesto I se registraron en D-DMSO en un espectrómetro JEOL JNM-ECX400 con una frecuencia de operación de 400 MHz.

Cabe señalar que el heteroátomo de ^{29}Si siempre se manifiesta con un singulete $\delta_p \sim$ 73-85 ppm independientemente de la naturaleza y el tipo del catión externo. La presencia de una sola línea en el espectro de RMN ^{29}Si sugiere la existencia de una sola forma de HPA en solución.

En el heteropolianión $[SiO_4Mo_{12}O_{36}]^{-4}$ cada átomo de Oxígeno del tetraedro central SiO_4 está unido a tres átomos de Mo (Fig. 1), protegiendo a manera de pantalla al átomo central Silicio, lo que conlleva al desplazamiento de las líneas de RMN ^{29}Si hacia valores relativamente grandes (en comparación con el ión silicato del ácido silícico) igual a 74.6 ppm. Cambios similares se observan en espectros isoestructurales de RMN de ^{31}P (Kaziev et al, 2016).

Tabla 3. Tipos de enlaces Molibdeno-Oxígeno y constantes de fuerza (f) calculados para el compuesto I.

Tipo de enlace en $[SiMo_{12}O_{40}]^{-4}$	No. de enlaces	Longitud media, (Å)	f, (mdin/Å)	Tipo de enlaces en $[PMo_{12}O_{40}]^{-3}$	No. de enlaces	f, (mdin/Å)
Mo = $O_к$	12	1.682	7.77	Mo = $O_к$	12	8.87
Mo-O-Mo *(cortos)*	24	1.839	4.28	Mo-O-Mo *(cortos)*	24	4.34
Mo-O-Mo*(largos)*	24	2.017	2.56	Mo-O-Mo*(largos)*	24	3.02
*(*Si*)* – O ––Mo	12	2.352	1.26	*(*P*)*- O ––Mo	12	1.08
Si –– O –*(Mo)*	4	1.639	5.54	P –– O -*(Mo)*	4	6.39

Tabla 4. Asignación de bandas del espectro IR compuesto I.

Asignación de bandas	ν (cm^{-1})	Asignación de bandas	ν (cm^{-1})
Terminales cis- Mo=O	767, 950, 1050.	OH-	3650
Mo–O–Mo (angulares)	906, 600, 517, 420.	-NH-	3289, 3196, 3066
Mo–O–Mo (lineales)	700, 963, 592, 250	-(CH_2)n-	2919, 2853, 1358.
(Si) – O ––Mo	400, 370	-(C=O)-	1650
Si –– O – (Mo)	800, 825	-(C-N-H-C)-	1192, 1247
Carcasa del heteropolianión	686, 578		

En el espectro RMN ^{1}H del compuesto I se observan las señales esperadas del fragmento orgánico (Tabla 6). La estructura general de catión orgánico en el proceso de interacción con el heteropoliácido se conserva totalmente.

Tabla 5. Desplazamientos químicos de RMN^{1}H (ppm), en DMSO del compuesto $(C_6H_{11}NO)_6N_4$ $[SiMo_{12}O_{40}]$.

	^{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	--	7.71
$N(1)H_2$	--	10.28
O-H…O		11.50

En el espectro de RMN^{1}H del compuesto $(C_6H_{11}NO)_6N_4[SiMo_{12}O_{40}]$ existen ciertas peculiaridades. Así pues, a la par con la señal N-H (δ = 7,71 ppm) de azepan-2-ona libre, se observa un desplazamiento químico δ = 10.28 ppm y 11.50 ppm. Estas señales ocurren debido a la protonación del átomo de nitrógeno y del átomo de oxígeno del polianión para formar enlace de Hidrógeno. Esto se confirma por el hecho de que las señales se ensanchan con el aumento de temperatura, lo que indica la presencia de efectos de intercambio.

El espectro de RMN de ^{13}C también muestra un leve desplazamiento hacia campo débil de la señal de referencia del átomo de carbono de ^{13}C (I), aproximadamente 3 ppm en comparación con la de azepan-2-ona inicial, que obviamente participa en la formación de puentes de Hidrógeno de dos fragmentos de azepan-2-ona.

Conclusiones

Fue sintetizado por vez primera el heteropolicompuesto (HPC), 12-molibdosilicato de 6-azepan-2-ona $(C_6H_{11}NO)_6H_4$ $[SiMo_{12}O_{40}]$ (I). Se llevaron a cabo análisis químico de rayos X, RMN y espectroscopía IR. El compuesto I cristaliza en la estructura monoclínica, grupo espacial $P2_1/n$. Los parámetros de la celda elemental: a = 19.945(4) Å, b = 13.340(3) Å, c = 28.110(6) Å, β = 110.75 (3)°, $\rho_{cal.}$ = 2.232 g/cm^3, M = 2350.63, Z = 4, V = 6994(3) $Å^3$. La presencia de una sola línea en el espectro de RMN ^{29}Si sugiere la existencia de una sola forma de heteropolianión en solución. En el espectro RMN^{1}H del compuesto I se observan las señales esperadas del fragmento orgánico. Esta aportación a la

ciencia básica puede permitir diseñar materiales con propiedades predeterminadas, particularmente en catálisis.

Referencias

Battye T.G.G., Kontogiannis L.K., Johnson O.J., Powell H.R., Leslie A.G.W. (2011). *Acta Cryst*., D67, 271-281.

Cotton F.A., Wing R.M. (1965). "Properties of metal-to-oxygen multiple bonds, especially molybden-to-oxygen bonds. *Inorgan. Chem*. V.4, 865-873.

Dey K. C., Sharma V. (2010). Study of the heteropoly metal oxide complexes: principle of their synthesis, structure and applications. International *J. of ChemTech Research*., Vol. 2, No.1, 368-375.

Dolbecq A., (2010). Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications/A. Dolbecq, E. Dumas, C.R. Mayer, P. Mialane//*Chem. Rev*. Vol. 110, 6009–6048. DOI: 10.1002/chin.201052225.

Evans P. R. (2005). Scaling and assessment of data cuality, *Acta Cryst*., D62, 72-82.

Flutsch A. (2011). HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates/Andreas Flutsch, Thilo Schroeder, Markus G. Grutter, Greta R. Patzke// *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, №21, 1162–1166, https://doi.org/10.5167/uzh-48190.

Ivanova S. (2014). Hybrid organic-inorganic materials based on polyoxometalates and ionic liquids and their application in catalysis/S.Ivanova// ISRN *Chemical Engineering*, № 13. http://dx.doi.org/10.1155/2014/963792.

Kazanskii L. P. (1987), Heteropolicomplejos. Estructura molecular, electrónica y protónica. //Tesis doctoral pag. 352.

Kaziev G. Z., Kirichenko O. A., Stash A. I., Quiñones O.S., Soloveva E. A., Chen Y. S., (2014), Study of Acid Pyridine-3-carboxilic Acid Dodecatungstenphosphate of the Composition $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}].2H_2O$. *Journal of Structural Chemistry,* Vol. 55, No.4, pp.674-681. ISSN 0022-4766(print version), 1573-8779(online version).

Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Dorovatovskii P. V., Quiñones S. H., Zubavuchus Ya. V., Khrustalev V. N., and Vasyanina L. K. (2016). Synthesis and Study of (Hexacaprolactam) trionium Dodecamolybdophosphate $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$. *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 86, No. 7, 1641-1646. ISSN 1070-3632. DOI: 10.1134/S1070363216070185.

Kaziev G.Z., Dutov A.A., Quiñones S.H., Koroteev A.M., Belskii V.K., Stash A.I., Kuznetzova N.V. (2005). X-Ray diffraction Study of Acid Anilinium Dodecatungstenphosfate, Russian *Journal of Coordination Chemistry*, V31, No.4, 253 – 259, ISSN 1070-3284.

Keggin J. F. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. Proc. R. Soc. Lond. A.-2002 -144. pp75-100. DOI: 10.1098/rspa.2002.0035.

Nikitina E. A. (1962). Heteropolicompuestos. Nikitin E.A., M.: Goskhimizdat, 422s.

Pop M. T. (1990). Heteropoli e Isopolioxometalatos. M.T. Pop. Novosibirsk: Ciencias, Sección Siberia, 223s.

Porai-Koshitz M. A., Atovmyan L. O. (1985). Estructura de isopoli y heteropolicompuestos. Itogi Nauki y tekhniki. Ser. Crystal. khim. T.19. VINITI. M. s.3-75.

Pushkarev V. V., Nikiforov A. F. (1982), Sorción de radionúclidos con sales de heteropoliácidos. V.V. Pushkarev, A.F. Nikiforov. M. Energoatomizdat, p. 112.

Sennikov M. Yu. (2007). Propiedades fisico-químicas de polímero-sal por reacción de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y sales oxigenadas de Mo, W y V. Tesis doctoral Ciencias Químicas: 02.00.04 / Sennikov Mikhail, Ekaterinburg, 23p.

Sergienko V. S., Porai-Koshitz M. A. (1985). Aspecto cristalino en la estructura de Isopoli y heteropolicompuestos. Itogi nauki y texhniki. Ser. kristallokhimiya. T.19. VINITI. M., p.79.

Sheldrick G. M. Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Cryst. 2015. V., C71. Pp. 3-8.

Silchenkova O. N., Matyshak V. A., Tretyakov V. F. (2014). Reactividad de complejos superficiales en condiciones de reducción catalítica selectiva de NOx en heteropolicompuestos soportados, *Cinética y Catálisis*, Vol. 55, No.1, pp. 107-114. DOI: 10.7868/S0453881114010146.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Métodos de deposición de nanopartículas de oro en óxido de circonio monoclínico nanoestructurado en medio básico

Soriano Santiago Miriam, Campero Celis Antonio, Viniegra Ramírez Margarita, Serratos Álvarez Iris Natzielly, González García Federico, Soto Estrada Ana María*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Leyes de Reforma 1ra. Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. C. P. 09310, México.

*Autor para correspondencia: amse@xanum.uam.mx

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
31/agosto/2017

Palabras clave
Hidrólisis, medio básico, sales de circonio

Keywords
Hydrolysis, basic medium, zirconium salts

RESUMEN

En este trabajo se presentan estudios de dos métodos de deposición de nanopartículas de oro (NPsAu) en nanopartículas de óxido de circonio (ZrO_2) nanoestructurado. Uno de los métodos consiste en preparar nanopartículas de *m*-ZrO_2 nanoestructurado con las de oro *in situ* en medio básico. El otro, consiste en preparar *m*-ZrO_2 nanoestructurado en medio básico, y obtener la solución coloidal de Au. En ambas síntesis se obtuvo *m*-ZrO_2 nanoestructurado con tamaño de partícula 14.7 (2) nm y 11.4 (1) nm, respectivamente. En los dos métodos, el tamaño de las NPsAu está en el intervalo de 2-5 nm. Es de interés obtener NPsAu en *m*-ZrO_2 nanoestructurado, que sean estables y que su distribución sea homogénea, para posteriormente, usar estos materiales en catálisis, como en la oxidación de CO a CO_2. Los resultados mostraron que el primer método es mejor porque las NPsAu soportadas son más estables después de varios días en condiciones ambientales.

ABSTRACT

In this work we performed studies of two methods of deposition of gold nanoparticles (AuNPs) on nanostructured zirconium oxide (ZrO_2). One of the methods consists of preparing *m*-ZrO_2 nanoparticles with gold *in situ* in basic medium. The other method consists of preparing *m*-ZrO_2 nanostructured in basic medium and then, it mix with colloidal solution of Au. In both methods the particle sizes obtained for m-ZrO_2were 14.7(2) nm and 11.4(1) nm, respectively. The size of the AuNPs is in the range of 2-5 nm. It is of interest to obtain AuNPs in nanostructured *m*-ZrO_2, that are stable and with a homogeneous distribution in order to apply these materials in catalysis, as in the oxidation of CO to CO_2. The results showed that the first method is better since the supported AuNPs are more stable after several days under ambient conditions.

Introducción

En los últimos años, la comunidad científica ha dirigido notables esfuerzos a la investigación y aplicación de materiales y máquinas nanoestructuradas, debido a que presentan interesantes propiedades físicas y químicas. Es de provecho científico y tecnológico preparar nanoestructuras, ya que las propiedades de los materiales se intensifican o bien pueden adquirir propiedades que no presentan cuando tienen tamaño de partícula grande; por ejemplo, el oro no es activo químicamente cuando tiene tamaño de partícula voluminoso (µm), pero cuando su tamaño de partícula es del orden de nanómetros, se hace activo químicamente y selectivo como centro activo en catálisis heterogénea (Haruta, 2002).

El estudio de las soluciones de nanopartículas de metales (oro, plata, cobre, platino, etc.) son de gran interés desde hace varias décadas, por las diversas propiedades que presentan: ópticas, eléctricas, mecánicas, magnéticas y catalíticas (Zhang et al., 2012).

Entre las de mayor interés están las nanopartículas de oro, que exhiben diferente tamaño y morfología. Las soluciones acuosas de las nanopartículas esféricas de oro, presentan un intervalo de colores dependiendo de su tamaño, esto es, café, anaranjado, rojo y púrpura y generalmente, muestran una banda de absorción entre 500 a 550 nm (Jain et al., 2006; Eustis y El-Sayed, 2006; Link y El-Sayed, 1999).

Por otra parte, el óxido de circonio (ZrO_2) es uno de los soportes más usados en los catalizadores heterogéneos de nanopartículas de oro. Una de sus características importantes es que, en condiciones ambientales, ZrO_2 puro existe en tres formas polimorfas bien conocidas, la monoclínica (*m*), la tetragonal (*t*) y la cúbica (*c*). La fase *monoclínica* de ZrO_2 es la estructura de equilibrio a bajas temperaturas y se transforma a *t*-ZrO_2 o a *c*-ZrO_2 a las temperaturas de 1973 y 2643 K respectivamente (Minh, 1993; Yoshimura, 1988).

Las fases de ZrO_2 presentan estabilidad térmica única, resistencia química, características mecánicas adecuadas a la resistencia física y conductividad iónica. Las propiedades de ZrO_2 que dependen del tamaño de la partícula, tienen aplicaciones tecnológicas potenciales. Las nanopartículas de óxido de circonio con un alto índice de refracción se usan como recubrimientos anticorrosivos, anti-reflejantes, en revestimientos a prueba de ralladuras, en recubrimientos aisladores resistentes al uso, en recubrimientos para barreras térmicas (Dai et al., 1999; Li et al., 2009), tanto en metales y aleaciones metálicas, debido a su baja conductividad térmica y su relativo alto coeficiente de expansión térmico (Chraska et al., 2000; Raghavan et al., 2004).

Desde que Haruta (Haruta, 2002), observó la actividad catalítica de las nanopartículas de oro, en 1983-1984, éstas han adquirido gran interés tecnológico por sus propiedades físicas, químicas, biológicas, médicas, magnéticas, ópticas y catalíticas, las cuales están relacionadas con su tamaño y morfología. Dentro de la actividad catalítica, la característica más importante de las nanopartículas de oro es que presentan actividad a temperaturas menores de 100 °C.

Las nanopartículas de oro se han usado ampliamente en catálisis heterogénea y fotocatálisis como centros activos, porque poseen una relación grande superficie/volumen. En los catalizadores de nanopartículas de oro, los soportes más usados son óxidos metálicos como ZrO_2, TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4 y NiO. Estos catalizadores se han empleado en diferentes procesos como son oxidación de CO, combustión de hidrocarburo, oxidación selectiva de hidrocarburos en presencia de O_2 y H_2, epoxidación, etc.

Es común que, en la preparación de los catalizadores de nanopartículas de oro, se utilice como soporte ZrO_2 nanoestructurado (Sigma-Aldrich), cuyo intervalo de tamaño de partícula es amplio, es decir, sólo se especifica que el tamaño de partícula es menor a 100 nm. Respecto, a las nanopartículas de oro, el método de preparación es convencional. Éstas se obtienen a partir de soluciones acuosas del ácido tetracloroaúrico, $H[AuCl_4]$, de concentración conveniente y para depositar las NPsAu en el soporte, se impregna ZrO_2 comercial con Au^{3+} y se procede a eliminar el solvente, secar el material, reducir con hidrógeno (H_2) para que el Au^{3+} se convierta en $Au_{(s)}$ y de esta manera, se obtiene el catalizador de Au/ZrO_2. En otros casos han realizado el mismo procedimiento, pero incluyendo un reductor en la solución de oro(III) (Brust et al., 1994; Turkevich et al., 1951).

La información publicada hasta el momento indica que existe mayor interés en aplicar estos materiales de NPsAu/ZrO_2 en catálisis, más que en realizar estudios más detallados para conocer los aspectos químicos de la formación de NPsAu, o estudiar el efecto de la estructura del soporte, o su tamaño de partícula, en la actividad del catalizador. En este trabajo de investigación, las NPsAu se prepararon usando las propiedades químicas de oro en medio básico. Se usó cloruro de oro, $AuCl_3$, que es menos costoso que el $H[AuCl_4]$, para obtener $Au(OH)_3$ y reducir el ion Au^{3+} a $Au_{(s)}$ en medio básico y no fue necesario usar ningún reductor porque el grupo hidróxido (OH^-) es el que reduce y estabiliza a las NPsAu. Así mismo, el ZrO_2 sintetizado en nuestro laboratorio tiene la característica

de tener un intervalo de tamaño de partícula más estrecho (11-15 nm). Se obtuvo ZrO_2 a partir del hidrólisis básica de la sal, nitrato de oxicirconio $ZrO(NO)_3$, en lugar de un alcóxido de circonio Zr^{4+}, los cuales son altamente costosos.

Metodología

A continuación, se describen los pasos que se siguieron en los dos métodos para obtener las NPsAu y ZrO_2 nanoestructurado.

Síntesis de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado por obtención directa

En esta síntesis el *m*-ZrO_2 nanoestructurado se preparó junto con las nanopartículas de oro, en un medio de reacción básico, usando hidróxido de amonio (NH_4OH) y a baja temperatura, para que también se formaran las nanopartículas de oro *in situ*. Los compuestos iniciales fueron oxicloruro de circonio ($ZrOCl_2$) y cloruro de oro(III) ($AuCl_3$). A partir de la sal de oro se preparó hidróxido de oro ($Au(OH)_3$), el cual se reduce a Au(s) en el medio de reacción. Las reacciones que ocurren son las siguientes:

$$AuCl_3 + 3OH^- \rightarrow Au(OH)_3 + 3Cl^-$$

$$4Au(OH)_3 \rightarrow 4Au_{(s)} + 3O_2 + 6H_2O$$

La hidrólisis básica de $ZrOCl_2$ produce el oxihidróxido de circonio ($ZrO(OH)_2$). La reacción que se lleva a cabo es:

$$ZrOCl_2 + 2H_2O \overset{NH_4OH}{\leftrightarrow} ZrO(OH)_2 + 2HCl$$

El producto obtenido NPsAu/$ZrO(OH)_2$, se lavó con agua desionizada hasta un pH=7 y se dejó reposando por 48 h en condiciones ambientales para que se formara el material, NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado.

$$NPsAu/ZrO(OH)_2 \rightarrow NPsAu/m\text{-}ZrO_2 + H_2O$$

La cantidad en mol de $AuCl_3$ respecto de ZrO_2 fue de 1%. El material preparado de esta manera se secó a presión reducida y se mantuvo a temperatura de 10 °C durante el proceso de secado.

El material NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado seco, se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía de Energías Dispersivas (EDS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y por Difracción de Rayos X (XRD).

Síntesis de *m*-ZrO_2 nanoestructurado y obtención de la solución de NPsAu para preparar el material NPsAu/*m*-ZrO_2

El *m*-ZrO_2 nanoestructurado, se preparó mediante una hidrólisis básica a baja temperatura (5-10 °C), a partir de $ZrO(NO_3)_2$ para obtener $ZrO(OH)_2$. La reacción que ocurre es:

$$ZrO(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow ZrO(OH)_2 + 2NO_3^- + 2H^+$$

El sólido blanco así obtenido, se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH=7. Después, el $ZrO(OH)_2$ se secó a 60 °C, bajo atmósfera de $N_{2(g)}$.

Se obtuvo el Análisis Térmico (TGA/DTA) del $ZrO(OH)_2$ seco, para determinar la temperatura a la cual se convierte en óxido de circonio.

El $ZrO(OH)_2$ se trató térmicamente a 500 °C por tres horas en aire, para obtener el *m*-ZrO_2 nanoestructurado.

$$ZrO(OH)_2 \overset{\Delta}{\rightarrow} m\text{-}ZrO_2 + H_2O$$

Para depositar las NPsAu en *m*-ZrO_2 nanoestructurado, se preparó la solución coloidal de oro, de la siguiente manera:

Partiendo de las soluciones acuosas de $AuCl_3$ y NaOH se obtiene la solución de $Au(OH)_3$.

$$AuCl_3 + 3OH^- \rightarrow Au(OH)_3 + 3Cl^-$$

A la solución de $Au(OH)_3$ se añadió solución de NH_4OH, hasta obtener una solución fuertemente básica incolora, la cual se agitó durante 2 horas.

Esta solución fuertemente básica incolora se dejó en reposo por 24 h a baja temperatura y después de este tiempo, se formó una solución anaranjada, indicando la presencia de NPsAu. La reacción que ocurre es la siguiente:

$$4Au(OH)_3 \rightarrow 4Au_{(s)} + 3O_2 + 6H_2O$$

Las NPSAu se depositaron en el *m*-ZrO_2 nanoestructurado, mezclando una cantidad en mol de *m*-ZrO_2 nanoestructurado puro, con una alícuota de la solución coloidal, para obtener una relación molar de 8% en mol de NPsAu respecto a los mol de *m*-ZrO_2 nanoestructurado. La mezcla se dejó agitando 20 horas a temperatura constante y posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida.

El *m*-ZrO_2 puro nanoestructurado y el material NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, obtenidos por los métodos mencionados anteriormente, se caracterizaron por Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR), Rayos X, usando el Método Rietveld, y Microscopía Electrónica de Transmisión.

Resultados y discusión

Estudios realizados para NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado por obtención directa

Microscopía Electrónica de Transmisión de NPsAu/m-ZrO_2 nanoestructurado

El análisis de TEM se realizó en un microscopio electrónico con un cañón de emisión de campo que cuenta con una resolución de 0.17 nm. Este microscopio es marca JEOL-JEM 2010 FEG.

La muestra de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado se preparó utilizando un mortero de ágata para pulverizarla, ésta se colocó en una jeringa para hacer vacío y formar un aerosol que se depositó por gravedad en rejillas de cobre recubiertas con Formvar. La rejilla se colocó en el porta-muestras del equipo y éste se operó en el modo de alta resolución.

En la Figura 1 se observa una imagen de alta resolución de una muestra cristalina que corresponde al material NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, el cual se preparó usando 1 % en mol de $AuCl_3$ para obtener las NPsAu en una matriz de ZrO_2, *in situ*. Esta imagen muestra una gran cantidad de espaciados interplanares que indican que el ZrO_2 es cristalino.

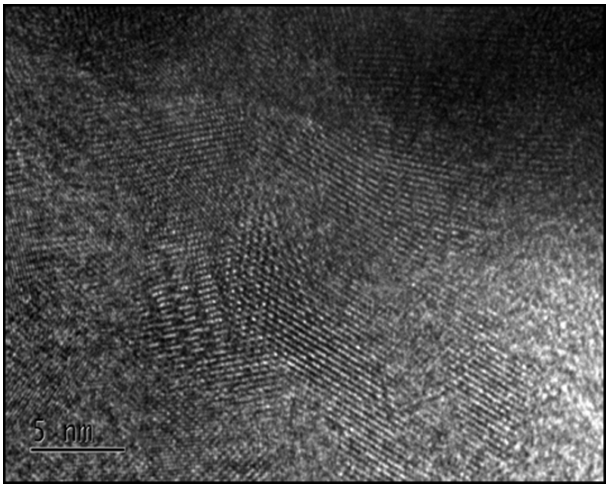


Figura 1. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, usando 1% en mol de $AuCl_3$ para obtener las NPsAu *in situ*.

Se debe mencionar que en esta muestra no se midió ningún espaciado que corresponda a oro. Por esta razón, se utilizó la técnica de Contraste Z, en la cual se observan las partículas de oro, Figura 2. El tamaño de partícula se midió utilizando el programa GATAN y dio como resultado un tamaño de partícula de 2.1 nm para Au.

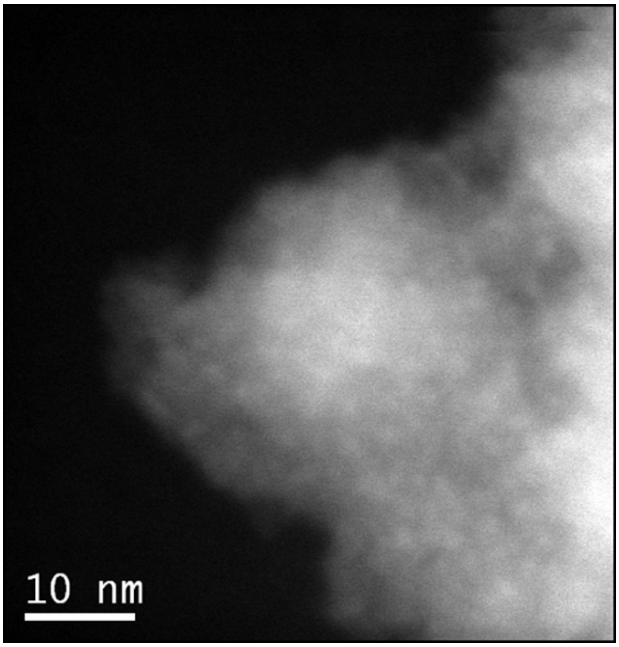
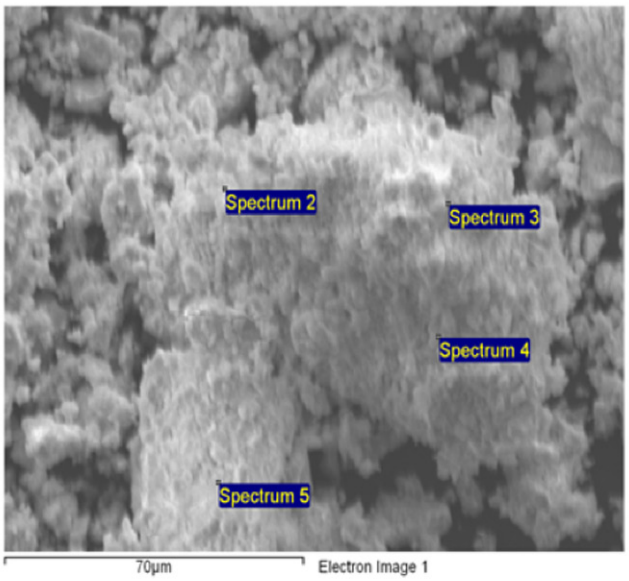


Figura 2. Contraste Z de la muestra NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado usando 1% en mol de $AuCl_3$ para obtener las NPsAu *in situ*. En esta imagen se observan las NPsAu del orden de 2.1 nm.

Espectroscopia de Energías Dispersivas en SEM de NPsAu/m-ZrO_2 nanoestructurado

Una muestra del mismo material se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido, usando un microscopio electrónico marca JEOL. La concentración en peso de cada elemento de la muestra NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, se calculó utilizando la técnica EDS. La muestra corresponde a la síntesis en la cual se usó 1% mol de $AuCl_3$ (16.55% en peso) respecto de ZrO_2. Los resultados de EDS se muestran en la Figura 3.

En la Figura 3, se observa que existen variaciones en las concentraciones de cada elemento, suponemos que esto se debe a que la muestra no es altamente homogénea, probablemente se debe a que en la preparación no hubo suficiente agitación.



Processing option: All elements analyzed (Normalized)

Spectrum	In stats.	N	O	Zr	Au	Total
Sum Spectrum	Yes	4.55	30.18	48.71	16.55	100.00
Spectrum 2	Yes	3.13	26.26	52.71	17.90	100.00
Spectrum 3	Yes	2.95	25.73	54.10	17.21	100.00
Spectrum 4	Yes	4.85	33.86	42.37	18.92	100.00
Spectrum 5	Yes	3.06	36.24	45.84	14.86	100.00
Mean		3.71	30.46	48.75	17.09	100.00
Std. deviation		0.91	4.61	4.83	1.53	
Max.		4.85	36.24	54.10	18.92	
Min.		2.95	25.73	42.37	14.86	

All results in weight%

Figura 3. Imagen de SEM en donde se tomó el EDS y la correspondiente concentración en peso de los elementos de la muestra NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, que corresponde a 1% en mol de $AuCl_3$ para obtener las NPsAu *in situ*.

En la Figura 4, se observa el mapeo de Rayos-X de electrones en SEM de la muestra NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, usando 1% mol de $AuCl_3$ para obtener las NPsAu *in situ*. En este estudio se aprecia la distribución de los elementos O, Zr y Au; los cuales corresponden a oxígeno Kα1, circonio Lα1, oro Lα1 y nitrógeno Kα1_2 (el cual aparece como una impureza).

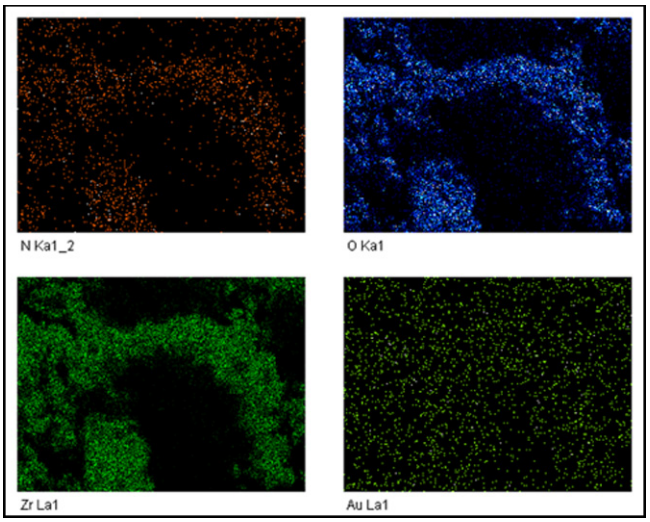


Figura 4. Mapeo de Rayos X de electrones correspondiente a la Figura 3. En estas imágenes se aprecia la distribución de los elementos que conforman la muestra NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado.

Rayos X de NPsAu/m-ZrO_2 nanoestructurado

El difractograma de Rayos X de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado preparado en medio básico con 1% mol de $AuCl_3$, para formar NPsAu *in situ*, se obtuvo utilizando un equipo de Difractometría de Rayos-X Bruker D8 Advance y se muestra en la Figura 5; en éste se observan algunos picos de difracción correspondientes a una celda cúbica centrada en las caras (FCC), que indican la presencia de las NPsAu depositadas en ZrO_2 nanoestructurado. Por este método de síntesis, se formaron dos fases cristalinas del óxido, la monoclínica (*m*-ZrO_2) y la tetragonal (*t*-ZrO_2) como lo indican los picos difractados en la Figura 5. La fase *tetragonal* de ZrO_2 que se formó, probablemente se debe a la presencia de las NPsAu durante la formación de ZrO_2 nanoestructurado. También, en la Figura 5 se observa la alta cristalinidad de las dos fases.

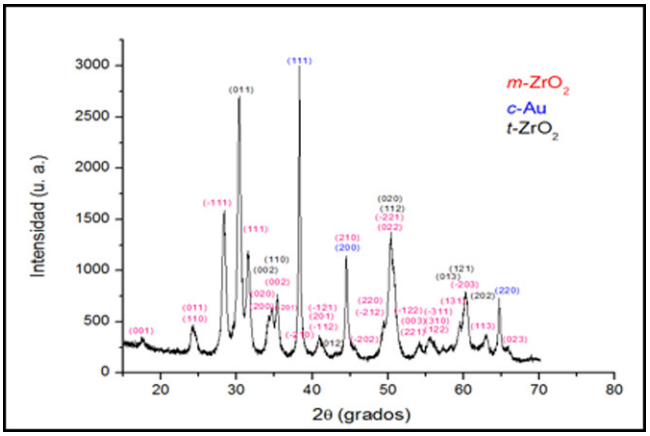


Figura 5. Difractograma de Rayos X de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado.

Estudios de *m*-ZrO_2 nanoestructurado y del material NPsAu/*m*-ZrO_2 preparado con la solución de NPsAu

Espectro de Infrarrojo de $ZrO(OH)_2$

El $ZrO(OH)_2$ se caracterizó por Espectrofotometría FTIR, usando un espectrofotómetro Spectrum GX, marca PerkinElmer. Su espectro se muestra en la Figura 6. En éste se observa una banda ancha entre 3500-3000 cm^{-1} que corresponde a la vibración *stretching* simétrica del enlace –OH de moléculas de agua adsorbidas físicamente. La anchura de esta banda indica que hay enlace de hidrógeno entre los grupos –OH de estas moléculas. La banda de anchura media en 1560 cm^{-1} corresponde a la vibración *bending* (δ_s) de los grupos hidróxido (–OH) enlazados a los átomos de circonio en la red del sólido (-Zr-O-H). La banda en 1346 cm^{-1} se atribuye a la vibración *bending* de los grupos –OH terminales de la red de $ZrO(OH)_2$. Las vibraciones *bending* de –Zr–O–Zr de la red del $ZrO(OH)_2$, ocurren en 396 cm^{-1} (Mondal y Ram, 2004).

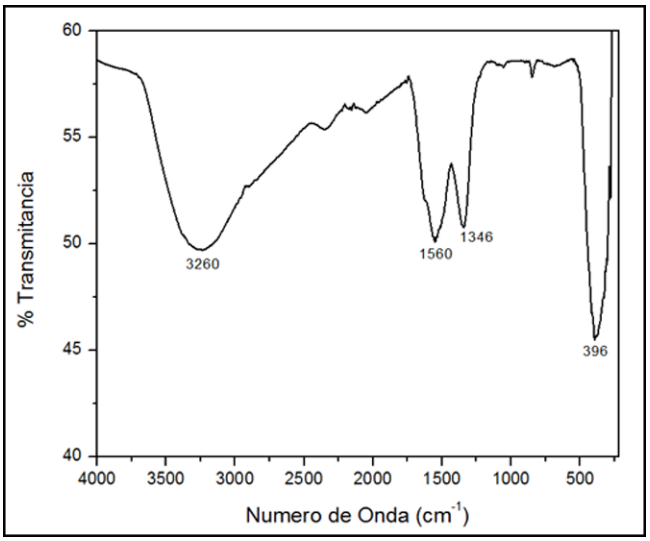


Figura 6. Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2$.

Análisis Térmico TGA/DTA del $ZrO(OH)_2$

Se obtuvo el Análisis Térmico TGA/DTA de $ZrO(OH)_2$, que se muestra en la Figura 7, utilizando un Analizador Térmico, Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico, TGA/DTA, TGA Diamond, marca PerkinElmer. En la gráfica de Análisis Termogravimétrico (TGA) del compuesto se observa pérdida continua de masa, cuando la muestra fue calentada a una velocidad constante de 20°C/min. La pérdida de masa se debe a la eliminación de moléculas de agua de hidratación y de moléculas de agua estructurales de $ZrO(OH)_2$.

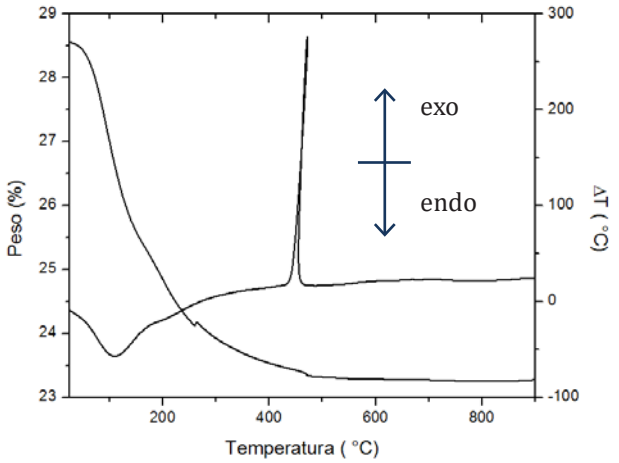


Figura 7. Análisis Térmico TGA/DTA de $ZrO(OH)_2$.

La señal endotérmica en 110 °C indica la pérdida de moléculas de agua de hidratación, la cual tiene contraparte en DTA (Análisis Térmico Diferencial), mostrando que éste es un proceso endotérmico. Arriba de 200 °C se pierden moléculas de agua de la estructura del $ZrO(OH)_2$, estas moléculas se forman a partir de los grupos hidróxidos unidos a los iones de Zr^{4+} de la estructura. Cerca de 500 °C se observa un pico exotérmico que indica la formación de la fase cristalina *monoclínica*.

De los resultados del Análisis Térmico del hidróxido $ZrO(OH)_2$, se consideró necesario hacer un tratamiento térmico a 500 °C a este hidróxido, por 3 horas en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 1°C/min, para obtener ZrO_2 con estructura cristalina *monoclínica*. Posteriormente, el *m*-ZrO_2 se analizó por Espectrofotometría FTIR y XRD.

Espectro Infrarrojo de m-ZrO_2 nanoestructurado

La Figura 8, corresponde al espectro Infrarrojo de *m*-ZrO_2 nanoestructurado obtenido a pH básico y tratado térmicamente a 500 °C por 3 horas. En este espectro se observa una banda correspondiente a la vibración *stretching* del grupo O-Zr-O en la región de 762 cm^{-1} y las tres bandas en 490, 403, 322 cm^{-1}, corresponden a las vibraciones *bending* del grupo O-Zr-O.

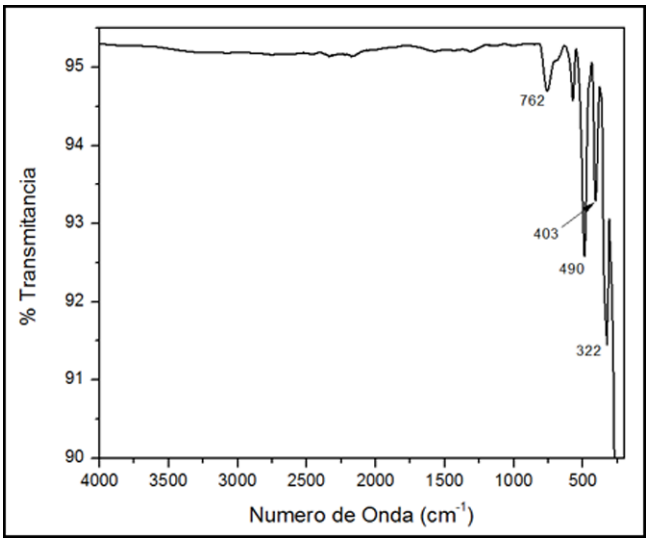


Figura 8. Espectro Infrarrojo de *m*-ZrO_2 nanoestructurado, obtenido por tratamiento térmico a 500 °C por 3 horas.

Imagen de la solución de las nanopartículas de oro

En la Figura 9, se muestra la solución acuosa de las NPsAu preparada en medio básico. En este método propuesto por nosotros, no se requiere usar un compuesto reductor para que el ion Au^{3+} se reduzca a $Au_{(s)}$, porque consideramos que los grupos hidróxido (OH^-) son los que reducen y estabilizan a las NPsAu.

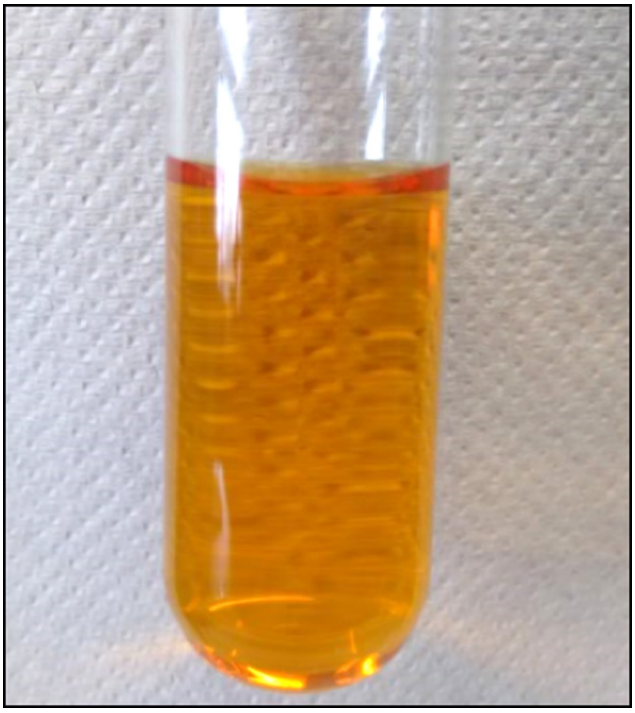


Figura 9. Solución acuosa de las NPsAu, preparada en medio básico.

Las soluciones acuosas de las NPsAu esféricas, generalmente muestran una banda de absorción relativa a su tamaño en la región de 500-550 nm. La solución de las NPsAu mostrada en la Figura 9, presenta un color anaranjado (Yeh et al., 2012) que indica que el tamaño de estas partículas es del orden de 2-5 nm (esto se confirmó por TEM). Así que, este método de preparación de NPsAu es un proceso sencillo y libre de especies orgánicas que podrían contaminar al soporte.

Análisis de Rayos-X de m-ZrO_2 nanoestructurado

Usando un equipo de Difractometría de Rayos-X Bruker D8 Advance, se obtuvo el difractograma de Rayos X de las nanopartículas de *m*-ZrO_2 puro, Figura 10. En éste se observan los picos de difracción correspondientes a una celda *monoclínica*.

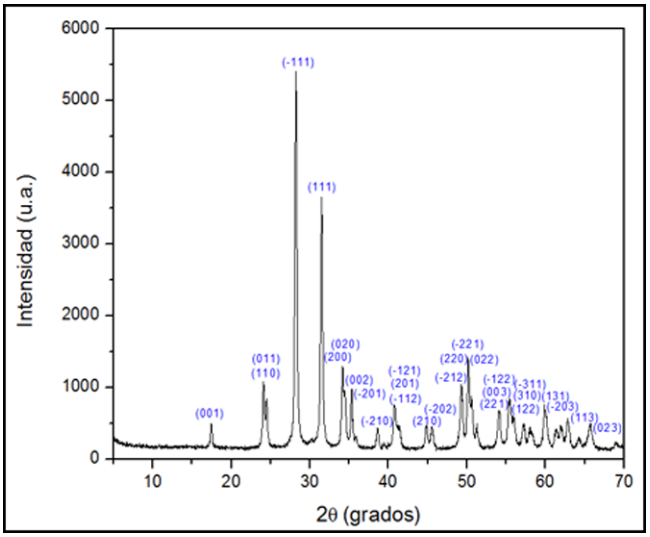


Figura 10. Difractograma de Rayos X de *m*-ZrO_2 nanoestructurado.

El refinamiento del difractograma y la determinación del tamaño de partícula de *m*-ZrO_2, se obtuvieron usando el Método Rietveld, el cual dio como resultado que el tamaño de la partícula es de 11.4(1) nm.

Microscopía Electrónica de Transmisión de NPsAu/m-ZrO_2 nanoestructurado

Una muestra del material NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado que contiene 8% en mol de NPsAu, se analizó por Microscopía Electrónica de Transmisión, usando un microscopio electrónico marca JEOL. El contraste Z de la muestra de 8% NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado se muestra en la Figura 11. Las NPsAu se observan más brillantes que *m*-ZrO_2.

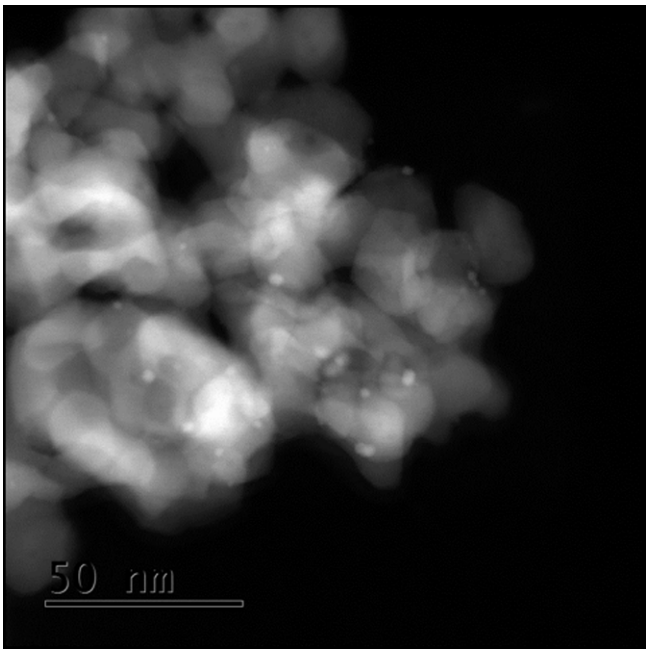


Figura 11. Contraste Z de la muestra de 8% NPsAu/*m*-ZrO_2.

En la Figura 12, se muestra una imagen, a mayor amplificación, de las NPsAu y se observa un tamaño de partícula en el intervalo 2-3.3 nm.

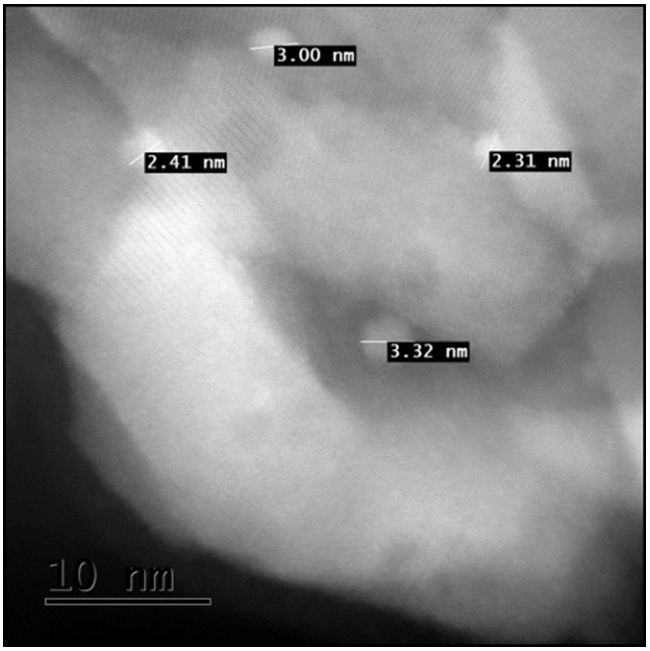


Figura 12. Imagen de la muestra de 8% NPsAu de tamaño del orden de 2-3.3 nm, soportadas en *m*-ZrO_2 nanoestructurado.

En la Figura 13 y 14, se presentan las imágenes de alta resolución de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado (8% en mol de NPsAu) que se observa altamente cristalina. Ambas imágenes muestran una gran cantidad de espaciados interplanares, que indican que el *m*-ZrO_2 es cristalino.

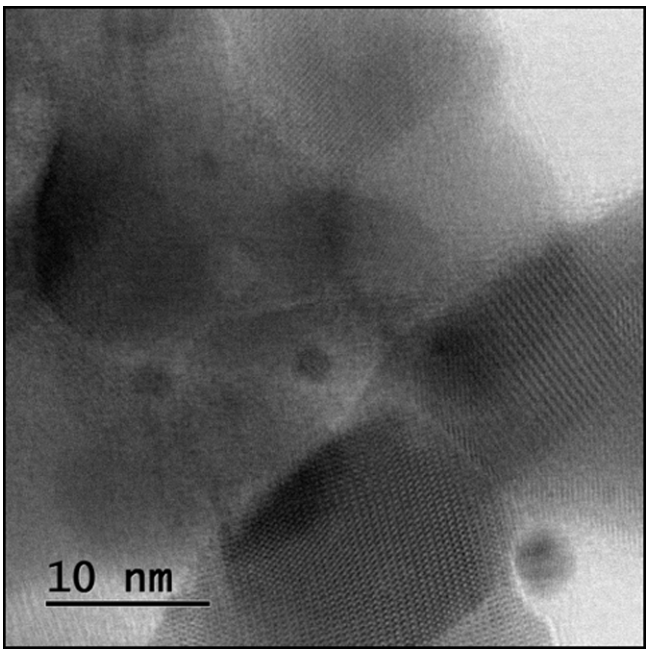


Figura 13. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado, mostrando planos cristalinos del soporte.

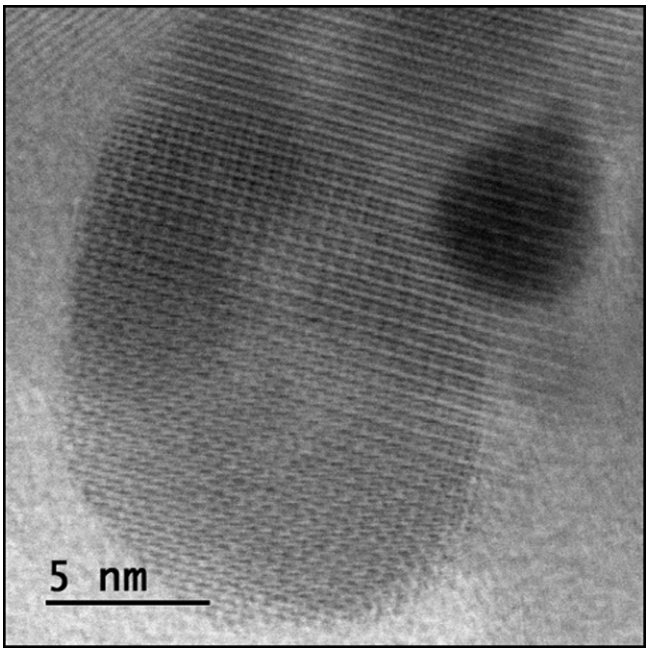


Figura 14. Imagen de TEM de alta resolución de la muestra de 8% de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado donde se observa una NPsAu del orden de 5 nm.

Conclusiones

Los resultados obtenidos confirman la deposición de NPsAu en *m*-ZrO_2 nanoestructurado usando los dos métodos mencionados anteriormente. En la síntesis de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado por obtención directa, observamos una distribución uniforme de NPsAu en el *m*-ZrO_2 nanoestructurado, el cual se obtiene cristalino en el medio básico, es decir, no se requirió tratamiento térmico. Además, las NPsAu se forman al mismo pH que el *m*-ZrO_2 nanoestructurado. Esto lo hace un método de interés porque en estas mismas condiciones de preparación se podrían obtener nanopartículas metálicas soportadas en otros óxidos cuyas formas polimorfas sean termodinámicamente más estables.

En el otro método, síntesis de *m*-ZrO_2 nanoestructurado y obtención de la solución de NPsAu para preparar el material NPsAu/*m*-ZrO_2, obtuvimos el *m*-ZrO_2 nanoestructurado por la hidrólisis del ion Zr^{4+} en medio básico, a partir de la sal $ZrO(NO_3)_2$, para que la reacción ocurriera a baja temperatura. Esto lo hace un método sencillo y económico para obtener *m*-ZrO_2 nanoestructurado.

Las NPsAu se prepararon por un método realmente sencillo y útil. Así, se puede depositar NPsAu en cualquier óxido metálico como, MgO, TiO_2 o Al_2O_3, y tener catalizadores de oro en óxidos más económicos y comerciales.

El método usado en este trabajo para obtener las NPsAu, sólo es similar al de M. Haruta, cuyo método esta patentado (Haruta, 2002), en que ambos usan medio básico. Sin embargo, nosotros partimos de $AuCl_3$ en lugar del compuesto altamente costoso $H[AuCl_4]$ para formar el hidróxido de oro, $Au(OH)_3$ y no el anión hidróxido, $Au(OH)_4^-$. Además, en nuestra preparación obtenemos las NPsAu en solución y en el procedimiento de M. Haruta, éstas se obtienen después de tratar térmicamente al soporte impregnado con iones Au^{3+}.

Para usar estos materiales como catalizadores en diferentes reacciones, las NPsAu se depositarán en porcentajes menores a los usados en este trabajo. La razón de usar estas cantidades de NPsAu es para observarlas en Rayos X, porque esta técnica no tiene resolución para tamaño de partícula del orden de nanómetros y además, por el bajo contenido de oro no se observan picos de difracción de intensidad considerable.

Respecto a la estabilidad de las NPsAu soportadas, es decir, que su tamaño no varíe por agregación y los átomos de Au no se oxiden, en el método: síntesis de NPsAu/*m*-ZrO_2 nanoestructurado por obtención directa, las NPsAu soportadas mostraron mayor estabilidad después de varios días (el sólido no cambió de color ni se observaron partículas voluminosas, TEM). Esta estabilidad probablemente se deba a que el *m*-ZrO_2 nanoestructurado se forma en presencia de las NPsAu y esto puede ocasionar que las NPsAu ocupen sitios intersticiales básicos en la red de *m*-ZrO_2 nanoestructurado, formados únicamente por grupos óxidos (O^{2-}) (Haruta, 2002). En el otro método, la estabilidad de las NPsAu soportadas en *m*-ZrO_2 fue de aproximadamente 48 horas.

Agradecimientos

MSS agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría 596722.

INSA agradece al Programa para el Desarrollo Profesional Docente, para el Tipo Superior (PRODEP) por el financiamiento 12412913 y al Cuerpo Académico de Fisicoquímica de Superficies CA31 (PRODEP).

AMSE agradece el financiamiento otorgado por la División de CBI en su Programa de Proyectos Aprobados.

Los autores agradecen las mediciones de DRX al LDRX (T-128).

Los autores agradecen especialmente la colaboración del Físico Josué Esau Romero Ibarra.

Referencias

Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R. (1994). Synthesis of Thiol Derivatised Gold Nanoparticles in a Two Phase Liquid/Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*., 801.

Chraska T., King A. H., and Berndt C. C. (2000). On the Size-Dependent Phase Transformation in Nanoparticulate Zirconia. *Mater. Sci. & Eng. A*., 286: 169-178.

Dai, J., Ong, H., and Chang, R. (1999). Structural Properties of Yttria-stabilized Zirconia Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Journal of Materials Research, 14*: 1329-1336.

Eustis S. and El-Sayed M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35: 209–217.

Haruta M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Feature*, 6: 102-115.

Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H. and El-Sayed M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B*, 110: 7238–7248.

Li Y., Chi W., Sampath S., Goland A., Herman H., Ilavsky J., and Allen A. (2009). Process Controlled Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coatings: New insights from ultrasmall angle X-ray scattering. *J. Am. Chem. Soc.*, 92: 491-500.

Link S. and El-Sayed M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 103: 4212–4217.

Minh N. Q. (1993). Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76: 563-588.

Mondal, A. and Ram, S. (2004). Monolithic *t*-ZrO_2 Nanopowder through a $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$ Polymer Precursor. *Journal of the American Ceramic Society*, 87: 2187–2194.

Raghavan S., Wang H., Dinwiddie R. B., Porter W. D., Vaen R., Stover D., and Mayo M. J. (2004). Ta_2O_5/Nb_2O_5 and Y_2O_3 Co-Doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87: 431-437.

Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. (1951). A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11: 55-75.

Yeh Y., Creran B., and Rotello V. M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. Nanoscale, 4: 1871-1880.

Yoshimura, M. (1988). Phase stability of zirconia. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67: 1950-1955.

Zhang Y. B., Zhang X. H., Yin H. Z. (2012). Preparation of size and morphology controlled Gold Nanoparticles in Micro-emulsion and Aqueous. *Applied Mechanics and Materials*, 184-185: 1138-1141.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química Orgánica

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QM582

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de óxido de grafito, dopaje con aminas aromáticas y su posterior reducción. Caracterización de los compuestos obtenidos

Jiménez Hernández Marcos, Martínez Arroyo Ricardo, 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.uam.azc.mx

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
31/julio/2017

Palabras clave
Funcionalización, Óxido, Grafito.

Keywords
Functionalization, Graphite, Oxide.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de óxido de grafito (**OG**) por el método de Hummers modificado y su posterior funcionalización con las aminas: *o*-fenilen-diamina (***o*PDA**) y con la tetraamina 3,3'-diaminobencidina(**TABNCD**). El óxido de grafito dopado con las aminas dio lugar a **OG-*o*PDA** y **OG-TABNCD**; posterior- mente el **OG** y los dopados se redujeron utilizando borohidruro de sodio(**BHS**). El dopaje de **OG** con ***o*PDA** y **TABNCD** se realizó con exceso de ácido polifosfórico (**APF**) y el último se llevó a cabo con calentamiento en etapas. La reducción de **OG-TABNCD** con **BHS** se llevó a cabo en 3 lotes con cantidades distintas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopía **IR**, **RAMAN**, Difracción de Rayos X(**DRX**), Análisis Termogravimétrico (**TGA**), Fisisorción de nitrógeno (Áreas **BET**) y Microscopía Electrónica de Barrido (**SEM**).

ABSTRACT

The present work concerns the synthesis of graphite oxide (GO) based on the modified Hummers method, the functionalization of GO was carried out with the amines: o-phenylenediamine (oPDA) and the tetraamine 3,3'-diaminobenzidine (TABNCD). The doped GO produces GO-oPDA and GO-TABNCD respectively. Thereafter OG, GO-oPDA and GO-TABNCD were reduced with sodium borohydride (SBH). The doping of GO with oPDA and TABNCD was performed with polyphosphoric acid (PPA) in excess and in the case of TABNCD this was carried out by means of a progressive heating. The reduction of GO-TABNCD was performed in three different batches. All obtained materials were subjected to spectroscopic analyses of IR, RAMAN, X ray diffraction (DRX), Termogravimetric analysis (TGA), Nitrogen fisisortion (BET area) and Scaning electronic microscopy (SEM).

Introducción

El Óxido de Grafito (**OG**) es un material poco conductor y el Grafeno (**G_1**) por el contrario, es un material con una muy alta conductividad eléctrica y térmica, ambos materiales son derivados del Grafito. El **OG** es justo el material intermediario por medio del cual mediante una reducción y exfoliación da lugar a **G_1** (Barrera, 2016).

El grafito natural o de síntesis tiene una estructura tridimensional formada por apilamiento de redes hexagonales de carbonos sp^2. La oxidación de grafito a **OG** seguido por la exfoliación da lugar a Óxido de Grafeno, este último por reducción produce **G_1**.

El **G_1** tiene una estructura bidimensional la cual puede verse como una macromolécula con una masa molecular del orden de 10^6-10^7 $gmol^{-1}$ (Eigler y Hirsch, 2012).

En la obtención de **G_1** la tendencia más general consiste en la oxidación de grafito por el método de Hummers y el hacer cualquier variación de este método se le denomina método de Hummers modificado (Hummers y Offeman, 1958).

Cuando un átomo de nitrógeno es dopado en **G_1**, usualmente tiene tres configuraciones comunes de enlace dentro de la red de carbonos sp^2, estas son N-cuaternario, *N*-piridínico y *N*-pirrólico (Wang et al., 2012). La introducción de heteroátomos como N, P y B aumenta la conductividad eléctrica e introduce sitios activos electrocatalíticos (Sun et al., 2013). Por otro lado, se han desarrollado diversos métodos que permiten la funcionalización de OG con compuestos nitrogenados y la reducción de éstos para dar lugar a Grafenos dopados (**G_1F**) con el objeto de mejorar la conductividad eléctrica principalmente. Entre los diversos ejemplos de **OG** dopados con aminas, se cita la reacción de **OG** con *o*-fenilendiamina la que al reaccionar con los grupos carboxilo del **OG** forma bencimidazoles, los compuestos de grafito funcionalizado y reducido así obtenidos revelaron una menor aglomera- ción de sus capas mejorando en gran medida sus propiedades electroquímicas, aumentando su capacitancia aplicable a dispositivos electrónicos (Ai et al., 2012, Lu et al., 2013). La reacción de **OG** con *p*-fenilendiamina en agua a 95°C permite el dopaje y reducción mediante la reacción entre los grupos $-NH_2$ con los grupos epoxi de las capas de **OG** adyacentes, enlazando a éstas (Ma et al., 2012). Otra técnica de dopaje es por amidación de **OG** con etilendiamina y 2,6-hexandiamina que da lugar a **OG** aminado con una mayor estabilidad térmica (Yan et al., 2012).

En el presente trabajo se presentan los avances de la funcionalización de **OG** con una diamina y una tetraamina aromáticas, seguido de la reducción con borohidruro de sodio (**BHS**).

Metodología

Síntesis de óxido de grafito

En un matraz de 125 mL se colocaron 2 g de grafito (Merck, < 50 µm), 50 mL de H_2SO_4 concentrado y 1 g de $NaNO_3$, se puso en agitación en un baño de hielo. Se agregaron 6 g de $KMnO_4$. El $KMnO_4$ se agregó en pequeñas cantidades por un lapso de 2 horas y se verificó cuidadosamente que la temperatura no sobrepasara los 20 °C. Al terminar de agregar el $KMnO_4$ se dejó la mezcla en agitación a 0 °C por una hora. Transcurrido este tiempo se dejó que alcanzara la temperatura ambiente, la mezcla se diluyó con 500 mL de agua desionizada y se adicionaron 5 mL de H_2O_2 al 30%. Se dejó reposar por una noche, sedimentó un sólido negro, y se decantó la mezcla. El sólido se puso en agitación con agua desionizada, se esperó a que sedimentara de nuevo y se decantó la solución. Esta operación se repitió varias veces hasta que el pH del agua de la solución fuera 6, que fue el pH del agua desionizada empleada para el lavado (las operaciones finales de la purificación y aislamiento de **OG** se pueden reducir considerablemente utilizando la centrifugación). Posteriormente el sólido negro se secó en una estufa a 65 °C. El **OG** obtenido seco pesó 3.084 g.

Reacciones de Óxido de grafito (OG) con aminas aromáticas

OG con o-fenilendiamina (oPDA)

Se pesaron 100 mg de **OG** y 700 mg de ***o*PDA**, se pulverizaron y homogenizaron en un mortero de ágata. La mezcla resultante se vertió en un vaso de pp de 50 mL con agitador magnético, se adicionó 1 g de ácido polifosfórico, se calentó a 90 °C con agitación, dejándose por 4 horas. La mezcla resultante se diluyó con 100 mL agua desionizada y se filtró con un microfiltro con membrana de Nylon de 0.45 µm, la operación anterior se repitió hasta que el agua de lavado alcanzó el pH del agua desionizada. El sólido se secó a 68 °C por 24 horas. Se obtuvieron 221 mg de **OG-*o*PDA**.

OG con 3,3-diaminobencidina (TABNCD)

De esta reacción se llevaron a cabo 3 lotes, variando en cada uno la cantidad de reactivos (Tabla 1). De manera general, se homogenizaron en un mortero de ágata la **TABNCD** y el **OG**. La mezcla se pasó a un vaso de

precipitados de 50 mL y se adicionó ácido polifosfórico (1 g por cada 100 mg de OG empleado). Dependiendo de la cantidad de OG y amina, se variaron los tiempos de reacción para cada temperatura (Tabla 2). Se dejó enfriar la mezcla, se dispersó en agua desionizada y se centrifugó por 5 minutos a 5800 rpm, la operación anterior se repite hasta que el pH del agua sea el mismo que el del agua desionizada. Se repitieron los lavados y la centrifugación 3 veces con etanol y 3 con acetona. El producto se secó por 3 días a 68 °C.

Tabla 1. Cantidades de reactivos empleadas y de producto obtenido para la reacción entre **OG** y **TABNCD**.

lotes	Cant. (mg) de **OG**	Cant. (mg) de **TABNCD**	Obt.(mg) de **OG-TABNCD**
1er lote	100	350	187
2do lote	200	600	347
3er lote	300	1000	987

Tabla 2. Tiempos de reacción para los 3 lotes de **OG-TABNCD** funcionalizado.

Tiempo de reacción (h)	125 °C	150 °C	195 °C
1er lote	3	3	3
2do lote	3	6	9
3er lote	6	9	18

Reducción de óxido de grafito dopado

Para todas reacciones de reducción llevadas a cabo se utilizaron las mismas cantidades iniciales de materia prima y las mismas condiciones (intervalo de tiempo y temperaturas de reacción).

Las reacciones de reducción que se llevaron a cabo fueron:
Reducción de **OG**
Reducción de **OG-*o*PDA**
Reducción de **OG-TABNCD** del primer lote
Reducción de **OG-TABNCD** del segundo lote

Método general de reducción

En un matraz de 250 mL se adicionaron 100 mg de **OG** dopado y se adicionaron 100 mL de agua desionizada, la dispersión se puso en agitación por 15 minutos. Cabe mencionar que para la reacción de reducción del primer lote de **OG-TABNCD** en lugar de agitar para dispersar el **OG** dopado, la mezcla se sonicó por 20 minutos. Se ajustó el pH a 10 con Na_2CO_3. Se agregaron 600 mg de $NaBH_4$. El matraz se calentó a 80 °C en baño de agua y se mantuvo en agitación por 1 hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. La dispersión obtenida se sometió a centrifugación por 5 minutos a 5800 rpm, el sólido se redispersó en agua y centrifugó, esta operación se repitió hasta que el pH del sobrenadante se igualó al del agua desionizada. Posteriormente el sólido obtenido se dispersó en etanol y se centrifugo por 5 minutos a 5800 rpm, el sólido obtenido se dispersó en acetona y se centrifugó a 5800 rpm por 5 minutos, el sólido obtenido se secó a 65 °C.

Reducción de OG-TABNCD

Se pesaron 300 mg de **OG-TABNCD** del 3er lote y se pusieron en agitación junto con 200 mL de agua desionizada. Se ajustó el pH de la dispersión a 10 con Na_2CO_3. Se agregaron a la dispersión en agitación 1800 mg de $NaBH_4$. El matraz con la dispersión se calentó a 80 °C y agitación continua por un lapso de 2 horas. Se dejó enfriar la mezcla y se centrifugó por 10 minutos a 5800 rpm, se redispersó en agua desionizada y se volvió a centrifugar en las mismas condiciones. La operación anterior se repitió hasta que el pH del sobrenadante retirado fue igual al del agua desionizada, estos lavados se repitieron 3 veces con etanol y 3 con acetona. El sólido se secó a 68 °C por 24 horas. Se obtuvieron 101 mg de **OG-TABNCD-BHS**.

La figura 1 muestra el esquema hipotético de la funcionalización de **OG** con **TABNCD** en el supuesto que la tetraamina condensa los dos grupos amino, adyacentes con los grupos carboxilo de láminas vecinas, los que se encuentran en la periferia de cada lámina de **OG** formando una gran red.

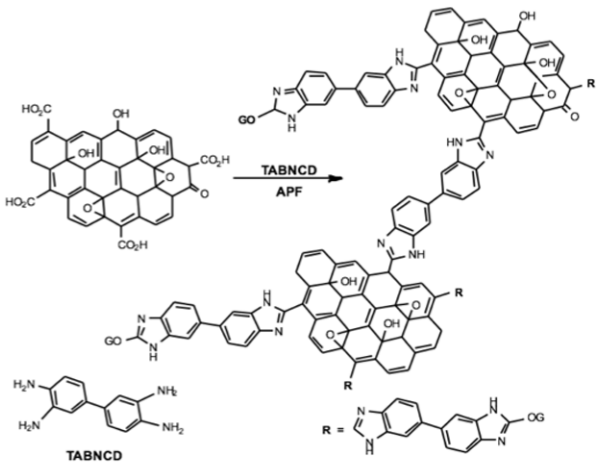


Figura 1. Funcionalización de **OG** con **TABNCD.**

Resultados y discusión

Caracterización de los compuestos obtenidos

Se analizaron las muestras de **OG, OG-BHS, OG-oPDA, OG-oPDA-BHS, OG-TABNCD, OG-TABNCD-BHS.** Para realizar los Análisis Termogravimétricos se utilizó un equipo TA Instruments Q600, con las condiciones: 5°C/min y un flujo de N_2 de 10 mL/min. Los espectros IR se obtuvieron con un equipo Bruker FT-IR ALPHA. Los espectros RAMAN se determinaron con un equipo RENISHAW, Modelo Raman invia, con un láser verde a 532 nm. El estudio g (determinación de áreas BET) se realizó en un equipo BelJapan, modelo Bel.sorp-Max. Todos los equipos de la UAM-Azcapotzalco.

Espectros IR (ν_{max} cm^{-1})

En el espectro IR (Figura 2) de OG (trazo rojo) se observa un pico ancho en 3164 característico de los grupos hidroxilo, en el número de onda 1731 hay un pico característico de C=O. En el espectro de OG-*o*PDA (trazo negro) los picos 1466 y 1517 se atribuyen a los enlaces C-C del sistema de anillos aromáticos y el pico de 743 se refiere a enlaces C-N del anillo de bencimidazol.

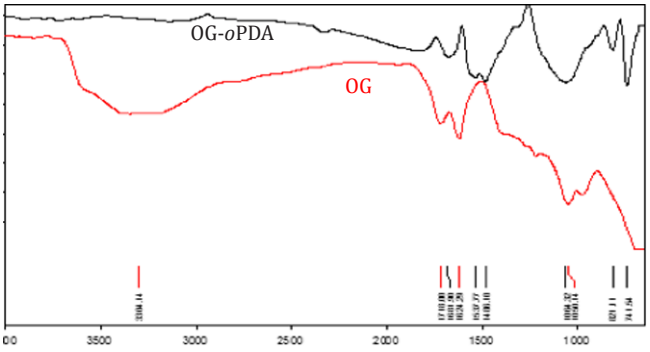


Figura 2. Espectros IR de OG y OG-*o*PDA.

El espectro de IR(cm^{-1}) de OG-TABNCD (ver Figura 3) muestra una banda en 2839 que corresponde al grupo OH todavía presente en el material antes de la reducción, desaparece la banda de C=O en 1731 presente en OG, indicando la formación de los grupos bis-bencimidazol, los picos 1623 y 1471 son característicos de los enlaces C=C aromáticos. En el espectro del OG-TABNCD-BHS no se visualizan bandas correspondientes a grupos carbonilo ni hidroxilo lo que es indicador de que la técnica de reducción utilizada fue efectiva, sin embargo, tampoco se notan bandas correspondientes a enlaces carbono nitrógeno.

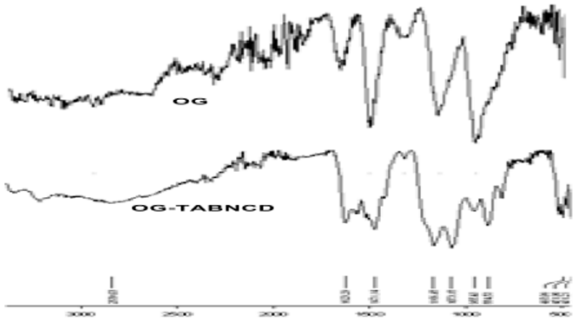


Figura 3. Espectros IR de OG y OG-TABNCD.

Espectros Raman

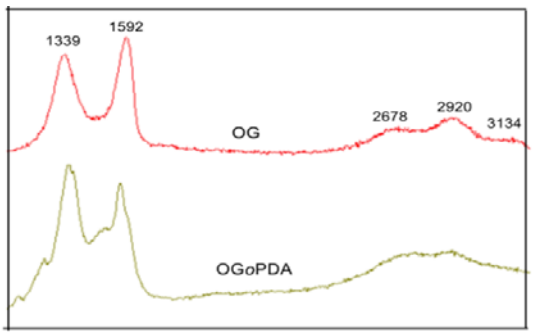


Figura 4. Espectros Raman de OG y OG-*o*PDA.

La Figura 4 muestra los espectros Raman de OG y OG-*o*PDA. El caso de OG muestra 2 picos característicos, la banda G (1592 cm^{-1}) y la banda D (1339 cm^{-1}), las bandas de sobretono 2D (2678) y D+G (2920) y 2G (3134 cm^{-1}) y la relación de intensidades ID/IG= 0.864. El espectro de OG-*o*PDA muestra las bandas G y D desplazadas en 1556 y 1357 cm^{-1} respectivamente y la relación de las intensidades ID/IG= 1.12.

En la Figura 5 se muestran los espectros Raman de OG-TABNCD y el producto reducido OG-TABNCD-BHS, el producto dopado muestra varios picos indicando la gran cantidad de grupos nitrogenados integrados.

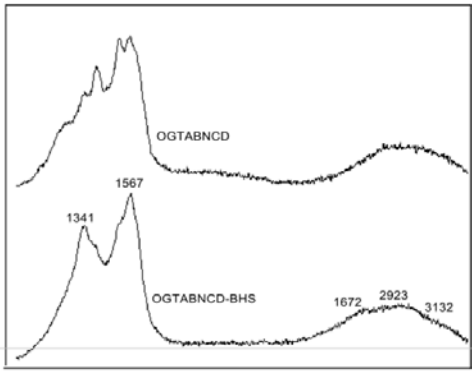


Figura 5. Esp, Raman de **OG-TABNCD** y **OG-TABNCD-BHS.**

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La tabla 3 muestra el análisis semicuantitativo con el detector EDS del Microscopio Electrónico de Barrido, dando la composición siguiente de la superficie de un disco de OG-TABNCD utilizado:

Tabla 3. Composición semicuantitativa de **OG-TABNCD.**

Elemento	% masa	%Atómico
C	49.61	58.01
N	14.01	14.05
O	26.68	23.42
Si	2.67	1.33
P	7.03	3.19
Total	100	100

Este tipo de análisis confirma la existencia de nitrógeno y de fósforo, por lo tanto también el dopaje del óxido de grafito.

Análisis Termogravimétrico

La figura 6 muestra y permite comparar el comportamiento térmico tanto de **OG** (trazo negro) como de **OG-*o*PDA** (trazo rojo); el **OG** a los 95 °C pierde 10% de su masa, esto debido a la remoción de moléculas de agua adsorbidas, de 150 °C a los 215 °C tiene pérdida de su masa en 27% y a los 560 °C se observa un fuerte decaimiento muy rápido que termina con el total de su masa a los 716°C. El termograma de **OG-*o*PDA** (trazo rojo) muestra una mayor estabilidad térmica al compararlo con **OG**; el **OG-*o*PDA** al inicio pierde muy poca agua hasta los 100 °C, sigue una caída leve hasta los 490 °C con pérdida de 11%, de ese punto inicia una caída uniforme hasta los 1000 °C conservando aun una masa de 26%.

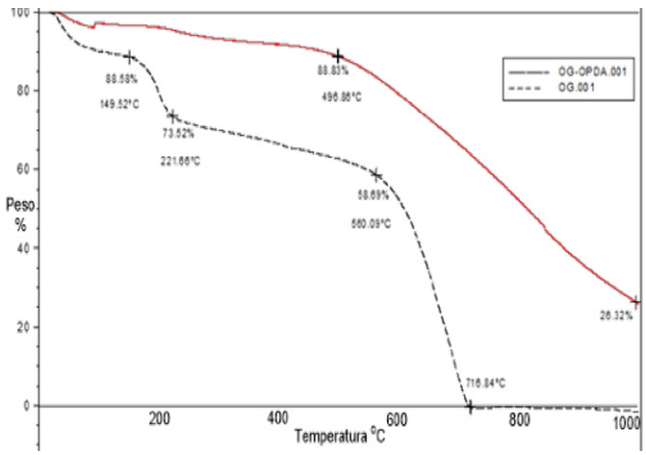


Figura 6. Termograma de **OG** (negro), **OG-*o*PDA** (rojo).

En la figura 7 **se** representan los termogramas de **OG** (trazo negro), **OG-TABNCD** (trazo rojo) y al dopado reducido **OG-TABNCD-BHS** (trazo azul) y permite comparar a los dos últimos con **OG** que ya se describió antes. Tanto **OG-TABNCD** como **OG-TABNCD-BHS** también muestran una mayor estabilidad térmica que su precursor el **OG** lo que permite establecer lo que al parecer es general, es decir, los materiales dopados con aminas aromáticas y después reducidas, son más resistentes térmicamente.

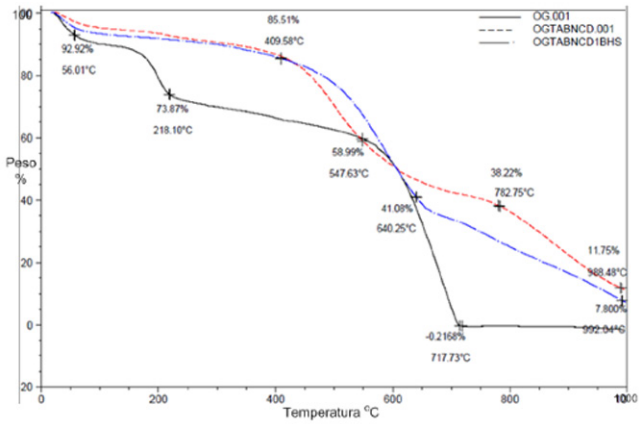


Figura 7. Termograma de **OG** (negro), **OG-TABNCD** (rojo) y **OG-TABNCD-BHS** (azul).

Área específica

La tabla 4, muestra el área superficial (obtenida por el método BET) de **OG-TABNCD** la cual es prácticamente el doble del área de **OG**, esto se podría deber a que después de la reacción del **OG** con **TABNCD**, dicha tetra- amina forma una especie de puentes uniendo varias láminas de óxido de grafito. El producto reducido **OG-TABNCD-BHS** presenta un área menor similar a la de **OG** Las gráficas son similares entre si y pertenecen a isotermas de adsorción de tipo IV, que son carácterís- ticas de materiales mesoporosos.

Tabla 4 . Área superficial, Diámetro promedio de poro y Volumen total de poro del **OG**, **OG-TABNCD** y **OG-TABNCD-BHS.**

Material	***Área superf.*** m^2g^{-1}	Diám. Poro mm	Vol. Poro cm^3g^{-1}
OG	31.017	11.270	0.08739
OGTABNCD	62.302	59.912	0.9332
OGTABNCD-BHS	29.909	36.559	0.2734

Conclusiones

La funcionalización de **OG** con ***o*PDA** y **TABNCD** se llevó a cabo, ya que en los 3 casos el aumento de masa fue de 121.5%, 88% y 73.7% respectivamente. Es muy notable la funcionalización de **OG** con ***o*PDA**, ya que en el espectro IR de dicho material se observa una banda característica del grupo bencimidazol (747 cm^{-1}), sin embargo, la funcionalización de **OG** con **TAB** y **TABNCD** daría lugar a bis-bencimidazoles los que por su simetría no es visible la banda de 750 cm^{-1} en IR, aunque si es observable dicha funcionalización en Raman. En el análisis semicuantitativo con el detector **EDS** del Microscopio Electrónico de Barrido, se obtuvo un 14% en masa de Nitrógeno utilizando un disco compacto de **OG-TABNCD**, siendo una evidencia de la integración de la tetraamina nitrogenada en la red de **OG**. Se llevó a cabo la reducción de **OG-*o*PDA** y **OG-TABNCD** con $NaBH_4$, en los espectros IR desaparecen las bandas características de los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y carbonilo, que son muy notorias en el espectro del **OG**, sin embargo, sólo en el espectro de **OG-OPDA-BHS** se sigue observando la banda característica del bencimidazol, mientras que en el espectro de **OG-TABNCD-BHS** no se observan bandas que hagan referencia a enlaces C-N. También se realizó la reducción de **OG-TABNCD** con hidracina en agua (NH_2-NH_2/H_2O) dando un resultado comparable al obtenido con $NaBH_4$.

El análisis elemental de **OG, OG-TABNCD, OG-TABNCD -BHS** está en proceso, así como la determinación de la conductividad eléctrica de todos derivados del grafito, sin embargo, estas últimas operaciones se realizaron de forma preliminar utilizando electrodos consistentes en un disco del derivado grafítico de 1.0 cm de diámetro y espesores de 0.4 mm a 0.7mm y 2 discos de lámina de cobre de 0.85 cm de diámetro y 0.2 mm de espesor.

En el presente trabajo que está en proceso, se pretende obtener materiales grafíticos dopados con aminas aromáticas que modifiquen sus propiedades eléctricas con respecto a la capacitancia con propiedades dieléctricas que podrían ser utilizados como capacitores, así el **OG** dopado como **OG-TABNCD** que hemos preparado, muestra una resistencia del orden de 20 a $40x10^6$ Ω. Por otro lado estos materiales dopados y posteriormente reducidos, pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos como sondas y detectores de distintos tipos.

Referencias

Ai, W., Zhou, W., Du, Z., Du, Y., Zhang, H., Jia, X., Xie, L., Yi, M., Yu, T., Huang, W.(2012).Benzoxazole and benzimida- zole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem*., 22: 23439-23446.

Barrera, M. V. (2016). Síntesis y caracterización de óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de *o*-fenilendiamina. Obtención de bencimidazoles. Tesis de Maestría, niversidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Eigler, S., Hirsch, (2012). A. Chemistry with Graphene and Graph- ene Oxide Challenges for Synthetic Chemists. *Angew. Chem. Int. Ed*. 53: 7720 –7738.

Hummers, W., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Amer.Chem. Soc.* 80: 1339-1339.

Lu, Y,. Zhang, F., Zhang, T., Leng, K., Yang, X., Ma, Y., Huang, Y., Zhang, M., YonChen, Y. (2013). Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenyl enediamine as the double-N precursor. *CA R B O N.* 6 3: 5 0 8 –5 1 6.

Ma, H-L., Zhang, H-B., Hu, Q-H., Li, W-J., Jiang, Z-G., Yu, Z. Z., Dasari, A. (2012). Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with *p*-Phenylenediamine for Electrically Conductive and Thermally Stable Polystyrene Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4: 1948–1953.

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*. 49: 9914-9916.

Yan. J. L., Chen, G. J., Cao, J., Yang, W., Xie, B., Yang, M. (2012). Functionalized graphene oxide with ethylene- diamine and 1.6-hexaneiamine. *New Carbon Mater*. 27:370–376.

Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. (2012). Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal*. 2: 781–794.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Reacción de 2,3-diamino- y 2,3-diamino-5-bromo-piridina con benzaldehídos fluorados, síntesis de hemiaminoacetales

Carranza Escárcega Adriana Paola, Valero Rocha Francisco Javier, 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.uam.azc.mx

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
31/julio/2017

Palabras clave
Iminas,
Hemiaminoacetales

Keywords
Imines,
Hemiaminoacetales

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la reactividad de dos diaminas, 2,3-diaminopiridina y 2,3-diamino-5-bromopiridina en metanol y alcohol bencílico con los benzaldehídos fluorados: 2,4-difluorobenzaldehído y 2,6-difluorobenzaldehído. Ambas diaminas reaccionan con un equivalente de 2,4-difluorobenzaldehído de forma regioselectiva en la posición C_3 para dar lugar a las iminas correspondientes. En cambio, las dos diaminas reaccionan con dos equivalentes de 2,6-difluorobenzaldehído para dar lugar en cada caso a una imina en C_3 y a un hemiaminoacetal en C_2 del anillo de piridina. Se describe la asignación estructural de los compuestos utilizando RMN ^{1}D ^{1}H, ^{13}C y correlación heteronuclear 2D HSQC y HMBC, así como sus espectros IR, se propone el mecanismo de reacción para la formación de las iminas-hemiaminoacetales en ambos casos. No se tienen antecedentes en la literatura de estos compuestos.

ABSTRACT

In the present work we studied the reactivity of 2,3-diaminepyridine and 2,3-di- amine-5-bromopyridine in methylic alcohol and bencylic alcohol with 2,4-di- fluorobenzaldehyde and 2,6-difluorobenzaldehyde. In the two cases both diamines react regioselectively in C_3 pyridine position with only one equivalent of 2,4-difluorobenzaldehyde to yield the corresponding imines. In contrast, the two diamines react with two equivalents of 2,6-difluorobenzaldehyde to give in each case one imine in C_3 position and one hemiaminocetal in the C_2 position of the pyridine ring. Structural assignation is described for the two compounds utilizing ^{1}D ^{1}H and ^{13}C, also 2D HSQC y HMBC heteronuclear correlation NMR spectroscopy and the corresponding IR spectra. It is proposed the reaction mechanism for the imines-hemiaminoacetales formation in both cases. At present, there is no history in the literature about these compounds.

Introducción

Las iminas son el producto de condensación entre una amina 1ª y un aldehído (aldimina) o una cetona (cetimina), en el primer caso el equilibrio se desplaza con facilidad en favor de la imina, en el caso de la cetona es necesario eliminar el agua en la medida que avanza la reacción (Layer, 1963)

Las iminas también llamadas bases de Schiff en honor a su descubridor Hugo Schiff 1864 y son el producto de reacción, por ejemplo, entre una anilina y un benzaldehído substituido, si éste contiene grupos atractores de electrones como nitro, ciano o halógenos, la reacción ocurre de forma rápida generalmente, con ácido acético o utilizando un catalizador heterogéneo (Ali, 2013). Las iminas son intermediarios que en muchos casos no se aíslan en la síntesis de bencimidazoles ya que la imidazolidina que posteriormente se forma, es inestable y la cual requiere oxidarse (Rivas, F. M., et al., 2002).

La diamina 2,3-diaminopiridina(**2,3-dAPy**) es análoga a la *o*-fenilendimina, la cual mediante algunas transformaciones da lugar a otra serie importante de heterociclos, las imidazopiridinas, las cuales son análogos de los bencimidazoles, también con actividad biológica en muchos casos (Dubey, P.K. et al., 2002), sin embargo, la **2,3-dAPy** muestra una reactividad distinta en sus dos grupos amino, el grupo en C_3 es más reactivo en adiciones nucleofílicas lo que permite reacciones regioselectivas. Los hemiaminoacetales son compuestos poco comunes (Fang et al., 2007; Shimizu, 1976) y poco estables en medio acuoso-ácido, éstos estarían situados entre los amínales (Godin et al., 2012) (producto de condensación entre un aldehído y una 1,2-diamina) y los acetales (producto de condensación entre un aldehído y dos alcoholes o un glicol).

El presente trabajo estudia la reacción entre **2,3-dAPy 1** y 2,6-difluorobenzaldehído **2** en metanol, el producto obtenido contiene dos equivalentes del aldehído, uno forma una imina en C_3 y la otra forma un hemiaminoacetal en C_2, dando lugar a **ImAmAcet 3** (ver Figura 1).

La reacción se reproduce también al efectuarse entre 2,3-diamino-5-bromopiridina **2,3-5BrdAPy 4** y 2,6-difluorobenzaldehído **2** en metanol dando **ImBrAmAcet 6** (ver **Figura 1**). Sin embargo, la reacción de **2,3-dAPy 1** o **2,3-5BrdAPy 4** con el aldehído 2,4-diflluorobenzaldehído **7** en metanol solo forma las iminas correspondientes **Imina 9** e **Imina 10** (ver Figura 6).

Metodología

Las reacciones se realizaron del modo convencional en parrilla con agitación y calentamiento. 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 de RMN ^{1}D de ^{1}H y ^{13}C y ^{2}D 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 **ImAmAcet 3** (ver Figura 1): A un matraz de 25 mL con agitación se adicionan 0.054g (0.5 mmol) de 2,3-diaminopiridina **1** y 0.1 mL (1.0 mmol) de 2,6-di- fluorobenzaldehído **2** y 5 mL de metanol, seguido de 5 gotas de ácido acético como catalizador, la mezcla se calienta a 50°C, la reacción se monitorea en cromatografía (cpd) usando una mezcla de acetato de etilo/hexano, al cabo de 3.5 horas la reacción termina. Al crudo de reacción se le agregan 30 mL de agua destilada y carbonato de sodio, se obtiene un precipitado amarillo el cual se filtra. Al sólido se le realizan lavados con hexano para eliminar impurezas, el producto muestra pf 155-156°C, rendimiento, 56%

^{1}H RMN (400MHz): δ(DMSOd6) 8.867 (1H, s, H_7), 8.110(1H, dd 5.0, 1.4Hz, H_6), 7.724(1H, dd 7.8, 1.4Hz, H_4), 7.643 (1H, m, H_{11}), 7.478(1H, m, H_{16}), 7.291(2H, t 8.9Hz, H_{10}), 7.201(2H, t 8.5Hz, H_{15}), 7.036(1H, d 10.7Hz, NH), 6.936 (1H, d10,7Hz, H_{12}), 6.815(1H, dd 5.0, 2.6 Hz, H_5), 3.285 (1H, s, H_{17}); ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSO d_6) 161.89 (dd 247.0, 9.0 Hz, C_9), 160.55 (dd 258.0,6.0 Hz, C_{14}), 152,78 (C_2), 150.85 (C_7), 147.30(C_6), 134.21(t 11.0 Hz, C_{11}), 131,42 (t 11,0 Hz, C_{16}), 131.11(C_3), 124.09(C_4), 115.84(t 18Hz, C_{13}), 114.99(C_5), 113.70(t 12.0Hz C_8), 113.11(d 24.0Hz, C_{10}), 112.71 (d 25.0Hz, C_{15}), 75.36(C_{12}), 55.32(C_{17}). **IR** ν_{max}**/cm^{-1}**: 3407, 1620, 1586 , 1461, 1004, 784, 554.

Obtención de **ImBrAmAcet 6** (ver Figura 1). En un matraz de 25 mL con agitación se pesó 0.094g (0.5 mmol) de 2,3-diamino-5 bromopiridina **4**, se agregó 0.1 mL (1mmol) de 2,6-difluorobenzaldehído. La mezcla de reacción se disuelve en 5 mL de metanol, se agregan 4 gotas de ácido acético, la reacción se calienta a 30°C

y se monitorea (cpd) usando una mezcla de acetato de etilo/ hexano, al cabo de 5.0 horas la reacción termina. Finalmente se agregan 15 mL de agua destilada y carbonato de sodio, se obtiene un sólido de color amarillo, el cual se filtra y lava con hexano. Punto de fusión: 124-125°C con rendimiento de 61%.

^{1}H RMN (400MHz): δ(DMSOd$_6$) 8.927 (1H, s, H$_7$), 8.204(1H, d 2.0Hz, H$_6$), 8.015(1H, d 2.0Hz, H$_4$), 7.662 (1H, m, H$_{11}$), 7.485(1H, m, H$_{16}$), 7.293(2H, t 9.0Hz, H$_{10}$), 7.202(2H, t 8.5Hz, H$_{15}$), 7.035(1H, d10.7Hz, NH), 6.860 (1H, d 10,5Hz, H$_{12}$), 3.287 (1H, s, H$_{17}$); ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSO d$_6$) 162.01 (dd 248.0, 10.0 Hz, C$_9$), 160.51 (dd 248.0, 8.0 Hz, C$_{14}$), 152,93 (C$_7$), 151.71 (C$_2$), 146.95(C$_6$), 134.68(t 11.0 Hz, C$_{11}$), 132.21(C$_3$), 131,58 (t 10.6 Hz, C$_{16}$), 126.63(C$_4$), 115.51(t 11 Hz, C$_{13}$), 113.49 (t 12.0 Hz C$_8$), 113.15(dd 20.0, 4.0 Hz, C$_{10}$), 112.75 (dd 24.0, 5.0 Hz, C$_{15}$), 108.70 (C$_5$), 75.41(C$_{12}$), 55.43(C$_{17}$) (ver **Figuras 3** y **4). IR** ν_{max}**/cm^{-1}**: 3386, 1621, 1572, 1465, 1200, 1057, 1006, 784, 630.

Obtención de **Imina 9**. En un matraz de 25mL con agitación se pesó 0.188g (1 mmol) de 5-bromo-2,3-diaminopiridina **4**, se agregó 0.1 mL (1 mmol) de 2,4-difluorobenzaldehido **7**. La mezcla de reacción fue disuelta en 5 mL de metanol, se agregó 4 gotas de ácido acético manteniendo la reacción a temperatura ambiente, la reacción se monitorea (cpd) usando una mezcla de acetato de etilo/ hexano, al cabo de 3.5 horas la reacción termina. Finalmente se agregaron 15 mL de agua destilada y carbonato de sodio, se obtuvo un sólido de color amarillo, el cual fue filtrado y lavado con hexano. Punto de fusión: 164-166°C y rendimiento: 59%.

^{1}H RMN (400MHz): δ(DMSOd$_6$) 8.817 (1H, s, H$_7$), 8.416 (1H, dt 7.8 Hz, H$_{13}$), 7.932(1H, d 2.2Hz, H$_6$), 7.718 (1H, d 2.2Hz, H$_4$), 7.414(1H, ddd 9.4, 2.4Hz, H$_{10}$), 7.244 (2H, td 8.6, 2.3Hz, H$_{12}$), 6.307(2H, s NH$_2$); ^{13}C RMN (100 MHz): δ(DMSO d$_6$) 164.93(dd 256.0, 12.0 Hz, C$_{12}$), 162.94(dd 256.0, 13.0 Hz, C$_9$), 154.87 (C$_2$), 152.74 (C$_7$), 146.76(C$_6$), 131.94(C$_3$), 131,00 (dd 10.0, 4.0Hz, C$_{13}$), 126.23(C$_4$), 120.92(dd 9.0, 3.0Hz, C$_8$), 112.95(dd 22.0, 3.0Hz C$_{12}$), 105.76 (C$_5$), 104.91(t 26.0Hz, C$_{10}$). (ver **Figura 5**). **IR** ν_{max}**/ cm^{-1}**: 3386, 1621, 1572, 1485, 1200, 1057, 1006, 785, 630.

Resultados y discusión

La reacción entre las diaminas 2,3-diaminopiridina (**2,3-dAPy 1**) o 2,3-diamino-5-bromopiridina (**2,3-5BrdAPy 4**) y 2,6-difluorobenzaldehído **2** en metanol catalizada con ácido acético a 50 y a 30 °C respectivamente, dan lugar a compuestos que resultan de la condensación de 2 equivalentes de 2,6 di-fluorobenzaldehído **2**(ver Figura 1).

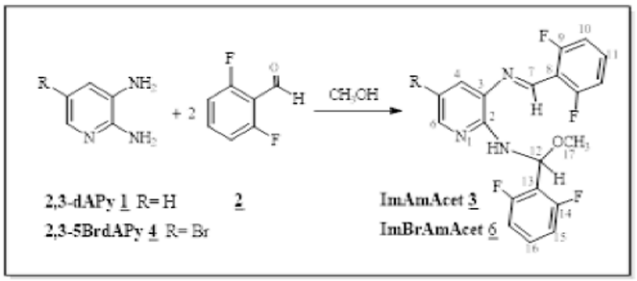


Figura 1. Esquema de síntesis de los hemiaminoacetales **Im- AmAcet 3** e **ImBrAmAcet 6.**

El resultado obtenido se puede explicar (ver Figura 2), primero tomando en cuenta la mayor reactividad del grupo amino en C$_3$ que forma la monoimina esperada **10**, posteriormente el grupo amino en C$_2$ también se adiciona nucleofílicamente a otro aldehído, el alcohol que resulta, se protona y posteriormente se deshidrata para formar un ión iminio, el metanol que está en exceso se adiciona a éste y estabiliza al producto final.

Tanto la imina como el hemiaminoacetal son lábiles en medio ácido acuoso. Los compuuestos **ImAmAcet 3** e **ImBrAmAcet 6** no aparecen reportados en la literatura.

Los carbones unidos y vecinos a los átomos de flúor en los anillos de los 3 compuestos descritos: **ImAmAcet 3**, **ImBrAmAcet 6** e **Imina 9** muestran constantes de acoplamiento características, las que se muestran en rojo en las asignaciones que se dan en la descripción de los respectivos compuestos.

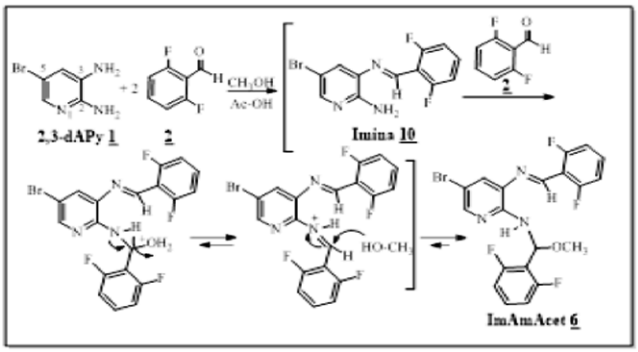


Figura 2. Mecanismo propuesto para la formación de la imina-aminoacetal **ImBrAmAcet 6.**

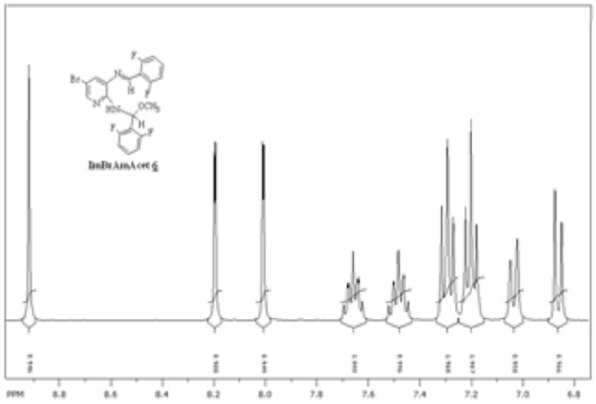


Figura 3. Espectro RMN de 1H a 400MHz de ImBrAmAcet 6.

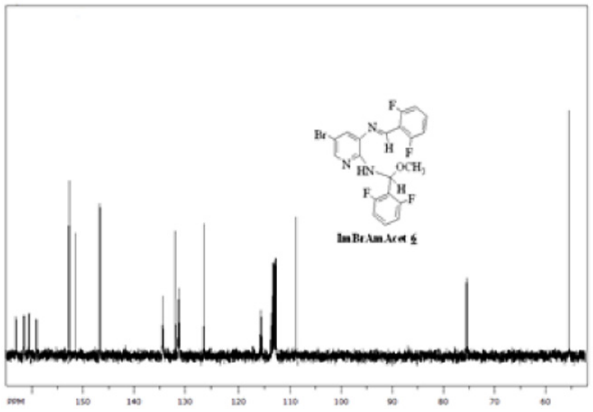


Figura 4. Espectro RMN de ^{13}C a 400MHz de ImBrAmAcet 6.

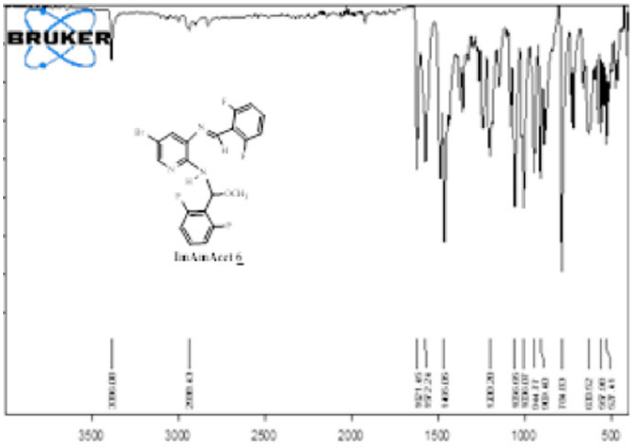


Figura 5. Espectro IR de ImBrAmAcet 6.

La reacción tanto de la diamina 2,3-dAPy 1 como la diamina 2,3-5BrdAPy 4 cuando reacciona cada una con 2,4-diflluorobenzaldehído 7 en metanol con AcOH como catalizador a temperatura ambiente, solo se obtienen las iminas correspondientes en C_3 y no se observa la reacción posterior de estas iminas con más aldenído 7.

La Figura 6 muestra las reacciones entre 2,3-dAPy 1 y 2,3-5BrdAPy 4 con 2,4-diflluorobenzaldehído 7 con la obtención solo de la imina 9, en cambio la diaminas 2,3-dAPy 1 y 2,3-5BrdAPy 4 cuando reacciona cada una con 2,6-diflluorobenzaldehído 2 en metanol con AcOH como catalizador a temperatura ambiente, se obtienen los productos de reacción de cada diamina con 2 equivalentes del aldehído 2.

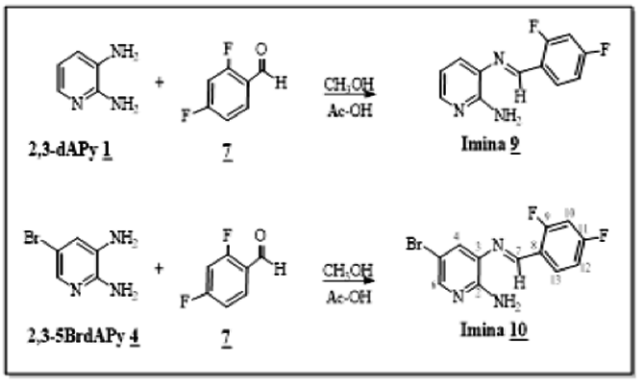


Figura 6. Síntesis de las iminas **9** y **10.**

El hemiaminoacetal es el grupo intermedio entre un aminal (p.ej. una imidazolidina, producto de reacción de condensación entre un benzaldehído y una 1,2-diamina) (Cervantes et al., 2012) y un acetal (producto entre un benzaldehído y un 1,2-diol o etilenglicol). El resultado de estas reacciones merece un estudio mediante cálculos que permitan estimar las reactividades de ambos aldehídos **2** y **7** con ambas diaminas **1** y **4**.

La **Tabla I** muestra los desplazamientos químicos δ (ppm) de ^{1}H y ^{13}C para los dos hemiaminoacetales **ImAmAcet 3** e **ImBrAmAcet 6.** En la **Tabla 2** se muestran las constantes de acoplamiento correspondientes de los dos anillos fluorados CF, *J*(Hz). Las estructuras asignadas correspondientes se muestran en la **Figura 7.**

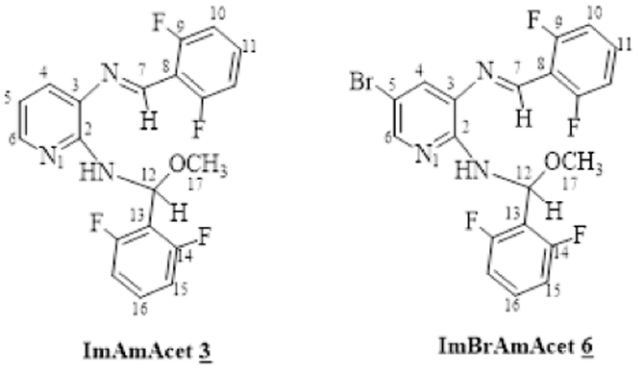


Figura 7. Estructuras con valores asignados para ^{1}H y ^{13}C para los compuestos **ImAmAcet 3** e **ImBrAmAcet 6.**

Tabla 1. δ (ppm) de ^{1}H para **ImAmAcet 3, ImBrAmAcet 6** y ^{13}C para **ImAmAcet 3**, **ImBrAmAcet 6**. Los valores en **negrita** corresponden a carbonos cuaternarios.

	δ(ppm)			δ(ppm)	
^{1}H	**ImAmAcet 3**	**ImBrAmAcet 6**	^{13}C	**ImAmAcet 3**	**ImBrAmAcet 6**
H_4	7.724	8.015	**C_2**	**152.78**	**151.71**
H_5	6.815		**C_3**	**131.11**	**132.21**
H_6	8.110	8.204	C_4	124.09	126.63
H_7	8.867	8.927	C_5	114.99	**108.70**
H_{10}	7.291	7.293	C_6	147.30	146.95
H_{11}	7.643	7.662	C_7	150.85	152.93
H_{12}	6.936	6.860	**C_8**	**113.70**	**113.49**
H_{15}	7.201	7.202	**C_9**	**161.89**	**162.01**
H_{16}	7.478	7.485	C_{10}	113.11	113.15
H_{17}	3.285	3.287	C_{11}	134.21	134.68
NH	7.036	7.035	C_{12}	75.36	75.41
			C_{13}	**115.84**	**115.51**
			C_{14}	**160.55**	**160.51**
			C_{15}	112.71	112.75
			C_{16}	131.42	131.58
			C_{17}	55.32	55.43

Tabla 2. δ(ppm) de ^{13}C y constantes de acoplamiento CF, *J*(Hz) para **ImAmAcet 3** e **ImBrAmAcet 6.** Los valores en **negrita** corresponden a carbonos cuaternarios.

^{13}C δ(ppm)			CF(J Hz)	
	ImAmAcet 3	**ImBrAmAcet 6**	**ImAmAcet 3**	**ImBrAmAcet 6**
C_8	**113.70**	**113.49**	**t 12.0**	**t 12.0**
C_9	**161.89**	**162.01**	**dd 247.0, 9.0**	**dd 248.0, 10.0**
C_{10}	113.11	113.15	d 24.0	dd 20.0, 4.0
C_{11}	134.21	134.68	t 11.0	t 11.0
C_{13}	**115.84**	**115.51**	**t 18.0**	**t 11.0**
C_{14}	**160.55**	**160.51**	**dd 258.0, 6.0**	**dd 248.0, 8.0**
C_{15}	112.71	112.75	d 25.0	dd 24.0, 5.0
C_{16}	131.42	131.58	t 11,0	t 10.6

Conclusiones

Se obtuvieron dos compuestos tetrafluorados con buen rendimiento aunque no optimizado, uno de ellos como producto de la condensación entre dos equivalentes de 2,6-difluorobenzaldehído **2** con 2,3-diaminopiridididina **1** en metanol catalizada con ácido acético dando lugar a la imina-hemiaminacetal **ImAmAcet 3**; con el análogo 2,3-diamino-5-bromopiridididina **4** se produce la imina-hemi- aminoacetal **ImBrAmAcet 6**. Ambos compuestos contienen un grupo imino en C_3 y un grupo hemiaminoacetal en C_2; el grupo hemiaminoacetal no es común, pues es poco estable en condiciones ácidas. Cuando se utilizan los alcoholes isopropílico y bencílico como reactivo y disolventes también se reproduce la reacción, en el caso del alcohol bencílico al realizar el espectro de ^1H, del análogo de **ImBrAmAcet 6**, las señales de los cinco protones del fenilo se sobreponen con las señales de los demás protones aromáticos dificultando la interpretación del espectro.

Referencias

Ali, E., Naimi-Jamal, M.R., Dekamin, M.G. (2013).

Highly efficient and rapid synthesis of imines in the presence of nano-ordered MCM-41-SO_3H heterogeneous catalyst. *Scientia Iranica, Transactions C.,* 20: 592–597.

Cervantes-Cuevas, H., García-Martínez, C., Escalante-García, J. (2012). Reacción de N,N´-bis(2-heteroaril)etilendiaminas con aldehídos. Nuevas imidazolidinas*. Rev. Latinoamer. Quím.* 40: 187-198.

Dubey, P.K., Kumar, R.V., Naidu. A., Kulkarni, S. M. (2002). A Review on the Biological Activity of Imidazo (4,5-b) Pyridines and Related Compounds. *Asian J. Chem*. 14: 1129-1152.

Fang,R-Q., Li,H-Q., Shi,L., Xiao, Z-P., Zhu, H-L. (2007).N-[Methoxy(4-nitrophenyl)methyl]-pyridin-2-amine. *Acta Crystallogr. Sect. E*., E63: o3975-sup-8.

Godin, G., Levrand, B., Trachsel, A., Lehn, J. Herrmann A. (2010). Reversible formation of aminals: a new strategy to control the release of bioactive volatiles from dynamic mixtures. *Chem. Commun*., 46: 3125–3127.

Layer, R. W. (1963) The Chemistry of Imines. *Chem. Rev*.63: 489–510.

Rivas, F. M., Giessert, A.J., Diver, S.T. (2002). Aromatic Amination/Imination Approach to Chiral Benzimidazoles. *J. Org. Chem*. 67: 1708-1711.

Shimizu, Y. (1976). Synthesis of Samandarine-Type Alkaloids and Analogues. *J. Org. Chem*. 41: 1930-1934.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Obtención de bencilidenanilinas mediante un proceso mecanoquímico

Ramírez Quirós Yara*, Ortiz Romero Vargas María Elba, Hernández Alcalá Alejandro

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.azc.uam.mx

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
9/agosto/2017

Palabras clave
Imina, mecanoquímico, benzaldehido

Keywords
Imine, mechanochemistry, benzaldehyde

RESUMEN

Se estudió la formación iminas de la anilina mediante un proceso libre de disolvente y se comparó con el método tradicional que sí emplea disolvente para llevar a cabo la síntesis. Se obtuvieron las iminas de anilina con benzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído y *p*-nitrobenzaldehído, tanto por el método mecanoquímico mezclando los reactivos en un mortero y por el método tradicional calentando a reflujo por dos horas la mezcla de reactivos disuelta en tolueno. Los productos se aislaron e identificaron por espectroscopia de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de protones. La síntesis convencional de iminas requirió de mucho tiempo y más recursos para su ejecución mientras que la síntesis mecanoquímica pudo llevarse a cabo en menor tiempo y en ausencia de disolvente, por lo que se sugiere sustituir el método convencional de síntesis de iminas por el método mecanoquímico. El efecto de la sustitución en el anillo aromático del aldehído sobre la facilidad de formación de las iminas se evaluó conforme a la rapidez de formación del producto en función del tiempo. Se pudo apreciar que el sustituyente electroatractor nitro (NO_2) acelera la velocidad de reacción mientras que el sustituyente electrodonador metoxi (CH_3O) disminuye la velocidad de reacción.

ABSTRACT

The imine formation of the aniline was studied by a solvent-free process and compared to the conventional method which does employ solvent to carry out the synthesis. The aniline imines were obtained with benzaldehyde, *p*-methoxybenzaldehyde and *p*-nitrobenzaldehyde, both by the mechanochemical method by mixing the reactants in a mortar and by the traditional method by heating the reactant mixture dissolved in toluene at reflux for two hours. The products were isolated and identified by infrared and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. Conventional imine synthesis required a lot of time and more resources for its execution while the mechanochemical synthesis could be carried out in less time and in the absence of solvent, so it is suggested to substitute the conventional method of imine synthesis by the mechanochemical method. The effect of the substitution on the aromatic ring of the aldehyde on the imine formation was evaluated according to the quickness of formation of the product as a function of time. It could be seen that the electron attracting nitro substituent (NO_2) accelerates the reaction rate while the electron donating methoxy substituent (CH_3O) decreases the reaction rate.

Introducción

En la actualidad cualquier proceso que es desarrollado, o que ya se encuentra en operación, debe garantizar por sí mismo el menor o el nulo daño al medio ambiente, de allí que nazca la necesidad de que en los laboratorios se desarrollen técnicas y procedimientos utilizando productos verdes, que pueden ser de disposición inmediata y sin contaminación, alta biodegradabilidad y tiempos cortos de descomposición, es decir, que no contaminen o lo hagan en la menor medida posible.

A pesar de que existen organizaciones dedicadas al tratamiento de estos residuos y subproductos de reacción, es imperante la necesidad de eliminar o por lo menos disminuir la generación de materiales peligrosos, ya que debido al crecimiento poblacional y al crecimiento natural de las economías da como resultado acumulación de desechos y la contaminación del medio ambiente, entre otros.

Una imina es un grupo funcional o compuesto orgánico con estructura general RR'C=NR'', donde R' puede ser un H o un grupo orgánico, siendo este último caso las llamadas bases de Schiff (Carey, 2006). Estas iminas son el producto de la condensación del amoniaco o de una amina primaria con una cetona o un aldehído.

Las iminas son compuestos gran importancia tanto desde el punto de vista biológico como químico. Algunos derivados ópticamente activos de las iminas poseen actividades biológicas multifacéticas tales como antimicrobianas (Suresh et al., 2013), contra el cáncer (Cushman et al., 1991) y antiinflamatorias (Hadjipavlou-Litina y Geronikaki, 1998).

Los fragmentos de imina son importantes intermediarios y materiales de partida versátiles para la síntesis de aminas secundarias (Schellenberg, 2013) y reacciones de cicloadición (Tsuge y Knaemasa, 1989; Aly et al., 1994) entre otras.

Las iminas se pueden preparar por varios métodos, pero el más común es la reacción de aldehídos y cetonas con aminas descubierta por Schiff (Layer, 1963). Este método incluye dos pasos generales: el primero es el ataque nucleofílico al carbonilo por una amina y el segundo es la remoción de agua, que determina la viabilidad de la formación de la imina.

Se han reportado métodos para la síntesis de iminas libres de disolvente, como es el caso de la síntesis de metiliminas partiendo de aldehídos aromáticos que propuso Radulovic (Radulovic et al., 2013).

Los procesos mecanoquímicos se definen como las transformaciones químicas y fisicoquímicas de las sustancias durante la agregación causadas por la energía mecánica.

Esta tecnología tiene varias ventajas, tales como ser un proceso simple, ecológicamente seguro, libre de disolvente, con mínimo gasto energético y con la posibilidad de obtener los productos en estados meta estable.

En las reacciones triboquímicas tienen lugar cuando los sólidos se someten a procesos de molienda y agitación de las fases, rompiendo la estructura cristalina y originando puntos de alta energía que provocan la ruptura de los enlaces activos para la formación de los productos, llevándose a cabo las reacciones a gran velocidad.

El desarrollo del presente trabajo está enfocado en la preparación de iminas de la anilina mediante un proceso mecanoquímico en ausencia de disolvente, siendo ésta una metodología más económica que involucra simple fricción de los reactivos en un mortero sin fuentes de calentamiento externo, contribuyendo al cuidado del medio ambiente.

Metodología

Método convencional para la obtención de las iminas de la anilina

En un matraz redondo de 100 mL provisto con una trampa de Dean Stark, condensador y agitación magnética se colocaron cantidades equimoleculares (0.02 mol) de anilina y de un aldehído (benzaldehído, *p*-nitrobenzaldehído ó *p*-metoxibenzaldehído), y 50 mL de tolueno. La mezcla se calentó a reflujo por un lapso de 2 horas, concluido ese tiempo se dejó enfriar y se eliminó todo el disolvente a vacío en el rotavapor. El residuo se disolvió en etanol para cristalizar el producto, el cual se recuperó por filtración.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediantelas espectropías infrarroja (IR) y de resonancia magnética protónica (RMN ^{1}H).

Método mecanoquímico para la obtención de las iminas de la anilina

Se pesaron cantidades equimoleculares (0.02 mol) de anilina y del aldehído (benzaldehído, *p*-nitrobenzaldehído ó *p*-metoxibenzaldehído), se colocaron en un mortero de porcelana y se mezclaron con ayuda del pistilo por un lapso de 15 minutos.

El sólido formado se cristalizó en etanol y los cristales formados se recuperaron por filtración.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante las espectropías infrarroja (IR) y de resonancia magnética protónica (RMN ^{1}H).

Resultados y discusión

Obtención de las iminas y su caracterización

Se obtuvieron las iminas de la reacción de benzaldehído, *p*-nitrobenzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído con la anilina, tanto por el método convencional como por el método mecanoquímico.

La anilina y el benzaldehído se purificaron por destilación antes de ser utilizados en las distintas reacciones.

En la síntesis convencional, en todos los casos se dejó la reacción en reflujo durante 2 horas y transcurrido ese tiempo se evaporó el tolueno mediante una destilación a vacío en el rotavapor y el residuo se disolvió en etanol para cristalizar el producto. La imina del *p*-nitrobenzaldehído, la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina, fue la imina que más fácilmente cristalizó. Los rendimientos de la imina por el método convencional fueron aceptables (50-70%), pero fue muy laborioso el proceso de aislamiento de los productos y demandó mucho tiempo.

La síntesis mecanoquímica fue mucho menos laboriosa que la síntesis convencional y la formación de los productos se llevó a cabo en un lapso de 15 minutos, aunque se observó un cambio casi inmediato en el aspecto de la mezcla de reacción cuando reaccionó el *p*-nitrobenzaldehído con la anilina. En el caso del benzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído el cambio se observó después de transcurridos varios minutos.

Para confirmar que se habían obtenido las iminas esperadas por ambos métodos se obtuvieron los espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear protónica de los crudos de reacción de cada una de las reacciones efectuadas y se compararon con los espectros obtenidos de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS organizado por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón.

Para el caso de la *N*-bencilidenanilina se observaron en el espectro de resonancia las siguientes señales (Figura 1A): en 7.25 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al carbono del grupo imino, en 7.28 ppm la señal del hidrógeno *para* al carbono del grupo imina, en 7.45 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono del grupo imina, en 7.52 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* y *para* al nitrógeno del grupo imina, en 7.95 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al nitrógeno del grupo imina y en 8.50 ppm la señal correspondiente al protón del grupo imina. El espectro de RMN obtenido de la base de datos (Figura 1B) muestra un patrón de señales similar al obtenido experimentalmente, por lo que se pudo confirmar que se obtuvo el compuesto esperado.

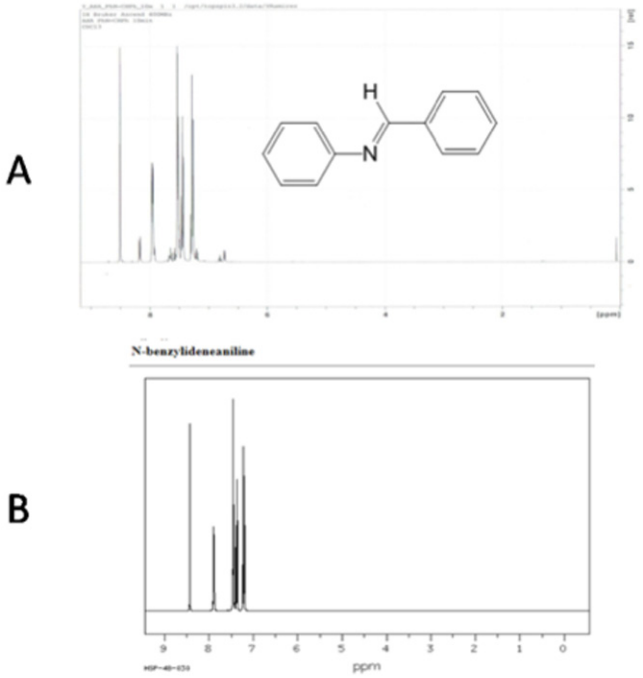


Figura 1. A. Espectro RMN ^{1}H experimental de la *N*-bencilidenanilina. **B.** Espectro RMN ^{1}H de la *N*-bencilidenanilina extraido de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS organizado por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón.

Para la *N*-(*p*-metoxibenciliden)anilina se observaron en el espectro de resonancia las siguientes señales (Figura 2A): en 3.9 ppm la señal del O-metilo, en 7.01 ppm la señal de los hidrógenos *meta* al carbono del grupo imino, en 7.22 ppm la señal de los hidrógenos *orto* al nitrógeno del grupo imina, en 7.27 ppm la señal del hidrógenos *para* al nitrógeno del grupo imina, en 7.41 ppm la señal correspondiente a los hidrógenos aromáticos *meta* al nitrógeno del grupo imina, en 7.89 ppm la señal de los hidrógenos aromáticos *orto* al carbono del grupo imina y en 8.41 ppm la señal correspondiente al protón del grupo imina. El espectro de RMN obtenido de la base de datos (Figura 2B) muestra un patrón de señales similar al obtenido experimentalmente, comprobando que se obtuvo la imina correspondiente.

Para la *N*-(*p*-nitrobenciliden)anilina, se observaron en el espectro de resonancia las siguientes señales (Figura 3): en 7.30 ppm y 7.32 ppm las señales de los hidrógenos del anillo aromático que contiene al nitrógeno del grupo imino, en 8.1 ppm y 8.35 ppm las señales de los hidrógenos del anillo aromático que contiene al carbono del grupo imino y en 8.59 ppm la señal correspondiente al protón del grupo imina.

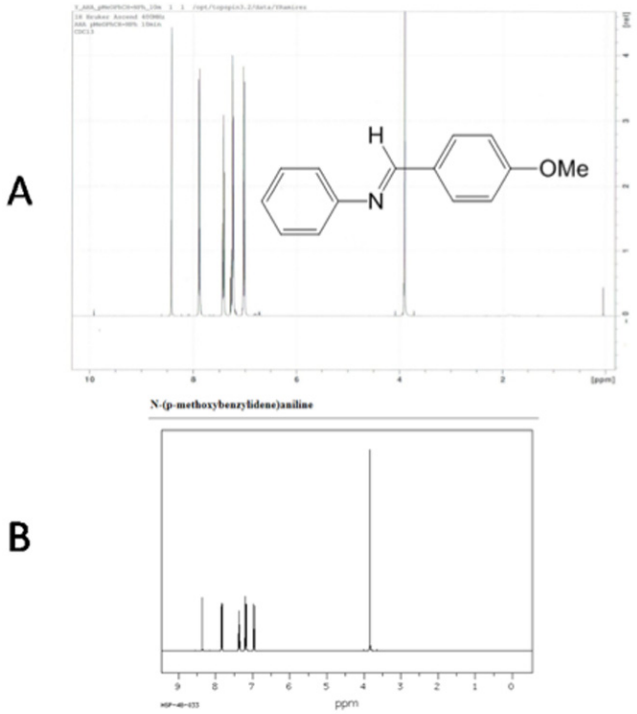


Figura 2. A. Espectro RMN ^{1}H experimental de la *N-(p*-metoxibenciliden) anilina. **B.** Espectro RMN ^{1}H de la *N-(p*-metoxibenciliden)anilina extraido de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS organizado por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón.

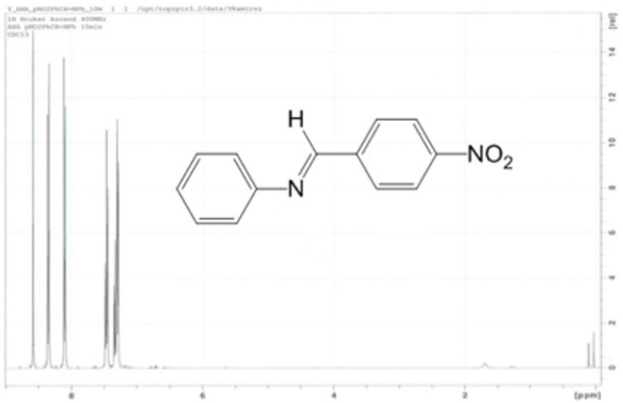


Figura 3. Espectro RMN ^{1}H experimental de la *N-(p*-nitrobenciliden) anilina.

Efecto del sustituyente del aldehído sobre la reacción

Para determinar el efecto del sustituyente en el anillo del aldehído sobre la velocidad de reacción se monitoreó el avance de la reacción mecanoquímica de los diferentes aldehídos mediante espectroscopia de infrarrojo a diferentes tiempos (0, 2.5, 5, 7.5, 10 y 15 min), observándose la desaparición del aldehído a través de la señal del carbonilo alrededor de 1700 cm^{-1}.

Para la reacción de *p*-nitrobenzaldehído con anilina se observó en los espectros de infrarrojo que la señal característica del grupo carbonilo del aldehído (flecha azul), es visible a los 2.5 min y no hay rastro de ella a los 5 min (Figura 4), mientras que para la reacciónde *p*-metoxibenzaldehído con anilina la señal del carbonilo se observa todavía a los 10 minutos, aunque ya muy pequeña (Figura 5). En el caso de la reacción de benzaldehido con anilina el comportamiento fue más parecido al del *p*-nitrobenzaldehído, es decir, que desaparece la señal del carbonilo del aldehído al pasar los 5 minutos (Figura 6).

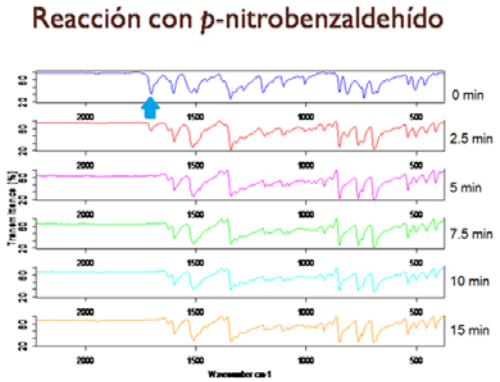


Figura 4. Espectros de infrarrojo a diferentes tiempos que muestran la evolución de la reacción mecanoquímica de anilina con *p*-nitrobenzaldehído.

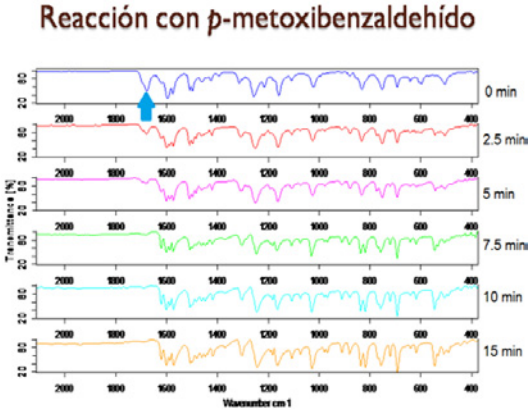


Figura 5. Espectros de infrarrojo a diferentes tiempos que muestran la evolución de la reacción mecanoquímica de anilina con *p*-metoxibenzaldehído.



Figura 6. Espectros de infrarrojo a diferentes tiempos que muestran la evolución de la reacción mecanoquímica de anilina con benzaldehído.

Los resultados obtenidos de la evolución de las reacciones sugieren que el sustituyente electroatractor en el *p*-nitrobenzaldehído incrementa la velocidad de la reacción porque el carbono del carbonilo posee una carga positiva mayor y por ello el ataque nucleofílico de la anilina se efectuará más fácilmente que en el caso del *p*-metoxibenzaldehído, donde el sustituyente es electrodonador y disminuirá la magnitud de la carga positiva en el carbonilo.

Se realizó el cálculo teórico de las cargas atómicas de Mulliken para cada aldehído usando el funcional hibrído B3LYP y el conjunto de base 3-21G, obteniendo como resultado que la carga sobre el carbonilo es de +0.278 para el *p*-nitrobenzaldehído, de +0.270 para el benzaldehído y de +0.265 para el *p*-metoxibenzaldehído (Figura 7). Estos valores sugieren que efectivamente será más susceptible al ataque del nucleofílico en el carbonilo del *p*-nitrobenzaldehído al presentar una carga positiva comparada con los otros carbonilos de los aldehídos aquí presentados.

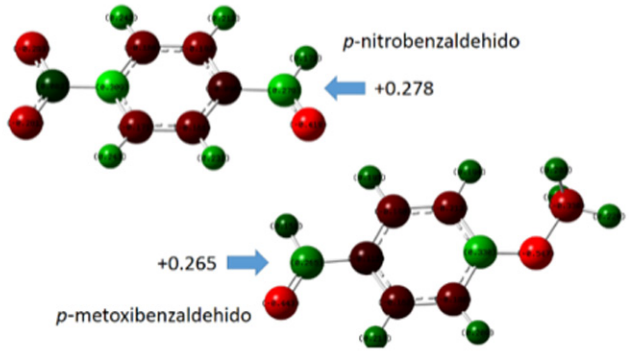


Figura 7. Cargas obtenidas mediante el cálculo teórico de las cargas atómicas de Mulliken B3LYP/6-21G para el *p*-nitrobenzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído.

Conclusiones

Se lograron obtener y caracterizar las iminas de la reacción de anilina con benzaldehído, *p*-nitrobenzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído, por ambos métodos de síntesis.

La síntesis convencional de iminas requirió de mucho tiempo y más recursos para su ejecución (disolvente y horas de calentamiento) mientras que la síntesis mecanoquímica pudo llevarse a cabo en menor tiempo (15 min) y en ausencia de disolvente.

Se pudo apreciar que el sustituyente nitro (NO_2) electroatractor acelera la velocidad de reacción, al formarse el producto en menor tiempo que el benzaldehído, mientras que el grupo metoxi (CH_3O) electrodonador disminuye ligeramente la velocidad de reacción.

Es posible sustituir el método de síntesis de iminas convencional por el método mecanoquímico, garantizando la efectividad del procedimiento y contribuyendo al cuidado del medio ambiente por la ausencia de disolvente.

A partir de los cálculos teóricos realizados ha sido posible confirmar la disponibilidad al ataque nucleofílico de los carbonilos para la obtención de las bencilidenanilinas. El refinamiento de estos resultados es una perspectiva de trabajo a futuro que nos permite explicar de mejor manera el método mecanoquímico aquí propuesto.

Agradecimientos

Al Dr. José Luis Contreras Larios por el apoyo recibido en el laboratorio de procesos catalíticos.

Referencias

Aly M. F., Younes M. I., Metwally S. A. M. (1994). Non-decarboxylative 1,3-dipolar cycloadditions of imines of α-amino acids as a route to proline derivatives. *Tetrahedron*, 50: 3159-3168.

Carey F. A. (2006). Química Orgánica, 6ta. Ed. Mc Graw Hill, p. 738-739.

Cushman M., Nagarathnam D., Gopal D., Chakraborti A. K., Lin C. M., Hamel E. (1991). Synthesis and evaluation of stilbene and dihydrostilbene derivatives as potential anticancer agents that inhibit tubulin polymerization. *J. Med. Chem*., 34: 2579-2588.

Hadjipavlou-Litina D. J., Geronikaki A. A. (1998), Thiazolyl and benzothiazolyl Schiff bases as novel possible lipoxygenase inhibitors and antiinflammatory agents. Synthesis and biological evaluation. *Drug Des. Discov*., 15: 199-206.

Layer R. W. (1963). The chemistry of imines. *Chemical Reviews*, 63: 489–510.

Radulovic N. S., Miltojevic A. B., Vukicevic R. D. (2013) Simple and efficient one-pot solvent-free synthesis of *N*-methyl imines of aromatic aldehydes*. Chimie,* 16: 257-270.

Schellenberg K. A. (1963). The synthesis of secondary and tertiary amines by borohydride reduction. *J. Org. Chem.,* 28: 3259-3261.

Suresh R., Kamalakkannan D., Ranganathan K., Arulkumaran R., Sundararajan R., Sak-thinathan S. P. (2013). Solvent-free synthesis, spectral correlations and antimicrobial activities of some aryl imines. *Spectrochim. Acta Part A,* 101: 239 -248.

Tsuge O., Kanemasa R. (1989). Recent Advances in Azomethine Ylide Chemistry. *Adv. Heterocycl. Chem.,* 45: 231-349.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de derivados de Carbohidrato-Triazol-Esteroide con Potencial Actividad Biológica

Bautista Hernández Claudia Isbeth, Negrón Silva Guillermo Enrique*

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Recibido:
20/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
Carbohidrato, triazol, actividad biológica

Keywords
Carbohydrate, triazole, biological activity

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de 8 nuevos compuestos con buenos rendimientos químicos (72 - 98%). Estos compuestos poseen la característica de poseer en su estructura núcleos de carbohidrato, triazol y esteroides, los cuales están presentes en numerosas moléculas con actividad biológica y propiedades farmacológicas, tales como antibacteriales, antifúngicos, antivirales, anticancerígenos, antituberculosis, sólo por mencionar algunos. Todos los compuestos sintetizados se lograron caracterizar correctamente mediante Infrarrojo (IR), Espectroscopia de Masas de Alta Resolución (HRMS) y Resonancia Magnética Nuclear (NMR) de una y dos dimensiones.

ABSTRACT

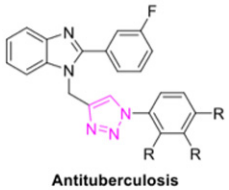
In this work, we report the synthesis of 8 new compounds with good chemical yields (72 - 98%). These compounds have the feature of possessing carbohydrate, triazole and steroid cores, which are in numerous molecules with biological activity and pharmacological properties, such as antibacterial, antifungal, antiviral, anticancer, antituberculosis. All synthesized compounds were correctly characterized by infrared (IR), High-Resolution Mass Spectroscopy (HRMS) and one- and two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Introducción

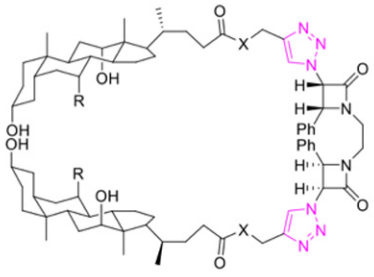
Los derivados de 1,2,3-triazol son compuestos orgánicos heterocíclicos con un amplio espectro de actividades biológicas y propiedades farmacológicas, tales como antibacteriales, antifúngicos, antivirales, anticancerígenos, antituberculosis, entre otros (Pore et al., 2014; Kelly et al., 2014; Srinivas et al., 2016; Hazra et al., 2008).



Antifúngico

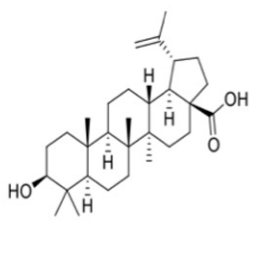


Antituberculosis

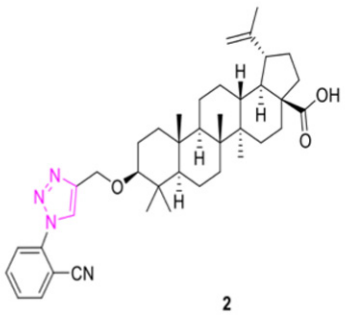


Antibacterial

Este núcleo es también altamente utilizado como conector entre dos moléculas biológicamente activas, como son esteroides, carbohidratos, lípidos, compuestos aromáticos, aminoácidos, compuestos heterocíclicos y fármacos, esto con el objetivo de favorecer un efecto sinérgico, obteniendo así un incremento en su actividad farmacológica comparada con la generada individualmente por cada molécula (Lauria et al., 2014; Santoyo-González et al., 2004; Santoyo-González et al., 2003; Brouard et al., 2011; Thorson et al., 2005). Un ejemplo concreto es el caso del ácido betulínico (**1**) y su derivado de triazol **2**, los cuales poseen un efecto citotóxico frente a varios tipos de cáncer humano, siendo el segundo el que mostró un mejor efecto inhibidor (Tabla 1) (Sangwan et al., 2013).



Ácido betulínico (**1**)



2

Tabla 1. Valores de IC_{50} en μM del ácido betulínico (**1**) y su derivado de triazol **2** en varios tipos de cáncer humano.

Compuesto	Cáncer de		
	sangre	pecho	pulmón
1	20	37	31
2	4.5	4.8	5.0

La síntesis de triazoles se realiza mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre una azida y un alquino terminal, 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). No obstante, años más tarde la formación exclusiva del regioisómero-1,4 se favoreció al catalizar la reacción con sales de cobre en presencia de agentes reductores (Figura 1) (Sharpless et al., 2002; Meldal et al., 2002).

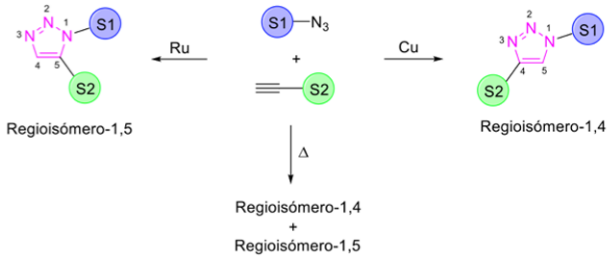


Figura 1. Comparación regioselectiva en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar.

La síntesis de glucósidos de 1,2,3-triazoles reciben una importante atención por los químicos sintéticos debido a su gran actividad biológica. Con la finalidad de contribuir en la preparación de nuevos compuestos con los núcleos carbohidrato-triazol-esteroide con potencial actividad biológica, en este trabajo se sintetizaron los compuestos **5-8**, **10**, **11**, **13** y **14**.

Metodología

Síntesis de los compuestos carbohidrato-triazol-esteroide 5-8, 10, 11, 13 y 14

Síntesis del compuesto 5

A un tubo (10 mL) para microondas se adicionó el compuesto **3** (100 mg, 0.279 mmol), **4** (232 mg, 0.558 mmol), HTc (Cu/Al) (40 mg) y ascorbato de sodio (40 mg, 0.202 mmol) en EtOH/H_2O (3:1 v/v, 4 mL). La mezcla de reacción se llevó bajo radiación de microondas (30 W) a 100 °C por 5 min. El crudo de reacción se purificó

mediante cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (45:55 v/v).

Hidrólisis del compuesto 5

A una solución de **5** (500 mg, 0.420 mmol) en CH_2Cl_2/MeOH (1:5 v/v, 30 mL) se adicionó NaOH acuoso al 15% (1.7 mL, 6.375 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C por 3 h. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna eluyendo con AcOEt /MeOH (96:04 v/v).

Síntesis de los derivados propargilados 7 y 8

A una solución enfriada a 0 °C de **6** (500 mg, 0.430 mmol) en DMF (15 mL) se adicionó 4-DMAP (395 mg; 3.233 mmol), EDC.HCl (370 mg, 1.930 mmol), HOBt (100 mg, 0.653 mmol) y alcohol propargílico (150 µL; 2.577 mmol). La mezcla se llevó a temperatura ambiente y se agitó durante 24 h. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (30:70 v/v).

A una solución enfriada a 0 °C de **6** (500 mg, 0.430 mmol) en THF (20 mL) se adicionó gota a gota DIPEA (225 µL; 1.292 mmol) y la mezcla se agitó por 15 min. Posteriormente se adicionó gota a gota el $ClCO_2Et$ (185 µL, 1.935 mmol) y la mezcla de reacción se agitó por una hora más. Después la mezcla de reacción se en frio a –60°C se adicionó la propargilamina (165 µL, 2.576 mmol) y la mezcla de reacción se agitó por 2 horas. El crudo de reacción se purificó mediante cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (10:90 v/v).

Síntesis de los derivados 10 y 11

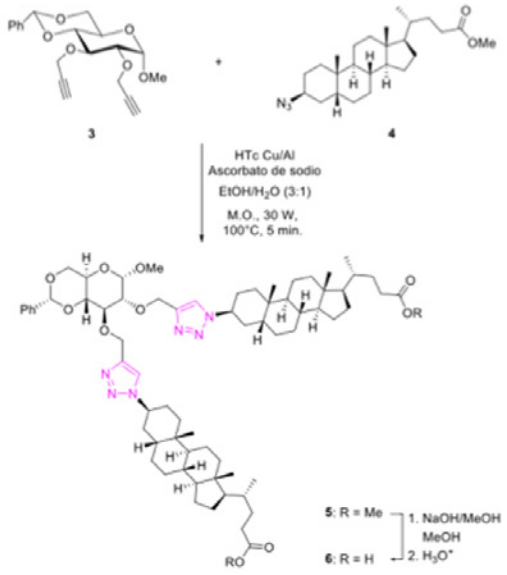
En un matraz de balón de 25 mL se adicionó el correspondiente derivado porpargilado **7** (100 mg, 0.081 mmol) o **8** (100 mg, 0.081 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (2.3 mg, 4 mol%), CuI (0.9 mg, 6 mol%) y el matraz se purgo con N_2. Posteriormente se adicionó 3 mL de una mezcla de THF/DIPEA (2:1 v/v) y 1,4-diidobenceno (20 µL, 0.179 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 24 h. Los correspondientes crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (35:65 v/v) para dar el compuesto **10** y con éter de petróleo/AcOEt (10:90 v/v) para dar el compuesto **11**.

Síntesis de los derivados 13 y 14

A un tubo (10 mL) para microondas se adicionó el correspondiente derivado propargilado **7** (100 mg, 0.081 mmol) o **8** (100 mg, 0.081 mmol), la azida **12** (67 mg, 0.179 mmol), HTc (Cu/Al) (40 mg) y ascorbato de sodio (40 mg, 0.202 mmol) en EtOH/H_2O (3:1 v/v, 4 mL) (Negrón et al. 2016). La mezcla de reacción se llevó bajo radiación de microondas (30 W) a 80 °C por 5 min. Los correspondientes crudos de reacción se purificaron mediante cromatografía en columna eluyendo con éter de petróleo/AcOEt (20:80 v/v) para dar el compuesto **13** y con AcOEt/MeOH (95:05 v/v) para dar el compuesto **14**.

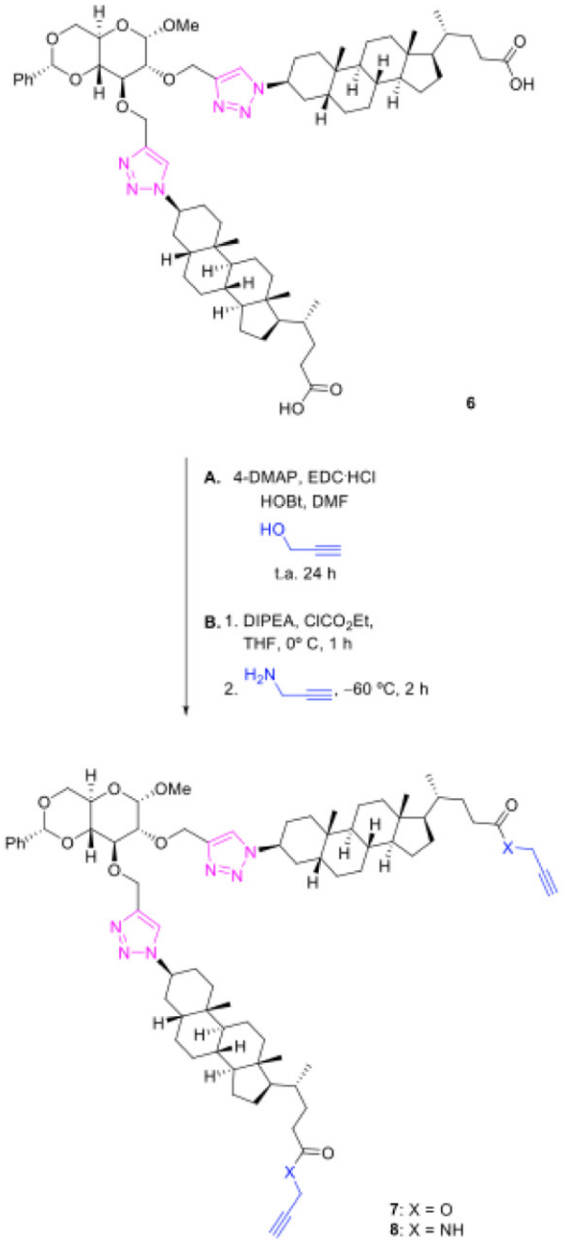
Resultados y discusión

Con la finalidad de obtener un nuevo derivado carbohidrato-ditriazol-diesteroide, el cual sirvió como compuesto de partida para la obtención de una serie de derivados con potencial actividad biológica, inicialmente se llevó a cabo la síntesis del compuesto **5** al hacer reaccionar el derivado dipropargilado de la methyl 4,6-O-benciliden-α-D-glucopiranosa (**3**) con el derivado de azida del litocolato de metilo (**4**) bajo condiciones de reacción de cicloadición 1,3-dipolar, utilizando hidrotalcita Cu/Al calcinada como catalizador y al ascorbato de sodio como agente reductor, obteniéndose el compuesto **5** con un 94% de rendimiento (Esquema 1). Cabe mencionar que la hidrotalcita Cu/Al calcinada ya se ha caracterizado y utilizado en nuestro grupo de investigación en la síntesis de 1,4-disustituidos 1,2,3-triazoles con excelentes resultados. Una vez sintetizado el compuesto carbohidrato-ditriazol-esteroide **5**, se llevó a cabo su hidrolisis con NaOH acuoso al 15% y MeOH, generando al compuesto carbohidrato-ditriazol-diesteroide **6** en 98% de rendimiento (Esquema 1).



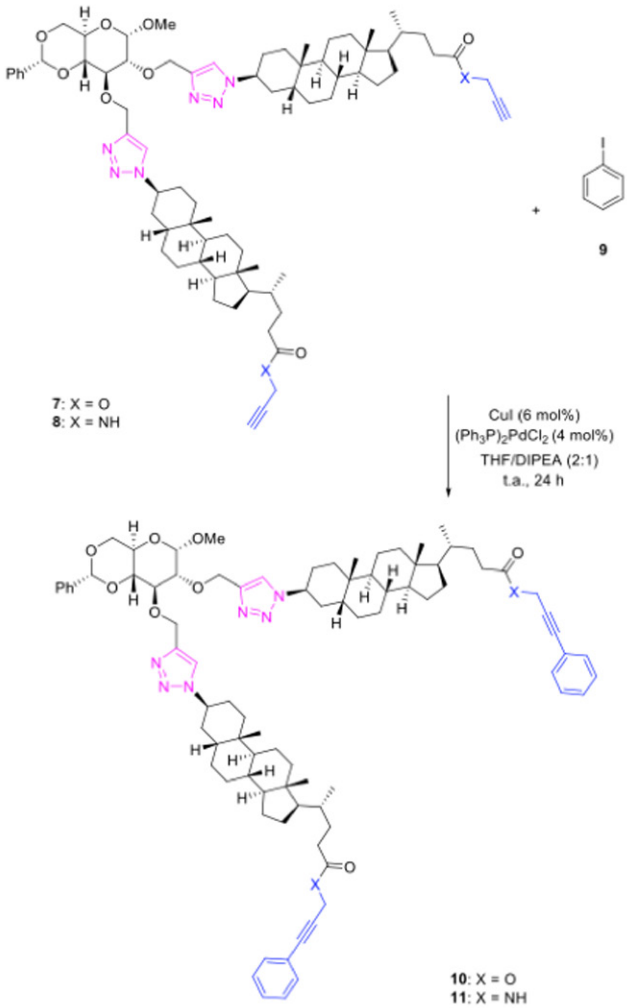
Esquema 1. Síntesis de los compuestos carbohidrato-ditriazol-diesteroide **5** y **6**.

Una vez obtenido el compuesto **6** se llevó a cabo la formación de los derivados dipropargilados **7** y **8** con la finalidad de posteriormente preparar diversos derivados mediante las reacciones de Sonogashira y Huisgen. Para la obtención del derivado éster dipropargilado **7**, el compuesto **6** se trató con 4-DMAP, EDC·HCl, HOBt y alcohol propargílico dando lugar al compuesto **7** en 80% de rendimiento (Esquema 2). Mientras que para síntesis del derivado *amida* dipropargilado **8**, el compuesto **6** se trató con DIPEA, ClCO2Et y propargilamina generando el compuesto **8** con un rendimiento del 78% (Esquema 2).



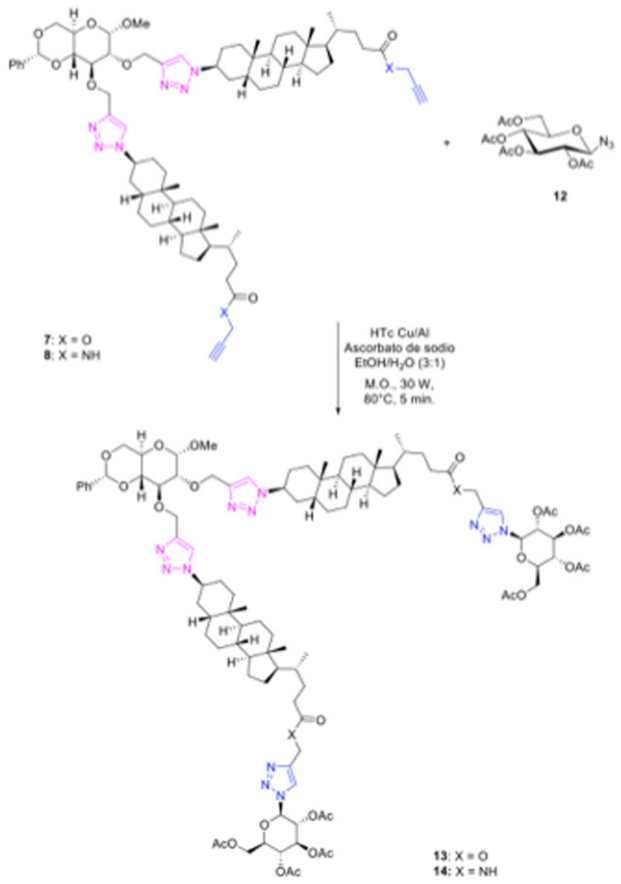
Esquema 2. Síntesis de los compuestos dipropargilados **7** y **8**.

Con los derivados dipropargilados **7** y **8** sintetizados y caracterizados se exploró su reactividad frente a las reacciones de Sonogashira y Huisgen. Mediante la reacción de Sonogashira se obtuvieron los compuestos **10** (77%) y **11** (75%) al hacer reaccionar los derivados dipropargilados **7** y **8** con iodobenceno (**9**) en presencia de $PdCl_2(PPh_3)_2$ como catalizador y CuI como co-catalizador (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de los compuestos **10** y **11**.

Así también, los derivados dipropargilados 7 y 8 se sometieron a una segunda reacción de cicloadicción 1,3-dipolar. Los compuestos 7 y 8 se hicieron reaccionar con la 2,3,4,6-tetra-O-actil-β-D-glucopiranosil azida (12) obteniéndose los compuestos carbohidrato-ditriazol-(72%) (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de los compuestos **13** y **14**.

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante IR, masas de alta resolución y RMN de ^{1}H y ^{13}C, y para su completa y correcta asignación se obtuvieron espectros en dos dimensiones COSY, HSQC y HMBC.

Conclusiones

Se logró sintetizar 8 nuevos compuestos con buenos rendimientos 72 - 98%. Dichos compuestos contienen en su estructura núcleos de carbohidratos y esteroides conectados mediante un núcleo de triazol, lo que sugiere que estos compuestos son potencialmente biológicamente activos y podrían ser evaluados como antibacteriales, antifúngicos, antivirales o anticancerígenos.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Resonancia Magnética Nuclear, a los Proyectos CONACyT 181448 y Divisional CB010-13, UAM-A, así como a la beca posdoctoral CONACyT (No. de Convenio 291053 UAM-A).

Referencias

Brouard I., Pérez-Labrada K., Morera C., Estévez F., Bermejo J., Rivera D. G. (2011). 'Click' synthesis of triazole-based spirostan saponin analogs. *Tetrahedron*, 67: 7713–7727.

Hazra B. G., Vatmurge N. S., Pore V. S., Shirazi F., Deshpande M. V., Kadreppa S., Chattopadhyayc S., Gonnaded R. G. (2008). Synthesis and biological evaluation of bile acid dimers linked with 1,2,3-triazole and bis-β-lactam. *Org. Biomol. Chem*., 6: 3823–3830.

Huisgen R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angewandte Chemie. Int. Ed*., 2: 633-645.

Kelly D. E., Kelly S. L., Parker J. E., Warrilow A. G. S., Price C. L., Mullins J. G. L. (2014). Resistance to antifungals that target CYP51. *J. Chem. Biol*., 7:143–161.

Lauria A., Delisi R., Mingoia F., Terenzi A., Martorana A., Barone G., Almerico A. M. (2014). 1,2,3-Triazole in Heterocyclic Compounds, Endowed with Biological Activity, through 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Eur. J. Org. Chem.*: 3289–3306.

Meldal M., Tornøe C. W., Christensen C. (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.,* 67: 3057-3064.

Negrón-Silva G. E., González O. R., Urquiza-Castro C. I., Angeles-Beltrán D., Lomas-Romero L., Gutiérrez-Carrillo A., Lara V. H., Santillan R., Morales-Serna J. A. (2016). Cu-Al mixed oxde catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Advances*, 6: 63660- 63666.

Pore V. S., Agalave S. G., Maujan S. R., (2011). Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores. *Chem. Asian J.*, 6: 2696–2718.

Sangwan P. L., Majeed R., Chinthakindi P. K., Khan I., Dangroo N. A., Thota N., Hamid A., Sharma P. R., Saxena A. K., Koul S. (2013). Synthesis of 3-O-propargylated betulinic acid and its 1,2,3-triazoles as potential apoptotic agents. *Eur. J. Med. Chem*., 63: 782–792.

Santoyo-Gonzales F., Casas-Solvas J. M., Vargas-Berenguel. A., Capitán-Vallvey. L. F. (2004). Convenient Methods for the Synthesis of Ferrocene-Carbohydrate Conjugates. *Org. Lett*., 6: 3687–3690.

Santoyo-González F., Pérez-Balderas F., Ortega-Muñoz M., Morales-Sanfrutos J., Hernández-Mateo F., Calvo-Flores F. G., Calvo-Asín J. A., Isac-García J. (2003). Multivalent Neoglycoconjugates by Regiospecific Cycloaddition of Alkynes and Azides Using Organic-Soluble Copper Catalysts. *Org. Lett*., 5: 1951–1954.

Sharpless K. B., Rostovtsev V. V., Green L. G., Fokin V. V. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41: 2596–2599.

Srinivas A., Santhosh M., Sunitha M., Karthik P., Srinivas K., Reddy K. V. (2016). Synthesis and Biological Evaluation of Triazole linked Thiazolidenone Glycosides. *Acta Chim. Slov*, 63: 827–836.

Thorson J. S., Fu X., Albermann C., Zhang C. (2005). Diversifying Vancomycin via Chemoenzymatic Strategies. *Org. Lett.*, 7: 1513–1515.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina

Martínez Cruz Ivonne Karina[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Lomas Romero Leticia[2], Morales Serna José Antonio[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. Av. San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Cuidad de México, C. P. 09340. México.

*Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Recibido:
20/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
Teofilina, "click", multicomponentes, 1,2,3-triazoles

Keywords
Theophylline, "click", multicomponents, 1,2,3-triazoles

RESUMEN

Se logró la obtención de una familia de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina mediante la reacción de multicomponentes tipo "click", utilizando hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al como catalizador. El objetivo de este trabajo fue probar que este procedimiento elimina el manejo de azidas orgánicas, generándolas in "situ" dentro de la reacción. Todos los nuevos compuestos se caracterizaron mediante resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H) y carbono (^{13}C), espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectrometría de masas de alta resolución (ESITOF). Previamente se han descrito una gran variedad de compuestos constituidos por unidades de teofilina-triazol, que exhiben propiedades biológicas y/o inhibidores de la corrosión ácida de aceros.

ABSTRACT

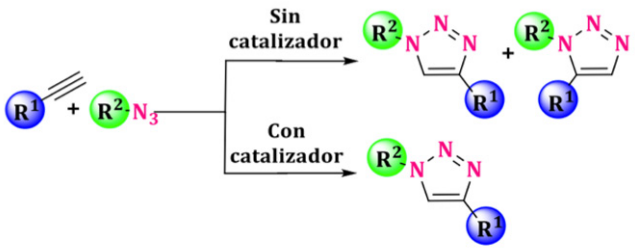
A family of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole derivatives of theophylline were obtained by the "click" type multicomponent reaction, using calcined hydrotalcite (HTc) Cu / Al as catalyst. The objective of this work was to prove that this process eliminates the handling of organic azides, generating them in situ within the reaction. All new compounds were characterized by nuclear magnetic resonance of proton (^{1}H) and carbon (^{13}C), infrared spectroscopy (IR) and high resolution mass spectrometry (ESI-TOF). A wide variety of compounds consisting of theophylline-triazole units, which exhibit biological and / or acid corrosion inhibitor properties of steels, have been previously described.

Introducción

La teofilina es una metilxantina, que forma parte de una serie de compuestos que exhiben propiedades anticancerígenas y antimicrobianas (Chari et al., 2016) y presenta actividad inhibidora de la corrosión del cobre (Antonijević, 2014).

Los 1,2,3-triazoles estructuralmente están presentes en una gran variedad de compuestos y poseen actividad antimicrobiana y citotóxica (Ramadan et al., 2015), y también actúan como inhibidores de corrosión de aceros (Negrón et al., 2016).

La síntesis de 1,2,3-triazoles se lleva a cabo mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos terminales, conocida como la reacción de Huisgen. Los productos de esta reacción son dos regioisómeros, 1,4 y 1,5 del 1,2,3-triazol (Huisgen, 1963). La cicloadición 1,3-dipolar alquino-azida catalizada por cobre (CuAAC), fue reportada simultáneamente y de manera independiente por los grupos de (Meldal, 2012) en Dinamarca y (Sharpless, 2012) en Estados Unidos, lo que permite obtener de manera regioselectiva 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos bajo condiciones suaves de reacción (Esquema 1).



Esquema 1. Esquema general de la síntesis de 1,2,3-triazoles sin y con catalizador de Cu(I).

En virtud de la tolerancia de los grupos funcionales a las condiciones de la reacción CuAAC, ha permitido que se pueda generar in "situ" una azida orgánica haciendo que la CuAAC adquiera el carácter de una reacción de multicomponentes (MCR) y "click", esto significa que la reacción tiene un amplio alcance, rendimientos altos y genera productos inofensivos (Tiwari et al., 2016), además permite generar una estructura compleja a partir de moléculas simples y con una alta eficiencia atómica (Müller et al., 2015).

El uso de catalizadores heterogéneos tipo hidrotalcitas calcinadas Cu/Al (Negrón et al., 2016) y el calentamiento por microondas en este tipo de reacciones permite llevar a cabo reacciones en menos tiempo.

Con la finalidad de contribuir en la síntesis de nuevos derivados con posible actividad biológica o propiedades inhibidoras de la corrosión, en este trabajo se sintetizo una familia de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina mediante la reacción de multicomponentes tipo "click".

Metodología

Síntesis de 1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (2)

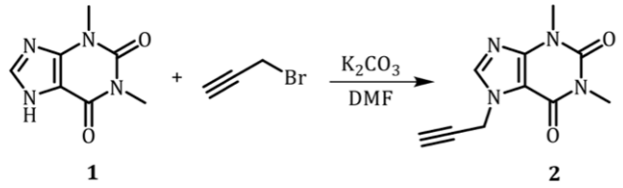
En un matraz bola con una barra de agitación magnética, se colocaron 11.1 mmoles de teofilina (**1**), 14.4 mmoles carbonato de potasio, 30 mL de DMF y se agitó a temperatura ambiente. Después de 20 minutos se añadió 22.2 mmoles de bromuro de propargilo a la mezcla de reacción y se calentó a 85 °C por 2 h. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina, el crudo de reacción fue enfriado a 0 °C, se añadió agua y se formó un sólido, el cual fue filtrado, obteniéndose a **2** con un rendimiento del 90% (Chari et al, 2016).

Procedimiento general para la síntesis de los 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos (3-7)

En un tubo de microondas con una barra de agitación magnética, se colocaron, 1 mmol de 1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (**2**), 0.2 mmoles de ascorbato de sodio, 1.2 mmoles de azida de sodio, 1.2 mmoles del correspondiente haluro de bencilo y 40 mg de hidrotalcita calcinada Cu/Al, disueltos en 6 mL de etanol-agua (3:1), la reacción se colocó en un reactor de microondas (CEM discover) durante 30 min a 80 °C. La reacción fue monitoreada por TLC, posteriormente se centrífugo para retirar la hidrotalcita calcinada Cu/Al, se añadió agua y se extrajo con diclorometano, se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna eluida con CH_2Cl_2-EtOH (95:05) para obtener puros los correspondientes productos **3-7**, los cuales fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear, infrarrojo y espectrometría de masas de alta resolución.

Resultados y discusión

Este trabajo se inició con la síntesis del derivado propargilado de la teofilina **2**, el cual es el alquino clave para la síntesis de los nuevos triazoles. Así, la teofilina (**1**) se hizo reaccionar con bromuro de propargilo en presencia de carbonato de potasio y DMF, obteniéndose al compuesto **2** con un rendimiento del 90% (Esquema 2).



1 2

Esquema 2. Síntesis de 1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (**2**).

Una vez obtenido el compuesto **2**, nuestra atención se enfocó en la síntesis de los nuevos 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina **3-7** mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar alquino-azida. Es importante resaltar que la reacción de multicomponentes tipo "Click" permitió llevar a cabo la formación de la azida orgánica "in situ", la cual reacciona inmediatamente con el alquino para generar a los 1,2,3-triazoles, haciendo así a esta reacción más eficiente y sobre todo menos peligrosa. Así, el derivado propargilado **2** se hizo reaccionar con una seria de cloruros y bromuros de bencilo en presencia de NaN_3, hidrotalcita calcinada Cu/Al como catalizador heteroheneo y ascorbato de sodio en una mezcla de EtOH-H_2O (3:1) como disolvente (Tabla 1). La mezcla de reacción se llevó bajo radiación de microondas (30 W) a 80 °C por 30 min. Como se puede observar en la tabla 1, los compuestos se obtuvieron en buenos rendimientos, siendo el derivado **4** con el átomo de flúor el que se obtuvo con el mayor rendimiento (Entra 2). Cabe mencionar que la hidrotalcita calcinada Cu/Al ya se ha caracterizado y utilizado en nuestro grupo de investigación en la síntesis de 1,4-disustituidos 1,2,3-triazoles con excelentes resultados (Negrón, 2016).

Tabla 1. Rendimientos de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina.



2 3-7

Entrada	Compuesto	X	R	Rendimiento (%)
1	**3**	Cl	H	78
2	**4**	Cl	F	90
3	**5**	Cl	Cl	76
4	**6**	Br	Br	63
5	**7**	Br	I	68

El derivado propargilado **2** y los 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos **3-7** fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón (^1H), carbono (^{13}C), espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas de alta resolución (ESI-TOF).

1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (2)

P.f. 220-226 °C. ^1H RMN (500.13 MHz, CDCl3): δ (ppm)= 2.60 (1H, t, J=2.61 Hz, H12), 3.41 (3H, s, N1-CH3), 3.60 (3H, s, N3-CH3), 5.17 (2H, dd, J= 2.6, 0.62 Hz, H10), 7.83 (1H, t, J=0.53 Hz, H8). ^{13}C NMR (125.77 MHz, CDCl3): δ= 27.96 (N1-CH3), 29.79 (N3-CH3), 36.44 (C10), 75.43 (C11), 76.07 (C12), 106.71 (C5), 140.42 (C8), 148.92 (C4), 151.60 (C2), 155.23 (C6). FT-IR/ATR ν_{max}/cm^{-1}: 3243.55, 3111.71, 2946.11, 2127.13, 1703.88, 1651.15, 1543.95, 1477.34, 1437.21, 1373.59, 1232.32, 1190.89, 1025.01, 977.45, 744.20.

7-((1-bencil-1H-1,2,3- triazol-4-il) metil)-1,3-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (3)

P.f. 169-172 °C. ^1H RMN (500.13 MHz, CDCl3): δ= 3.38 (3H, s, N1-CH_3), 3.56 (3H, s, N3-CH_3), 5.49 (2H, s, H13), 5.56 (2H, s, H10), 7.26 (2H, m, H15), 7.36 (3H, m, H17, H16), 7.75 (1H, s, H12), 7.81 (1H, s, H8). ^{13}C NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ= 27.98 (N1-CH_3), 29.81 (N3-CH_3), 41.48 (C10), 54.32 (C13), 106.45 (C5), 123.48 (C12), 128.09 (C15), 128.89 (C17), 129.15 (C16), 134.23 (C14), 141.32 (C8), 142.52 (C11), 148.93 (C4), 151.58 (C2), 155.40 (C6). FT-IR/ATR ν_{max}/cm^{-1}: 3114.70, 2957.28, 1690.39, 1650.26, 1546.81, 1453.58, 1214.63, 1021.75, 749.91. HRMS (ESI-TOF) calculado para $C_{17}H_{18}N_7O_2$ + H^+: 352.1516; encontrado: 352.1514.

7-((1-(4-fluorobencil)-1H-1,2,3-triazol-4-il) metil)-1,3-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (4)

P.f. 182-186 °C. ^1H RMN (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ= 3.39 (3H, s, N1-CH_3), 3.56 (3H, s, N3-CH_3), 5.47 (2H, s, H13), 5.56 (2H, s, H10), 7.06 (2H, t, *J*= 8.61 Hz, H15), 7.26 (2H, dd, *J*= 8.64, 4.34 Hz, H16), 7.75 (1H, s, H12), 7.82 (1H, s, H8). ^{13}C NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ= 27.99 (N1-CH_3), 29.82 (N3-CH_3), 41.47 (C10), 53.58 (C13), 106.45 (C5), 116.09 (C15), 116.31 (C15), 123.39 (C12), 129.98 (C16), 130.06 (C16), 141.35 (C8), 142.65 (C11), 148.99 (C4), 151.59 (C2), 155.44 (C6), 161.69 (C14 o C17), 164.17 (C14 o C17). FT-IR/ATR ν_{max}/cm^{-1}: 3144.88, 3116.27, 3000.48, 2960.31, 1691.08, 1651.91, 1549.09, 1512.06, 1456.51, 1226.98, 1023.54, 786.67, 750.59, 615.31, 522.38. HRMS (ESI-TOF) calculado para $C_{17}H_{17}N_7O_2F$ + H^+: 370.1422; encontrado: 370.1419.

7-((1-(4-clorobencil)-1H-1,2,3-triazol-4-il) metil)-1,3-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (5)

P.f. 195-198 °C. ^{1}H RMN (400.13 MHz, CDCl3): δ= 3.39 (3H, s, N1-CH_3), 3.56 (3H, s, N3-CH_3), 5.47 (2H, s, H13), 5.56 (2H, s, H10), 7.20 (2H, d, *J*= 8.42 Hz, H15), 7.34 (2H, d, *J*= 842. Hz, H16), 7.77 (1H, s, H12), 7.82 (1H, s, H8). ^{13}C NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ= 27.98 (N1-CH_3), 29.81 (N3-CH_3), 41.45 (C10), 53.58 (C13), 106.45 (C5), 123.53 (C12), 129.38 (C15), 129.44 (C16), 132.72 (C14), 135.01 (C17), 141.36 (C8), 142.77(C11), 149 (C4), 151.58 (C2), 155.44 (C6). FT-IR/ATR v_{max}/cm^{-1}: 3096.88, 3052.15, 2960.28, 1688.25, 1650.83, 1555.24, 1406.79, 1220.94, 1082.17, 1045.89, 978.31, 848.97, 785.63, 770.92, 608.01, 494.81. HRMS (ESI-TOF) calculado para $C_{17}H_{17}N_7O_2Cl + H^+$: 386.1127; encontrado: 386.1124.

7-((1-(4-bromobencil)-1H-1,2,3-triazol-4-il) metil)-1,3-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (6)

P.f. 194-198 °C. ^{1}H RMN (500.13 MHz, CDCl3): δ= 3.39 (3H, s, N1-CH_3), 3.56 (3H, s, N3-CH_3), 5.45 (2H, s, H13), 5.56 (2H, s, H10), 7.13 (2H, d, *J*= 8.65 Hz, H15), 7.49 (2H, d, *J*= 8.61 Hz, H16), 7.76 (1H, s, H12), 7.80 (1H, s, H8). ^{13}C NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ= 27.96 (N1-CH_3), 29.79 (N3-CH_3), 41.46 (C10), 53.62 (C13), 106.45 (C5), 123.09 (C17), 123.49 (C12), 129.69 (C15), 132.33 (C16), 133.24 (C14), 141.31 (C8), 142.81 (C11), 149 (C4), 151.56 (C2), 155.42 (C6). FT-IR/ATR v_{max}/cm^{-1}: 3134.60, 3095.80, 3049.46, 2960.09, 1687.19, 1650.07, 1554.67, 1450.68, 1405.55, 1220.14, 1103.66, 1030.53, 978.62, 847.88, 607.67, 488.92. HRMS (ESI-TOF) calculado para $C_{17}H_{17}N_7O_2Br + H^+$: 430.0621; encontrado: 430.0618.

7-((1-(4-yodobencil)-1H-1,2,3-triazol-4-il) metil)-1,3-dimetil-3,7-dihidro-1H-purina-2,6-diona (7)

P.f. 180-184 °C. ^{1}H RMN (400.13 MHz, CDCl3): δ= 3.39 (3H, s, N1-CH_3), 3.56 (3H, s, N3-CH_3), 5.44 (2H, s, H13), 5.56 (2H, s, H10), 7.00 (2H, d, *J*= 8.38 Hz, H15), 7.69 (2H, d, *J*= 8.37 Hz, H16), 7.76 (1H, s, H12), 7.82 (1H, s, H8).^{13}C NMR (100.61 MHz, $CDCl_3$): δ= 28.02 (N1-CH_3), 29.84 (N3-CH_3), 41.46 (C10), 53.73 (C13), 94.76 (C17), 106.44 (C5), 123.54 (C12), 129.88 (C15), 133.88 (C14), 138.29 (C16), 141.35 (C8), 142.72 (C11), 148.98 (C4), 151.58 (C2), 155.43 (C6). FT-IR/ATR v_{max}/cm^{-1}: 3143.55, 3115.45, 2958.37, 1690.45, 1651.19, 1548.13, 1456.04, 1218.88, 1006.66, 750.30, 615.40, 498.95. HRMS (ESI-TOF) calculado para $C_{17}H_{17}N_7O_2I + H^+$: 478.0483; encontrado: 478.0478.

Conclusiones

Se lograron sintetizar una familia de 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos derivados de teofilina en buenos rendimientos mediante la reacción de tres componentes tipo "click" (derivado propargilado, NaN_3, haluros de bencilo), asistida por microondas y utilizando como catalizador la hidrotalcita calcinada (HTc) Cu/Al, el cual es fácil de recuperar y reutilizar. Estos nuevos compuestos se encuentran formados por dos núcleos con importante actividad biológica y propiedades inhibidoras de la corrosión, por lo cual dicha propiedad está siendo evaluada y los resultados se reportarán más adelante.

Agradecimientos

A los Proyectos CONACyT 181448, Divisional CB010-13 UAM-A y la beca de ayudante SNI.

Referencias

Antonijević M., Petrović M. (2015). Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008-2014. A Review. Int. *J. Electrochem. Sci*., 10: 1027–1053.

Chari A., Raju R., Kotla R., Babu M., Wudayagiri R., Donthabakthuni S., Maroju R., Baburao K., Parasa L. (2016). Design, synthesis, anticancer, antimicrobial activities and molecular docking studies of theophylline containing acetylenes and theophylline containing 1,2,3-triazoles with variant nucleoside derivatives. *Eur. J. Med. Chem*., 123: 379-396.

Huisgen, R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angewandte Chemie*. Int. Ed., 2: 633-645.

Meldal M., Tornøe C., Christensen C. (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem*., 67: 3057–3062.

Müller T., Hassana S. (2015). Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition *Adv. Synth. Catal*., 357: 617–666.

Negrón G., González R., Román V., Espinoza A., Rodríguez 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.

Negrón G., Lomas L., González R., Urquiza C., Angeles D., Gutiérrez A., Lara V., Santillan R., Morales J. (2016). Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Advances*, 6: 63660- 63666.

Ramadan M., Ali H., Moselhy M. (2015). Click reaction based synthesis, antimicrobial, and cytotoxic activities of new 1,2,3-triazoles. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25: 2824–2830.

Sharpless K., Fokin V., Rostovtsev V., Green L. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem., Int*. Ed., 41: 2596–2599.

Tiwari V., Mishra B., Mishra K., Mishra N. Singh A., Chen X. (2016). Cu-Catalyzed Click Reaction in Carbohydrate Chemistry. *Chem. Rev*. 116: 3086–3240.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de Triazoles Tricíclicos Fusionados Vía Cicloadición Intramolecular [3+2]

Cortezano Arellano Omar, 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:
20/junio/2017

Aceptado:
31/agosto/2017

Palabras clave
Triciclos, cicloadición, triazoles

Keywords
Tricycles, cycloaddition, triazoles

RESUMEN

En el presente trabajo reportamos una síntesis asequible, eficiente y atractiva para la formación de triazoles tricíclicos fusionados con dos centros quirales definidos. A partir de una reacción de multicomponentes, que previamente se logró obtener propargilaminas de modo diastereoselectivo, estas fueron aprovechadas y funcionalizadas para llevar a cabo la incorporación de una azida y promover una cicloadición intramolecular *in situ.*

ABSTRACT

In the present work, we report an affordable, efficient and attractive synthesis for the formation of tricyclic triazoles fused with two defined chiral centers. From a multicomponent reaction, which was previously able to obtain propargylamines in diastereoselective mode, these were exploited and functionalized to carry out the incorporation of an azide and promote an intramolecular cycloaddition in situ.

Introducción

Las reacciones de multicomponentes ofrecen una amplia gama para aplicar procedimientos *one pot* al combinar tres o más productos de partida logrando así la síntesis de moléculas complejas y al mismo tiempo reduciendo costos, residuos y, por ende, el incremento del rendimiento químico en una reacción (Dömling et al., 2012). La síntesis de propargilaminas han atraído la atención en los últimos años por ser consideradas intermediarios sintéticos clave para la síntesis de compuestos biológicamente activos (Olanow, 2006), síntesis de productos naturales (Xu et al., 2004) y como precursores para la preparación de compuestos heterocíclicos nitrogenados (Litinas et al., 2011).

La cicloadición de Huisgen entre azidas y alquinos es una herramienta poderosa para la síntesis de 1,2,3-triazoles (Padwa, 1984). Algunas estrategias novedosas destacan aquellas catalizadas por cobre (I) con azidas en fase sólida (Meldal, et al.,2002), el uso de sulfato de cobre y ascorbato de sodio (Sharpless et al., 2002) y la cicloadicion entre un alquino y una azida orgánica catalizada por rutenio (Fokin et al., 2005). En la actualidad se han reportado 1,2,3-triazoles derivados de carbohidratos (Zhang et al., 2012), aminoácidos (Deng et al., 2012) y de chalconas (Ramaganthan et al., 2015), (Figura 1).

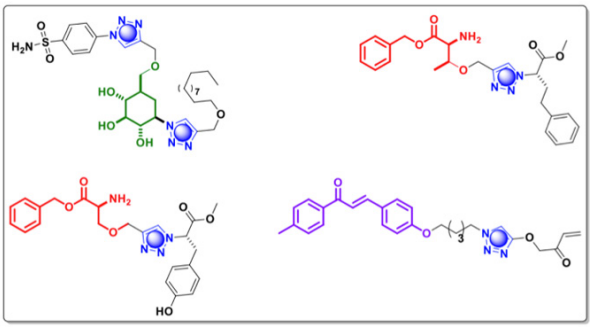


Figura 1. Triazoles representativos.

Recientemente nuestro grupo de investigación reportó la síntesis de multicomponentes de 1,2,3-triazoles derivados de pirimidina (Negrón-Silva et al., 2013), 2-mercaptobencimidazol (Negrón-Silva et al., 2014) y de dihidropirimidonas (Negrón-Silva et al., 2016).

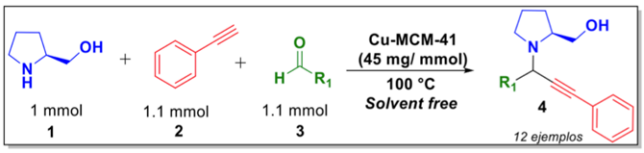
Uno de los grandes problemas que enfrenta la industria petrolera son los procesos de corrosión que sufren los ductos al transportar la mezcla de hidrocarburos, por lo que ha surgido el gran desafío de desarrollar diferentes sustancias que puedan impedir dicha corrosión y al mismo tiempo, sean menos agresivos con el medio ambiente. Los triazoles se perfilan como candidatos idóneos al inhibir la corrosión de acero en medio ácido.

Debido a lo anterior, existe un gran potencial de emplear a las propargilaminas como intermediarios sintéticos para preparar compuestos que contengan en su estructura el fragmento triazólico. De ahí la gran necesidad de desarrollar nuevas metodologías sintéticas para construir este tipo de moléculas de gran importancia.

Metodología

Procedimiento *one-pot* para la síntesis diastereoselectiva de las propargilaminas 4

En un matraz de 5 mL, se colocó 1.1 mmol de fenilacetileno **2**, 1 mmol de (*S*)-prolinol **1**, 1.1 mmol del aldehído correspondiente **3** 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 1).



Esquema 1.

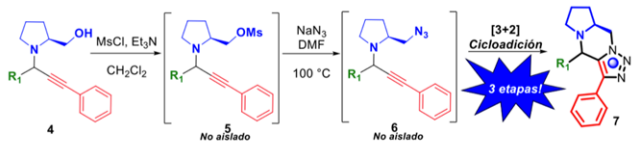
Posteriormente, a la mezcla de reacción se adicionó 5 mL de EtOAc, se centrifugó a 2500 rpm durante 10 minutos y el disolvente se evaporó a presión reducida. Finalmente, la mezcla se purificó a través de cromatografía flash en columna y el diastereoisómero mayoritario de **4** se caracterizó por IR, HRMS, RMN de ^{1}H y ^{13}C respectivamente, (Negrón-Silva et al., 2017).

Procedimiento para la síntesis de triazoles tricíclicos fusionados vía cicloadición intramolecular [3+2]

En un matraz de 25 mL se disolvió la propargilamina **4** (1 mmol) en 10 mL de CH_2Cl_2 anhidro y bajo atmósfera inerte a 0 °C, se adicionó la Et_3N (2 mmol) seguido del MsCl (2 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 8 h, se agregó H_2O (5 mL) y se realizaron extracciones con CH_2Cl_2 (3x5 mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4, se filtró y se evaporó a presión reducida. El producto obtenido **5** se utilizó como crudo para la siguiente reacción.

El crudo de la propargilamina mesilada **5** (1 mmol) se disolvió en 10 mL de DMF, se agregó la NaN_3 y la mezcla de reacción se calentó a 110 °C durante 12 h. Se realizaron extracciones con EtOAc (3x10 mL), la fase orgánica se lavó con una solución saturada de NH_4Cl (1x10 mL), se secó con Na_2SO_4, se filtró y se evaporó a presión reducida. Finalmente, la mezcla se purificó a

través de cromatografía flash en columna (2:1 Hex-EtOAc) para obtener los triazoles tricíclicos fusionados **7** que fueron caracterizados por IR, HRMS, RMN de ^{1}H y ^{13}C respectivamente, (Esquema 2).

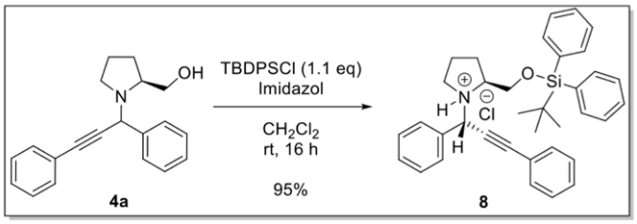


Esquema 2.

Resultados y discusión

Determinación de la configuración absoluta del nuevo centro estereogénico de las propargilaminas

Uno de los problemas a resolver antes de comenzar este proyecto, fue la determinación de la configuración absoluta del nuevo centro estereogénico de las propargilaminas **4** obtenidas anteriormente. Después de realizar infinidad de pruebas, se pudo proteger de forma satisfactoria el alcohol de **4a** obteniendo al producto **8** en forma de cristal, (Esquema 3).



Esquema 3.

La estructura y la configuración absoluta de **8** fue confirmada a través del análisis de difracción de rayos X (figura 2), la cual indicó que el nuevo estereocentro tiene la configuración (*S*), (Negrón-Silva et al., 2017).

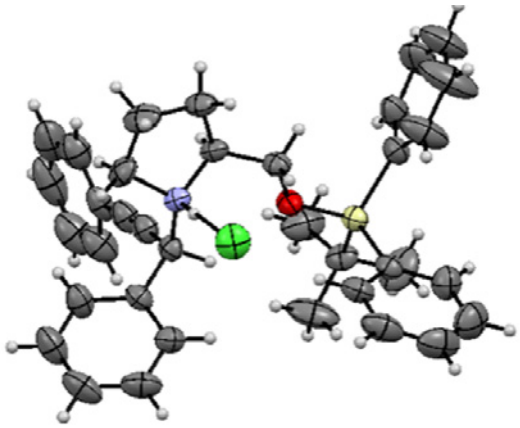


Figura 2. Representación ORTEP del compuesto **8.**

Habiendo resuelto el problema sobre la configuración absoluta, se procedió llevar a cabo la síntesis de los triazoles tricíclicos fusionados. Como primera etapa de reacción y a su vez como estudio preliminar, se funcionalizo **4a** al introducir un grupo mesilo para que posteriormente se realizara la sustitución con la azida. El producto mesilado **5a** mostró ser inestable a la purificación y después de varios intentos fallidos para su aislamiento y caracterización, se optó por utilizarlo como crudo e inmediatamente someterlo a la siguiente reacción. Para nuestra complacencia, el resultado fue alentador, ya que el mismo calentamiento que se empleó para generar la azida **6a**, favoreció la cicloadición [3+2] y de este modo se logró la síntesis del triazol tricíclico fusionado **7** en buen rendimiento para tres etapas de reacción, (Esquema 4).



Esquema 4.

El compuesto **7** se ajustó perfectamente a los datos espectroscópicos reportados (Chen et al., 2016). Por último, se pretende aplicar esta metodología al menos con cuatro sustratos más y una vez sintetizados, se procederá a llevar un estudio minucioso para saber si muestran actividad hacia la inhibición de la corrosión de acero, (Figura 3).

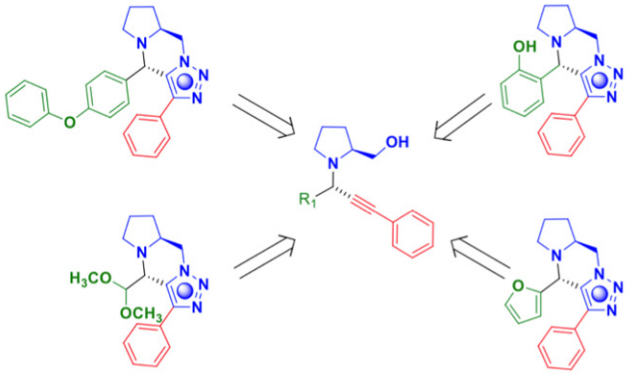


Figura 3. Los cuatro sustratos de interés de la síntesis.

Conclusiones

Se logró aplicar una síntesis eficiente para la generación de triazoles tricíclicos fusionados a partir de propargilaminas. Se estableció la configuración absoluta del nuevo centro asimétrico generado y que a la postre,

será de gran importancia conocer su configuración dentro del fragmento tricíclico. Los estudios en cuanto a la actividad hacia la inhibición de la corrosión quedarán pendientes y serán reportados 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 el soporte técnico en cuanto a la difracción de rayos X, Masas de Alta Resolución y Resonancia Magnética Nuclear: M. en C. Pablo Labra Vázquez (Facultad de Química, UNAM), Dra. Rosa Santillán (CINVESTAV) y por último a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán por el catalizador Cu-MCM-41 proporcionado para llevar a cabo la preparación de las propargilaminas.

Referencias

Chen, C.; S. N. Afraj, S. N. (2016). Tin(II) Chloride Catalyzed Multicomponent Synthesis of Propargylamines and Intramolecular [3+2] Cycloaddition. *Asian J. Org. Chem. 5*, 257.

Deng, Q.; Ding, N.-N.; Wei, X.-L.; Cai, L.; He, X.-P.; Long, Y.-T.; Chen, G.-R.; Chen, K. (2012) Identification of diverse 1,2,3-triazole-connected benzyl glycoside-serine/threonine conjugates as potent corrosion inhibitors for mild steel in HCl. *Corros. Sci.*, 64, 64.

Dömling, A., Wang, W., Wang, K. (2012). Chemistry and Biology Of Multicomponent Reactions. *Chem. Rev*. 112, 3083.

Fokin, V. V., Zhang, L., Xue, P., Sun, H. H. Y., Williams, I. D., Sharpless, K. B., Jia, G. (2005). Ruthenium-Catalyzed Cycloaddition of Alkynes and Organic Azides. *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15998.

Litinas, K. E., Symeonidis, T. S., Kallitsakis, M. G. (2011). Synthesis of [5,6]-fused pyridocoumarins through aza-Claisen rearrangement of 6-propargylaminocoumarins. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 5452.

Meldal, M., Tornøe, C., Christensen, C. (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides *J. Org. Chem.*, 67, 3057.

Negrón-Silva, G. E., Cruz-Gonzalez, D.Y.; González-Olvera, R.; Lomas-Romero, L.; Gutiérrez-Carrillo, A.; Palomar-Pardavé, M.E.; Romero-Romo, M.A.; Santillan, R.; Uruchurtu, J. (2014) One-pot three-component synthesis of new mono- and bis-1,2,3-triazole derivatives of 2-benzimidazolethiol with a promising inhibitory activity against acidic corrosion of steel. *Synthesis*, 46, 121.

Negrón-Silva, G. E., González-Olvera, R.; Espinoza-Vázquez, A.; Palomar-Pardavé, M.E.; Romero-Romo, M.A.; Santillan, R. (2013). Multicomponent click synthesis of new 1,2,3-triazole derivatives of pyrimidine nucleobases: promising acidic corrosion inhibitors for steel. *Molecules* 2013, 18, 15064.

Negrón-Silva, G. E.; Cortezano-Arellano, O.; Hernández Gasca, M. A.; Ángeles Beltrán, D. and Santillán, R. (2017). Diastereselective Synthesis of Propargylamines Catalyzed by Cu-MCM-41. Artículo sometido para su publicación.

Negrón-Silva, G. E.; González-Olvera, R.; Román-Rodríguez, V.; Espinoza-Vázquez, A.; Rodríguez-Gómez, F. J.; and Santillan, R. (2016) Multicomponent Synthesis and Evaluation of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Dihydropyrimidinones as Acidic Corrosion Inhibitors for Steel. *Molecules*, 21, 250.

Olanow, W. (2006). Rationale for considering that propargylamines might be neuroprotective in Parkinson's disease. *Neurology*, 66, S69.

Padwa, A. (1984). R. Huisgen in 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Wiley, New York.

Ramaganthan, B.; Gopiraman, M.; Olasunkanmi, L.O.; Kabanda, M.M.; Yesudass, S.; Bahadur, I.; Adekunle, A.S.; Obot, I.B.; Ebenso, E.E. (2015) Synthesized photo-cross-linking chalcones as novel corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulation studies. *RSC Adv.*, 5, 76675.

Sharpless, K. B., Rostovtsev, V.V., Green, L. G., Fokin, V. V. (2002). A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2596.

Xu, M., Jiang, B. (2004). Highly Enantioselective Construction of Fused Pyrrolidine Systems That Contain a Quaternary Stereocenter: Concise Formal Synthesis of (+)-Conessine. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2543.

Zhang, H.-L.; He, X.-P.; Deng, Q.; Long, Y.-T.; Chen, G.-R.; Chen, K. (2012) Research on the structure-surface adsorptive activity relationships of triazolyl glycolipid derivatives for mild steel in HCl. *Carbohydr. Res.*, 354, 32.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química del Petróleo

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QM616

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio del DBSNa como surfactante durante el proceso de recuperación mejorada de un aceite crudo pesado

Singh Sidhu Parampal[1], Sánchez Minero José Felipe[2*], Avalos-Bravo Armando Tonatiuh[2], Silva Oliver Guadalupe[2]

[1]Chandigarh University, Department of Petroleum, Chandigah-Ludhiana Highway, Greater Mohali, Punjab, India
[2]Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería Química Petrolera. Av. Instituto Politécnico Nacional s/n Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Colonia Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738.

*Autor para correspondencia: jfsmpipen@hotmail.com

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
2/agosto/2017

Palabras clave
Surfactante, Crudo Pesado, Recuperación, DBSNa

Keywords
Surfactant, Heavy Oil, Recovery, DBSNa

RESUMEN

El presente trabajo muestra la capacidad que tiene el dodecilbencensulfanato de sodio (DBSNa) como surfactante en la recuperación de aceites crudos pesados. El trabajo se realizó con un tapón de roca de tipo arenisca, la cual se saturo con un aceite crudo de 18.9°API, posteriormente el tapón se colocó en una celda de Amott para realizar la recuperación de aceite. El sistema fue tratado con una salmuera artificial y posteriormente con una disolución salmuera+DBSNa. Primero, se dejó trabajar la celda a condiciones normales de presión y temperatura durante 24 horas, se inyecto salmuera y se alcanzó un 15.5% volumen de aceite recuperado. Posteriormente, se evaluó el sistema anterior, pero ahora se agregó 1.0% en peso de DBSNa a la salmuera, los resultados muestran una recuperación de aceite del orden del 26.0% volumen.

ABSTRACT

The present work shows the ability of sodium dodecyl benzene sulfonate (DBSNa) as a surfactant in the recovery of heavy crude oil. The work was first carried out with a sandstone rock plug, which was saturated with 18.9°API in an Amott cell. The system was treated with an artificial brine and with a solution brine-surfactant. First, the cell worked under normal conditions of pressure and temperature for 24 hours. Then, the brine was injected and the recovery of crude oil was in the order of 15.5 vol. %. Finally, a solution with brine and 1.0% wt. of DBSNa was injected and the recovery of crude oil was in the order of 26.0 vol. %.

Introducción

Alrededor del 40% del aceite crudo almacenado en nuestro planeta se encuentra en yacimientos de tipo areniscas. En México, la mayoría de estos yacimientos cuentan con diferentes tipos de aceites, desde ligeros hasta extra-pesados, haciendo difícil su recuperación. Por esta razón es necesario explorar y probar nuevas opciones tecnológicas que permitan un mayor grado de recuperación de hidrocarburos (Hyne, Norman J. 2010; Davian Augusto, 2016).

Una alternativa para recuperar estos aceites es mediante el uso de agentes químicos. A este proceso se le conoce como recuperación terciaria ya que logra modificar ciertas propiedades fisicoquímicas del sistema roca-fluidos (Jean-Louis Salager, 2005; Edgar René Rangel, 2015).

En particular, el uso de surfactantes promueve el desplazamiento microscópico y macroscópico, el primero derivado de la formación de emulsiones en la interface aceite/salmuera, dicha emulsión trabaja en la reducción de la tensión interfacial, así como en la mejora de la eficiencia de desplazamiento a causa de la reducción de fuerzas capilares y la movilización de la fase aceite (Ahmad, 2011). Mientras tanto el desplazamiento macroscópico se favorece directamente con el cambio en la mojabilidad de la roca almacenadora (Burkley, 2001), permitiendo así la movilización y migración del aceite hacia los poros más grandes de la roca y finalmente hacia la superficie del yacimiento (Qian, Mingzhe, Koorosh, Yun, 2007)

Estudios previos revelan que el dodecil-benzensulfanato de sodio (DBSNa) puede ser utilizado como surfactante debido a que su estructura química presenta una estructura polar (*grupo sinfónico ionizado*) y otra no polar (*parte lipófilica compuesta por grupos alquilo*), lo cual permite la recuperación del aceite y su posterior transporte sobre una fase liquida polar, la cual es afín al agua (Rosen MJ and Kunjappu JT, 2012).

A partir de lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto del DBSNa como surfactante en la recuperación mejorada de un aceite crudo pesado, el cual se evaluó utilizando una celda de Amott.

Metodología

Aceite Crudo

Para este estudio se utilizó un aceite crudo pesado de origen Mexicano, el cual fue obtenido de un yacimiento en el noreste del territorio nacional.

Salmuera

La fase acuosa utilizada en este trabajo corresponde a una salmuera artificial con propiedades similares a las del agua de mar, en la tabla 1 se muestra el tipo de sales que contiene este tipo de agua y la concentración utilizada para su preparación.

Tabla 1. Composición de la salmuera.

Compuesto	Concentración en g/L
NaCl	24.53
$MgCl_2$	5.20
Na_2SO_4	4.09
$CaCl_2$	1.16

Preparacion del Surfactante

Se agregaron 23 mL de dodecilbenceno en un vaso de precipitado y se sumergieron en un baño maría a una temperatura de 30°C. Posteriormente, se añadieron 14 mL de ácido sulfurico (H_2SO_4) de forma gradual con agitación constante durante 15 minutos.

El ácido dodecilbencensulfonico resultante fue saturado con 10 mL de agua desionizada a 60°C. La mezcla resultante se llevó a un embudo, en donde se dejó reposar durante 15 minutos y posteriormente se separaron las fases formadas.

La fase superior fue neutralizada con hidróxido de sodio (NaOH) para obtener el DBSNa. Para ello, se adicionó a la fase resultante una solución de NaOH al 30% en volumen hasta alcanzar un pH de 7.5.

Sistema aceite-salmuera+ DBSNa

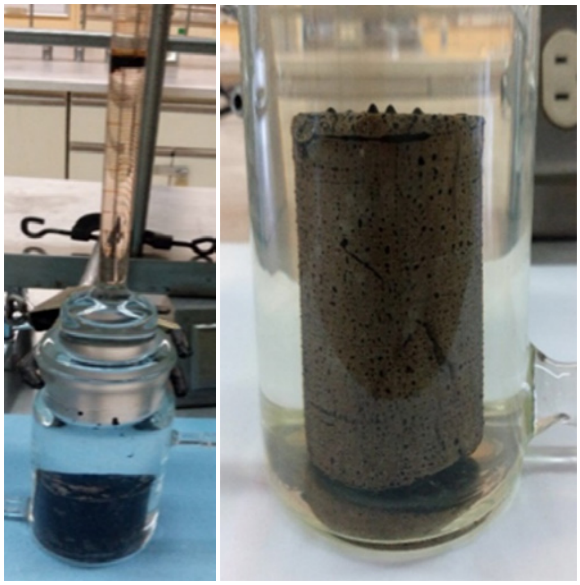
Se elaboraron mezclas con 5 mL de aceite crudo pesado y 5 mL de salmuera+ DBSNa a diferentes concentraciones de surfactante (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.2 en %peso), con el proposito de evaluar la interfase en cada experimento y seleccionar la concentracion optima de DBSNa que favorece la reduccion de la tension interfacial en el sistema.

Sistema Roca-Aceite

Para este estudio se utilizo una roca de tipo arenisca, la cual fue saturada con el aceite crudo pesado en un vaso de precipitado durante 24 horas.

Sistema roca-aceite-salmuera

La primera evaluacion se llevo a cabo solo con la salmuera. El sistema roca-aceite presente en la celda de Amott se saturo completamente con salmuera, se dejo en reposo durante 48 horas y posteriormente se colecto el aceite desplazado (figura 1a).



(a) (b)

Figura 1. Celda de Amott utilizada para la recuperacion de aceite crudo pesado (a). Sistema roca-aceite-salmuera+ DBSNa despues de 48 horas (b).

La segunda evaluacion se llevo a cabo de manera similar, solo se adicionó 1.0% en peso de DBSNa a la salmuera, la cual se volvio a saturar en la celda de Amott y se dejo reposar durante 48 horas, posteriomente se colecto el aceite desplazado (figura 1b).

Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas y químicas más importantes del aceite utilizado en este trabajo. Primeramente, se observa que los valores corresponden a una baja gravedad API (18.9°), la cual permite establecer que se trata de un aceite crudo pesado, siendo este un factor a tomar en cuenta durante el desplazamiento químico debido a que conforme el aceite es más pesado se vuelve más difícil su extracción del medio rocoso y posterior desplazamiento.

Lo anterior puede ser confirmado al analizar su contenido de carbón residual, el cual es superior al 10% en peso, lo que demuestra que este aceite contiene una gran concentración de compuestos con puntos de ebullición superiores a los 540°C.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del aceite crudo.

Propiedad	Resultado
Gravedad API	18.9
Viscosidad a 15.56°C (mm^2/s)	1730.0
Masa molecular (u.m.a.)	302.1
TAN (mg KOH/ g)	0.16
Residuo de carbón (% en peso)	11.0
Análisis SARA (% en peso)	
Saturados	11.7
Aromáticos	22.1
Resinas	43.0
Asfáltenos	23.2

En cuanto a las propiedades químicas, se determinó la composición SARA del aceite con el propósito de establecer un mapeo de las principales fracciones que lo integran. Los resultados muestran una alta concentración de asfáltenos y resinas, por lo que se establece que la interacción roca-aceite es de mayor grado, debido a la polaridad que presentan tanto los asfáltenos como las resinas. En cuanto a la acidez del aceite, los resultados muestran un valor medio, indicando que el dicho aceite puede ser transportable a través de la red de oleoductos.

En la Figura 2 se muestran los resultados del porcentaje de volumen recuperado de aceite crudo pesado cuando se utiliza solo la salmuera. El valor del porcentaje recuperado es de 16 %, mientras que cuando se utiliza el sistema salmuera+DBSNa al 1.0% en peso, el porcentaje de recuperado alcanzo un valor de 26%. Este resultado representa un incremento en el grado de recuperación del orden del 62%.

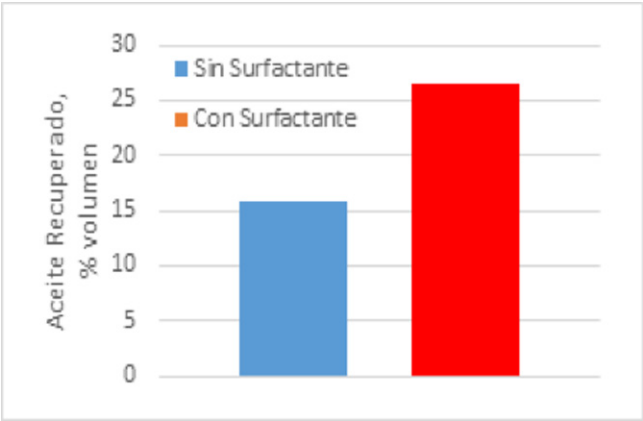


Figura 2. Porcentaje de aceite crudo recuperado.

A partir de lo anterior, se puede establecer que la presencia del agente surfactante permite un mayor desalojo de aceite almacenado en la roca. Esto debido a la modificación de propiedades tanto físicas como químicas del sistema raca-aceite-salmuera, ya que el DBSNa se pone en contacto con los componentes ácidos del aceite, formando así un surfactante, el cual reduce la tensión interfacial que presentan el aceite y la roca, dando lugar al desalojo del aceite en un mayor grado respecto del observado cuando solo se utilizó la salmuera.

Conclusiones

La presencia de DBSNa favorece la recuperación mejorada de aceite crudo pesado debido a que este compuesto reduce la tensión interfacial del sistema roca-aceite, como consecuencia se espera una reducción directa de la presión capilar debido, lo cual permite el desalojo de una mayor cantidad de aceite almacenado en la roca. En este estudio se confirmó que el DBSNa elevo en un 62% el porcentaje de recuperación de aceite pesado localizado en una roca de tipo arenisca.

Referencias

Ahmad Al Adasani, Baojun Bai (2011) Analysis of EOR Projects and Update Screening Criteria. *Petrol. Sci. Eng*.; 79:10-24.

ASTM D7042, 2012. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).

ASTM D664, 2011. Standard Test Method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.

ASTM D4055, 2013. Standard Test Method for Pentane Insolubles by Membrane Filtration.

ASTM D2007, 2011, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.

ASTM D524, 2010. Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products.

ASTMD 1141 (2013) Standar practice for the preparation of Substitute Ocean Water.

Burkley J.S. (2001) Effective Wettability of minerals exposed to crude oil. *Colloid interface science*. 6:191-196.

Davian Augusto Moncada Delgado (2016), Yacimientos de Petróleo Pesado en Colombia.

Edgar René Rangel Germán (2015) IOR-EOR: Una Oportunidad para México

Jean- Louis Salager,. (2005) Universidad de los Andes Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Lab. De formulación, Interfases, Reologia y Procesos, Merida-Venezuela.

Hyne, Norman J. (2010), Geology of Petroleum Exploration, Drilling and Production, Denver, CO, USA, first edition

Qian Liu., Mingzhe Dong., Koorosh Asghari. Yun Tu. (2007) Wettability alteration by magnesium ion bending in heavy oil/brine/chemical /sand system – analysis of electrostatic force. *Petrol. Sci*. Eng. 59:147-156.

Rosen MJ and Kunjappu JT (2012). Surfactants and interfacial phenomena (4th edición). Hoboken, New Jersey.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química de Superficies

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QM621

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Efectos de la fluoración de las láminas tipo brucita de hidróxidos dobles laminares MgFeAl sobre sus propiedades de adsorción

Correa Martinez Maria Del Rocio[1], Santana Cruz Alejandra[1*], Flores Moreno Jorge Luis[1], Soto Portas María Lídice[1], Aduna Espinosa Enrique[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: sca@correo.azc.uam.mx

Recibido:
23/junio/2017

Aceptado:
3/septiembre/2017

Palabras clave
Fluoración, MgFeAl, adsorción

Keywords
Fluorination, MgFeAl, adsorption

RESUMEN

El presente trabajo presenta la síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) a base de magnesio, aluminio y hierro, de manera general se sabe que los HDL tiene una estructura tipo brucita (ion de magnesio coordinado octaédricamente con grupos OH). Los materiales sintetizados de formulación MgAlFe-X (donde X= 5, 10 y 100 % flúor en el sólido) en el cual un porcentaje de aluminio coordinado octaédricamente con grupos OH fue sustituido por hierro coordinado octaédricamente con iones de flúor. Estos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos-X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y adsorción de nitrógeno. Y se evaluaron como adsorbentes de colorante azul remozol brillante. Los sólidos sintetizados presentaron una capacidad de adsorción de hasta 80 ppm, dependiendo de la cantidad de flúor presente en el sólido.

ABSTRACT

This work is about the synthesis of layered double hydroxides (LDH) with magnesium, aluminum, and iron base. Generally, it is known that LDH structure is a brucite like (magnesium ion octahedrically coordinated with OH groups). MgAlFe-X are synthetic materials, where X= 5, 10 and 100% of fluorine present in it, and a coordinated aluminum fraction has been replaced by iron octahedrically coordinated with fluorine ions. These materials were characterized by X-ray diffraction, Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope, thermogravimetric analysis, and nitrogen adsorption; and evaluated as remazol brilliant blue dye adsorbents. Synthesized materials showed adsorption capacity up to 80 ppm, depending on the fluorine amount present in the material.

Introducción

Los HDL con fórmula química general $[M^{2+}_{1-x}\ M^{3+}_{x}\ (OH)_2]\ (An\text{-})_{x/n}\cdot mH_2O$, donde M^{2+} puede ser un catión metálico; por ejemplo, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, etc. El catión trivalente pueden ser Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, etc; An- representa el anión de compensación de carga que puede ser NO^3, CO_3^{2-}, Cl^-, aniones orgánicos, etc. (Hernández Torres L. M. 2014). La parte entre corchetes, $[M^{2+}_{1-x}\ M^{3+}_{x}\ (OH)_2]$, representa la composición de las láminas tipo brucita y, la notación $(An^-)_{x/n}\cdot mH_2O$ representa la composición el espacio interlaminar. De esta forma, variando el tipo y cantidad de cationes metálicos M^{2+} y M^{3+}, así como el anión de compensación de carga se puede acceder a una gran variedad de materiales tipo HDL; es decir, que se puede modificar tanto la composición de las láminas como del espacio interlaminar. La estructura laminar de los compuestos tipo HDL es estable cuando la relación molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ oscila entre de 0.17 y 0.33 (Lima et al., 2014).

Hasta hace poco, la composición de las láminas, y por ende ciertas propiedades, sólo se podía modificar al variar el tipo de cationes M^{2+} y M^{3+}; así como la relación molar M^{2+}/M^{3+}; sin embargo, Lima y colaboradores(Gutierres R. et al. 2012) propusieron modificar la composición de las láminas introduciendo grupos $[AlF_6]^{3-}$ en lugar de los grupos $[Al(OH)_6]^{3-}$ que componen originalmente a una hidrotalcita, esta estrategia puso de manifiesto cambios muy importantes en las propiedades de adsorción de los sólidos resultantes, se observa el comportamiento de la donación y aceptación de iones H^+, lo que indica un aumento en los momentos dipolares y su distribución en la superficie. Los sólidos con contenidos de flúor mantuvieron pigmentos estables y resistencia a ser carbonatados debido a la interacción fuerte que tiene el agua con la superficie con contenido de flúor lo que provoca que los sitios sean ocupados por periodos más largos (Lima et al., 2014) por lo que predominan los sitios básicos.

Los HDL poseen la reputación de ser sólidos con propiedades básicas. Los sólidos recién sintetizados (frescos) presentan cierta basicidad, ya sea de Brönsted y/o de Lewis en cierta proporción.

La adsorción es un fenómeno de superficie, donde se retiran las impurezas (materia suspendida, coloides moléculas, átomos e iones) de la sustancia en la superficie (la cual incluye poros o superficie interna), del adsorbente. La adsorción se establece debido a las fuerzas del tipo Van der Waals que conlleva una fisisorción con el adsorbente, la quimisorción está dada cuando se forman enlaces químicos con la molécula y la superficie, esta energía de adsorción es mayor a la energía de fisisorción. Una de las formas más utilizadas para representar el equilibrio de adsorción son graficas (llamadas isotermas) de cantidad adsorbida contra presión (en caso de gases o vapores), la concentración en fase liquida cuando se trate de adsorción de líquidos. En la actualidad la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) clasificó seis tipos de isotermas como más adelante se explicarán.

La isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET), considera el llenado de los poros en multicapas de adsorbato donde se llevó la cinética de Lagnmuir a la formación de capas infinitas de adsorbato llegando como resultado a la isoterma II. Esta isoterma generalmente es utilizada para conocer el área superficial, y volumen de poro según la IUPAC los poros se clasifican en microporo (tamaño de poro menor a 2 nm), mesosporo (tamaño de poro de 2 a 50 nm) y macroporos (tamaño de poro mayor a 50 nm) de sólidos como lo HDL para esto se utiliza la adsorción de gases a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (nitrógeno a 77 K, argón a 87 K o CO_2 a 273 K). De esta manera el grado de condensación del gas en la fase adsorbato hace que se refleje de una forma directa la estructura del sólido.

Los colorantes son sustancias orgánicas solubles en medio neutro, ácido o básico, que poseen una estructura molecular saturada, es decir electrónicamente inestables, las cuales dan color a una sustancia incolora o bien un sustrato por medio de una absorción selectiva de la luz. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales los cuales son cromóforo, auxocromos y solubilizador, los dos primeros grupos son aquellos que tienen hetero-átomos (átomos con electrones no enlazables “n”) lo que permite las transiciones de menor energía y además pueden conjugarse lo cual aumenta el número de las posibles transiciones. El cromóforo que es el responsable de la absorción del color los cuales se definen como grupos químicos que introducidos en un grupo orgánico cromógeno (cíclico) produce la aparición del color al desplazar las bandas de absorción hacia la zona visible; los auxocromos son aquellos grupos que aumentan el valor tintóreo y la sustantividad de un colorante y por último el solubilizado que les da afinidad a solventes diversos.

Los HDL a base s MgAlFe coordinados con OH- y F-, pueden ayudar a la adsorción de colorantes, por las propiedades ácidas y básicas que le genera el flúor.

Metodología

Síntesis de hidróxidos dobles laminares MgAlFe

El material MgAlFe, fue sintetizado por el método coprecipitación a baja sobresaturación de sales metálicas a pH constante de 9 reportado en la literatura, con ligeras modificaciones (Heredia A.C. et al. 2013). Para esto, se preparó dos soluciones; una metálica y otra básica. La solución metálica contuvo disueltas las sales precursoras de los iones metálicos, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ con una relación molar $Mg^{2+}/(Al^{3+} + Fe^{3+}) = 3$ y la relación molar Al^{3+}/Fe^{3+} de 0.33. Por otro lado, la solución básica que se utilizaron como precipitante, tenía una concentración 1 M de KOH y K_2CO_3. Ambas soluciones se añadieron de manera simultánea a 30 mL de agua desionizada bajo agitación. El pH se mantuvo constante regulando las velocidades de adición de ambas soluciones. Al finalizar la adición, la suspensión obtenida se mantuvo a 60 °C por 12 horas, posteriormente el sólido obtenido se separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada varias veces, finalmente fue secado a 80 °C por 24 horas.

Síntesis del complejo K_3 [FeF_6]

La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente, disolviendo en agua desionizada la sal que contiene el ion de flúor, la cual fue KF (se llamó solución A) y por otro lado disolvió la sal que contenía el metal trivalente que se coordinó octaédricamente en este caso se utilizó $Fe(NO_3)_3$ (y se denominó solución B), la solución B se adiciono a la solución A muy lentamente posteriormente se dejó secar y se caracterizó.

Síntesis de [NH_3] FeF_6

La síntesis de este complejo se realizó según el método propuesto en la literatura (Remarks et al., 1986), se partió de una fuente ion Fe^{3+}, el cual se disolvió en agua desionizada, se adicionó hidróxido de amonio y se sometió a calentamiento en un vaso de precipitados de vidrio de boro-silicato fino, después este el producto se lavó y colocó en un vaso de precipitado de polipropileno, se le agregó muy lentamente peróxido de hidrógeno al 30% y se dejó en agitación, una vez terminada esta reacción se le adicionó ácido fluorhídrico hasta obtener un precipitado de color anaranjado en una solución incolora, posteriormente se lavó y secó, obteniendo un polvo de color beige muy fino.

Síntesis de hidróxidos dobles laminares MgAlFe- F X % (X= 5,10,100%)

En la notación empleada para estos materiales X indica el grado de reemplazo de unidades $[Fe(OH)_6]^{3-}$ por unidades $[FeF_6]^{3-}$, en porcentaje. Se prepararon sólidos con porcentajes de 10, 20 y 30%.

Para la preparación de estos sólidos se empleó el método descrito arriba. En este caso, se utilizará la sal $[NH_4]_3[FeF_6]$ como fuente de flúor para obtener los sólidos MgAlFe-5, MgAlFe-10 y MgAlFe-100.

Caracterización de materiales tipo hidrotalcita

La caracterización estructural se realizará por difracción de rayos-X (DRX), la cual se llevará a cabo en un difractómetro Philips X'PERT PRO; las muestras se analizarán en forma de polvo en un intervalo de 4 a 80 en 2θ. Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtendrán en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. Las propiedades texturales serán caracterizadas por la técnica de fisisorción de nitrógeno en un equipo BELSORP-MAX, (Bel-Japan). Las muestras también se analizarán por UV-vis para muestras sólidas.

Evaluación de las propiedades de adsorción

Las propiedades de adsorción fueron evaluadas, empleando el colorante azul brillante remazol astrazon. Los hidróxidos dobles laminares se pusieron en contacto con soluciones del colorante a concentraciones de 25, 50 y 100 ppm en agitación constante. Se tomaron muestras cada determinado tiempo para determinar la concentración del colorante por análisis UV-Vis en un espectrofotómetro PharmSpec UV-1700 (Shimadzu). Se eligió este colorante como molécula modelo ya que constituye un colorante de tipo aniónico (en solución la parte cromófora es un anión) susceptible de interactuar con las láminas positivamente cargadas de los HDL.

Resultados y discusión

Análisis del complejo y K_3 [FeF_6] y [NH_3] FeF_6

En la figura 1 se muestra el difractograma del complejo hexafluoruroferrato III de amonio (a lo largo del escrito se llamada complejo A y hexafloruroferrato III de potasio (a lo largo del escrito se llamada complejo B, estos difractogramas presentan los planos de difracción característicos en los planos (111), (200), (220) y (400) que corresponden con los patrones de difracción reportados en la literatura (Diffraction Standard X-ray 1971) por lo que se confirma que se tienen formados estos complejos.

Por otro lado, también se observa que el complejo A que contiene tiene una cristalinidad superior al complejo B.

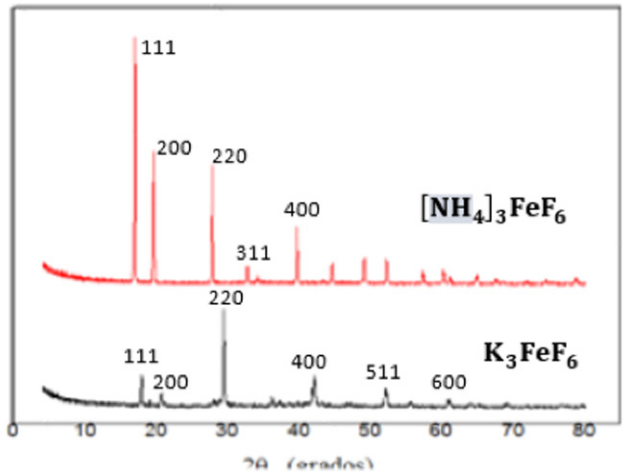


Figura 1. Difractograma de los complejos que contienen la fuente Fe-F sintetizados.

En la figura 2 se observa que los picos característicos se encuentran que desplazados y los planos de difracción (511) y (600) se traslapan lo que indica que existe un elemento en ambos y que se encuentra en la misma posición dentro de la estructura esto puede deberse a la naturaleza de procedencia de la fuente de $[FeF_6]^{3-}$ al igual que la cristalinidad presente en el material.

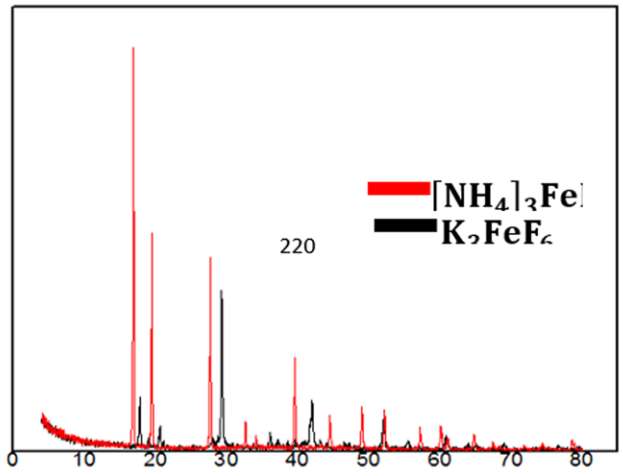


Figura 2. Desplazamiento de los difractogramas de los complejos A y B.

Análisis de los sólidos MgAlFe y MgAlFe-X%

En la figura 3 se muestra el difractograma correspondiente a un HDL del tipo MgAlFe que presenta las señales de difracción característicos de un HDL en los planos (003), (006) y (009), los resultados que se obtienen de esta técnica es $c=3d_{003}$ y $a=2d_{110}$ están relacionados con la distancia interlaminar y la distancia promedio entre catión y catión respectivamente y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1 donde no se observa algún cambio significativo.

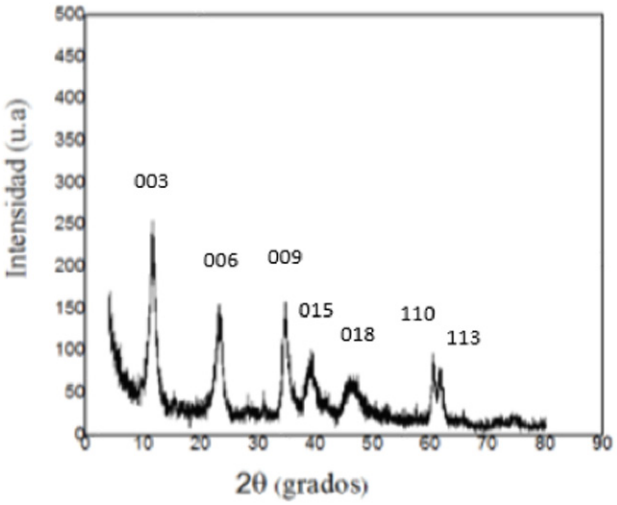


Figura 3. Difractograma del sólido MgAlFe.

Tabla 1. Parámetros de red de los sólidos sintetizados.

Tipo de sólido	Parámetros de red	
	$c=3d_{003}$	$a=2d_{110}$
S-OH 100%	23.06662	3.0698
S-F 5%	22.956	3.06282
S-F 10%	23.21652	3.06622
S-F 100%	22.93575	3.04894

En la figura 4 se muestras los sólidos con un cierto porcentaje de flúor en su estructura, las señales de difracción corresponden a HDL los cuales se presentan en los planos de difracción (003), (006) y (009) además las señales correspondientes a los planos (110) y (018) tienden a hacer más definidos y aumentan su intensidad conforme se aumenta la cantidad de flúor en el sólido. También se puede observar que las señales de difracción en los planos (015) y (018) son más definidas, en cuanto a los planos (003), (006) y (009) decrece su intensidad, pero se vuelven más definidos.

Es notorio que comienza a aparecer una señal adicional entre los planos (110) y (113) conforme se aumenta la cantidad de flúor en el sólido y esto es porque al aumentar la cantidad de flúor en el sólido este va formado otro tipo de compuestos y en este caso se tiene la formación de MgF_2(Wu et al., 2010), esto podría ser a que el flúor contiene una alta electronegatividad puede desplazar al ion OH^- provocando que los iones metálicos se coordine con iones de F^-. También la presencia de éste provoca un desplazamiento en los picos de los sólidos conforme se aumenta la cantidad del mismo.

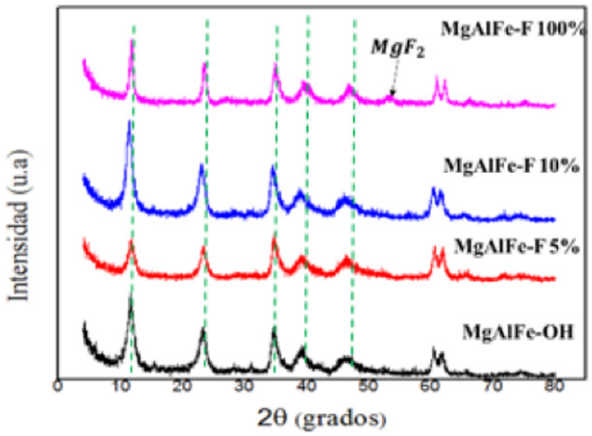


Figura 4. Difractograma de sólidos con y sin flúor.

En la tabla 2 se muestran el tamaño promedio de cristal obtenido utilizando la ecuación de Scherrer. Se observar que a medida que va aumentado la cantidad de flúor en la estructura, la distancia entre cationes aumenta al igual que la región interlaminar ya que también se tienen los iones de F^- coordinados octaédricamente con hierro.

Tabla 2. El tamaño promedio de cristal.

Tipo de sólido	Tamaño promedio de partícula	
	L_{003} (nm)	L_{110} (nm)
MgAlFe-OH 100%	12.4183975	17.54039413
MgAlFe-F 5%	7.98495534	17.05105481
MgAlFe-F 10%	13.7096866	16.97942869
MgAlFe-F 100%	14.95114	24.89355791

En la figura 5 se observan las bandas de vibración de los enlaces Fe-F entre 470 y 497 cm^{-1}, las bandas en 766 y 664 cm^{-1} pertenecen a la presencia de flúor en el sólido estas cuatro bandas se hacen más notoria conforme se aumenta la cantidad de hierro coordinado octaédricamente con flúor, en las bandas 3400 y 3450 cm^{-1} las bandas correspondientes a los grupos OH^- van disminuyendo debido a que el sólido MgAlFe no contiene hierro coordinado con flúor todos los cationes metálicos están coordinados con grupos OH^- y cuando se comienzan a sustituir un porcentaje de este hierro coordinado con OH^- por hierro coordinado con flúor, comienza a disminuir la presencia de grupos OH^- por lo tanto las bandas comienzan a decrecer conforme se aumenta la cantidad de flúor en el sólido.

Entre las bandas 1358 -1361 cm^{-1} tenemos a los grupos carbonatos los cuales conforme aumenta la cantidad de flúor estas bandas se van disminuyendo y esto podría ser debido a que conforme se agrega flúor al sólido el cual es más electronegativo por lo las láminas formadas necesitan menor grupos carbonatos para la estabilidad de cargas.

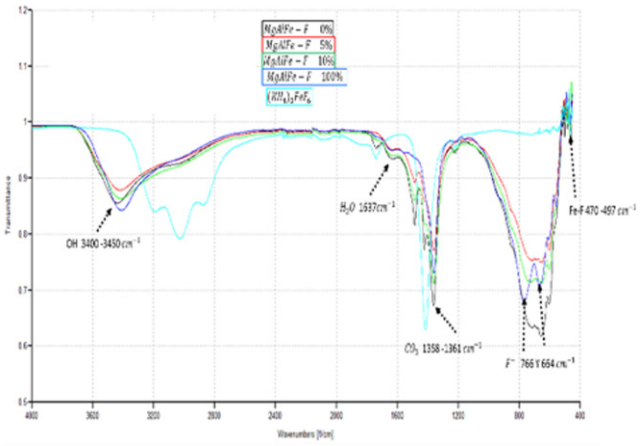


Figura 5. Espectros de los sólidos con y sin flúor y el complejo.

En la figura 6 muestra el termograma de los sólidos donde se observa que de 25 a 200 ^{0}C se observa la primera pérdida de peso y es porque el agua fisisorbida entre las láminas se elimina posteriormente se tiene una segunda pérdida de peso entre 200 y 400 ^{0}C esta es atribuida a la descomposición de los aniones CO_3^{2-} en CO_2, se puede observar que al sólido con mayor porcentaje de flúor en la estructura tiene una pérdida de peso menor esto se debe a que el sólido que no contiene flúor de los tres aniones utilizados están coordinados octaédricamente con grupos OH^- mientras que en sólido que contiene el mayor porcentaje de flúor existen menos grupos OH^- por lo tanto el flúor es más difícil removerlo del sólido provocando una estabilidad termina del material, después de los 400^{0}C se forman los óxidos mixtos correspondientes a cada sólido.

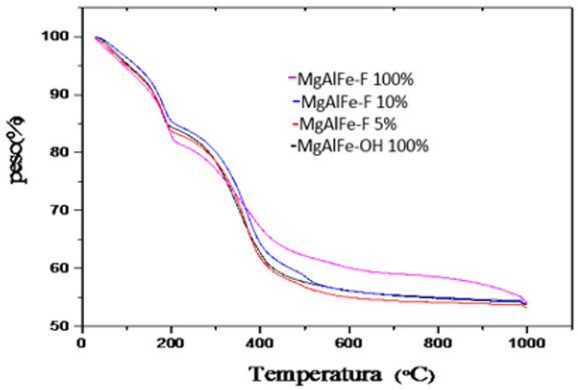


Figura 6. Termograma de solidos con y sin flúor.

En la figura 7 se puede observar claramente que la morfología de los sólidos es afectada cuando se incorpora el flúor a la estructura, cuando aumenta la cantidad de este en el sólido se van formando aglomerados esto podría de estar pasando por la electronegatividad elevada que contiene el flúor. La topografía del material no es uniforme y se pueden apreciar huecos en la estructura por lo que se puede decir que es un sólido poroso, pero con este tipo de técnica no es posible determinar el tamaño de poro.

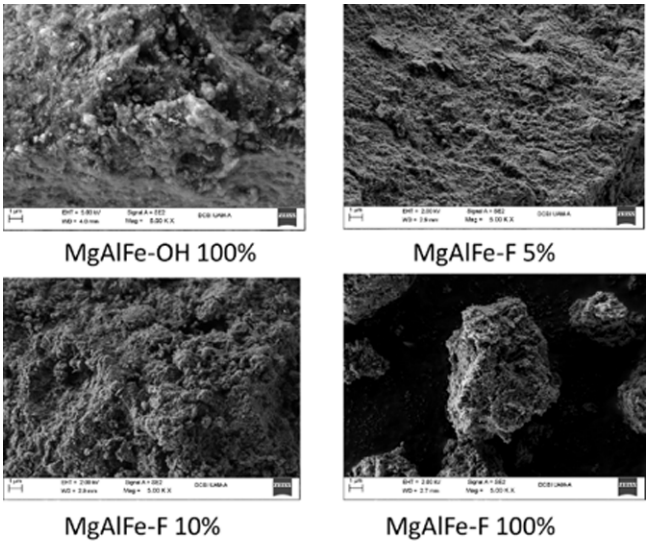


Figura 7. Micrografías de los sólidos con y sin flúor.

En la figura 8 se muestra que el sólido que contiene hierro coordinado octaédricamente con grupos OH^- presenta una isoterma tipo II con un lazo de histéresis tipo III según la IUPAC (Donohue and Aranovich 1998), las cuales son características de sólidos mesoporosos y partículas con morfología laminar o en forma de rendija, en este caso el llenado de la multicapa se realiza previo a la condensación capilar, además de que el radio interno del poro es menor por lo tanto el ciclo de histéresis es menor. Este sólido alcanzó una área superficial de 103.99m^2/g, volumen de poro 0.0.6753m^3/g y un diámetro de poro de 25.976 nm.

En la tabla 3 se observa que a medida que aumenta la cantidad de flúor en el sólido el diámetro del poro disminuye, así como el área superficial y el volumen del poro se pensaría que a menor diámetro de poro mayor área superficial pero también está disminuyendo el volumen del poro, por lo cual es muy notorio el decremento en el área superficial.

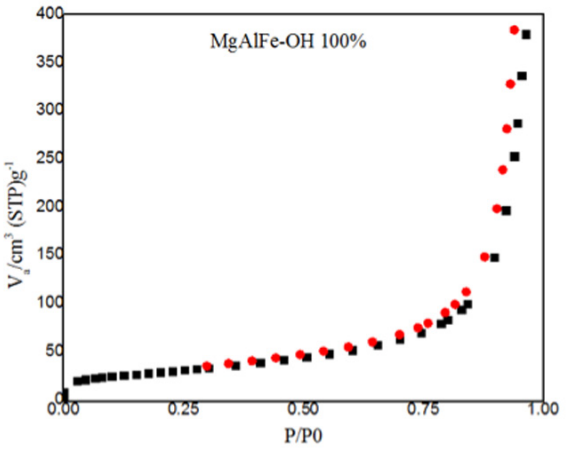


Figura 8. Isoterma Adsorción-Desorción de N_2 para el sólido MgAlFe-OH 100%.

Tabla 3. Comparación de datos superficiales.

Tipo de sólido	Volumen de poro [m^3/g]	Diámetro de poro [nm]	Área superficial [m^2/g]
MgAlFe-OH	0.6753	25.976	103.99
MgAlFe-F 5%	0.5763	20.589	111.96
MgAlFe-F 10%	0.3054	14.875	82.13
MgAlFe-F 100%	0.4098	23.326	70.282

Evaluación de adsorción

Para determina la cantidad decolorante en solución se realizó previamente una curva de calibración para el colorante azul remol brillante mediante un método colorimétrico utilizando un espectrofotómetro Uv-visible PharmSpec UV-1700 (Shimadzu), utilizando agua desionizada como blanco y un rango de concentraciones de 25 mg/L a 250 mg/L, la longitud de onda utilizada fue 591 nm la cual es la máxima para el colorante azul rémol Brillante, concentración Vs absorbancia se correlacionaron por medio de la ecuación(Alicia et al. 2015).

$$A = mc + b$$

Donde:

c = concentración de azul remozol brillante en mg/L.
A = es la absorbancia.
m = pendiente de la curva de calibración (también denominada factor de calibración).
b = intersección del valor de absorbancia

Despejando la ecuación anterior tenemos que la concentración en cualquier tiempo es: c = A-b/m; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4, de acuerdo a la figura 9.

Tabla 4. Resultados del ajuste lineal para la curva de calibración.

Constantes del Ajuste	
m	838.95
b	-0.0219
R^2	0.9742

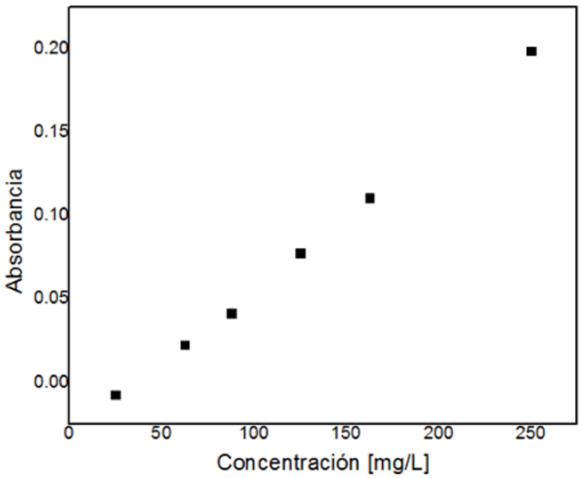


Figura 9. Curva de calibración y datos de las constantes de ajuste.

En las figuras 10, 11 y 12 se observan los espectros de la absorbancia de los sólidos sin flúor y con el mayor porcentaje de este, se observa un efecto o desplazamiento hipocrómico el cual es una disminución en la intensidad de la banda espectral de los sustituyentes o interacciones en el entorno molecular(Litter and Mori 2008.), este es ocasionado por la disminución del colorante en solución con el paso del tiempo, también se observa que al aumentar la concentración y en una longitud de onda de 442 nm se presenta un punto isosbéstico el cual es referido cuando al trazar los espectros a diferentes tiempos estos se cruzan en un punto determinado y se caracteriza porque la absorbancia molar de la forma ácida y básica es la misma en este punto.

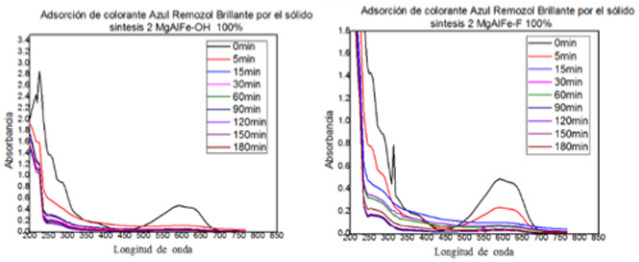


Figura 10. Espectros de absorbancia a una concentración de 25 ml/L.

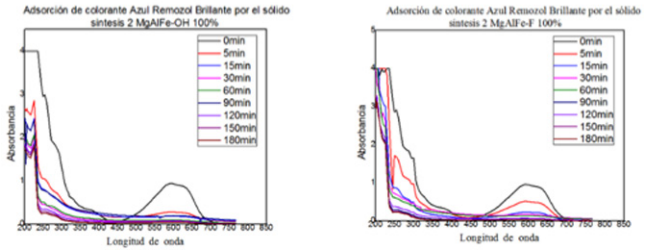


Figura 11. Espectros de absorbancia a una concentración de 50 ppm.

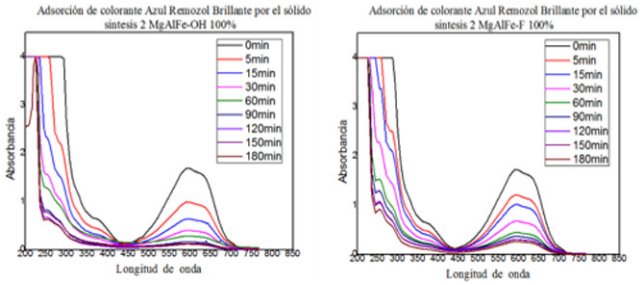


Figura 12. Espectros de absorbancia a una concentración de 100 mg/L.

En la figura 13 se muestran la adsorción de colorante azul remozo brillante para los diferentes sólidos y concentraciones, se puede observar que al aumentar el porcentaje de flúor en el sólido existe una inhibición de la adsorción, y el sólido que contiene un porcentaje de 5 % de flúor en la estructura es el que mejor resultados presenta.

Cinéticas de Adsorción

Con la absorbancia obtenida por UV-vis se determinó el porcentaje de colorante adsorbido en el sólido en la figura 13 se muestras las curvas de adsorción con respecto al tiempo.

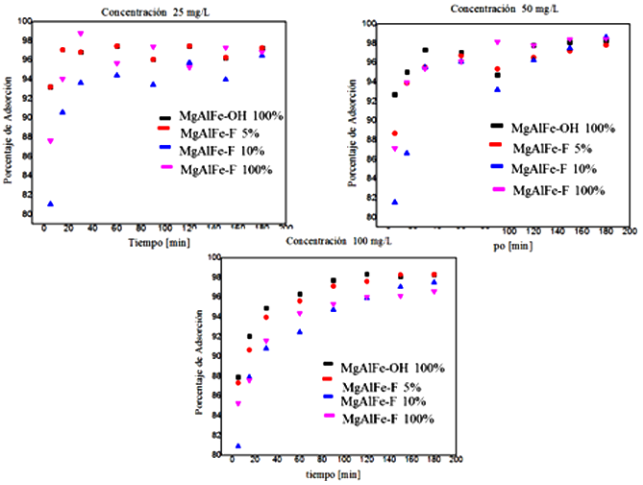


Figura 13. Gráficas de adsorción con respecto al tiempo para los diferentes sólidos y concentraciones.

En la tabla 5 se exponen los resultados de la constante de velocidad de adsorción, en esta se muestra que la reacción es de segundo ya que coeficiente de correlación es cercano a 1 y la concentración de adsorbato en el equilibrio es muy parecida tanto la teórica como la calculada, con las isotermas además se observa que al aumentar la cantina de flúor en el sólido la velocidad de adsorción disminuye y esto es porque se están generando otro tipo de compuestos en el material lo que inhibe la adsorción.

Tabla 5. Resultados de los Pseudo-órdenes para la cinética de adsorción.

Tipo de Sólido	Concnetración de colorante [ppm]	cinética Psedo-primer orden			cinética de Pseudo-segundo orden			qe (experimental)	velocidad de adsorción inicial
		k_1 min^{-1}	qe $mg\ g^{-1}$	R^2	k_2 $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$	qe $mg\ g^{-1}$	R^2		$mg\ g^{-1}\ min^{-1}$
MgAl Fe-OH	25	-0.011515	24.321771	0.7078	0.547561	24.2718	0.999	24.321771	322.58064
	50	0.02003	49.15489	0.98888	0.025127	49.26108	0.9997	49.15489	60.97561
	100	0.02556	98.33363	0.9872	0.0094453	99.00099	1	98.33363	92.59259
MgAl Fe-F 5%	25	-0.007599	24.4052	0.6239	0.206019	24.03846	0.9992	24.4052	119.04761
	50	0.01151	48.9284	0.9173	0.031261	48.78048	0.99999	48.92842	76.62686
	100	0.02349	98.31932	0.9867	0.00971523	99.0099	0.9999	98.31932	95.238095
MgAl Fe-F 10%	25	0.0048363	24.11913	0.9409	0.0494	23.98081	0.9997	24.11913	28.40909
	50	0.017272	49.3313	0.9649	0.0101002	49.26108	0.9994	49.33131	24.509803
	100	0.020496	97.5219	0.9887	0.0044272	98.039215	0.9998	97.5219	42.55319
MgAl Fe-F 100%	25	0.03224	21.216494	0.8182	0.175844	24.21307	0.9998	24.216494	103.09278
	50	0.03638	49.23833	0.9644	0.027472	49.26108	1	49.238333	66.6666
	100	0.02326	96.60886	0.9818	0.009388	97.08737	0.9999	96.60885	88.49557

Conclusiones

Se sintetizaron los sólidos MgAlFe-X (donde X son los porcentajes de flúor en el sólido 5, 10, y 100 %): se lograron caracterizar por distintas técnicas.

La cinética de adsorción para todos los sólidos fue de pseudo-segundo orden, además de que se observa que a la concentración de 25 ppm, la velocidad inicial de adsorción aumento porque existe menor cantidad de adsorbato y mayor área superficial expuesta, cuando se aumenta a 50 ppm la velocidad inicial de adsorción disminuye porque se está llenado la mono-capa sin dejar ningún sitio disponible y por ultimo al llegar a la concertación de 100 ppm la velocidad de adsorción aumenta porque comienza el fenómeno de interacción adsorbato-adsorbato lo que provoca un aumento en la velocidad inicial de adsorción.

El HDL a base de MgAlFe con flúor en menor cantidad, mejora las propiedades de adsorción, por lo que podría aprovecharse en la industria textil para los residuos de colorante. También es posible seguir con el estudio de estos sólidos para la adsorción de otros colorantes con diferentes propiedades.

Agradecimientos

Al equipo de trabajo del laboratorio del área de química de materiales (edificio W).

Referencias

Alicia Laura Ramírez Llamas, Araceli Jacobo Azuara, and J Merced Martínez Rosales. 2015. "Adsorción Del Naranja de Metilo En Solución Acuosa Sobre Hidróxidos Dobles Laminares." 25(3): 25–34.

Diffraction Standard X-ray. 1971. "National Bureau of Standards Monograph 25-section 9." In Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns, Washington D. C., 128.

Gutierres R., Lima E., Martínez M., and Vera M. 2012. "Fluorinated Hydrotalcites: The Addition of Highly Electronegative Species in Layered Double Hydroxides to Tune Basicity." *Inorganic Chemistry* 51: 7774–81.

Heredia A.C. et al. 2013. "Synthesis, Characterization and Magnetic Behavior of Mg–Fe–Al Mixed Oxides Based on Layered Double Hydroxide." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 342: 38–46.

Hernández Torres L. M. 2014. "Funcionalización de Hidróxidos Dobles Laminares y sus Consecuencias en las Propiedades de Intercambio Iónico y Adsorción." Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Lima E., Pfeiffer H., and Flores J. 2014. "Some Consequences of the Fluorination of Brucite-like Layers in Layered Double Hydroxides: Adsorption." *Applied Clay Science* 88–89: 26–32.

Litter, Esparza, and Wong Mori. 2008. "Metodos Espectrofotométricos UV-Vis." In , 43–63.

Remarks, Concluding, General Education, and K Sawada. 1986. "Direct Syntesis of Fluoro(sulfato)ferrates(III) and Reaction of Thiocynate and Fluoride with Iron and Hydrogen Peroxide as an Access to Fluoro(sulfato) ferretes(III)." *Inorganic Chemistry* 25(9): 3749–51.

Wu, Gongde, Xiaoli Wang, Wei Wei, and Yuhan Sun. 2010. Fluorine-Modified Mg – Al Mixed Oxides: A Solid Base with Variable Basic Sites and Tunable Basicity. *Applied Catalysis A, General* 377(1–2): 107–13.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química Teórica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio *in silico* de la Afinidad de 2-Ciano-3,4-dihidro-1H-pirimidinas sobre Canales de Potasio Dependiente de Voltaje-K_V^+

Nolasco Fidencio Juan Jesús[1]*, Ríos G. Hulme[2], Guevara Balcázar Gustavo[1], Ortega Jiménez Fernando[2], Correa Basurto José[1], Delgado R. Francisco[3]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Plan de San Luis y Díaz Mirón, Col. Santo Tomás, Ciudad de México, C. P. 11340, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Dpto. de Ciencias Químicas. Av. 1° de Mayo s/n, Sta. Ma. Gpe. las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C. P. 54740. México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, Dpto. de Química Orgánica. Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Col. Casco de Sto. Tomás, Ciudad de México, C. P. 11340, México.

*Autor para correspondencia: jesusprestige@hotmail.com

Recibido:
17/junio/2017

Aceptado:
6/septiembre/2017

Palabras clave
2-Ciano-3,4-dihidro-1*H*-pirimidina, canales de K_v^+, docking

Keywords
2-Cyano-3,4-dihidro-1*H*-pyrimidine, K_v^+ cannel, docking

RESÚMEN

Mediante herramientas de modelado molecular se valoró la afinidad de nuevos compuestos azaheterociclicos altamente nitrogenados, con núcleo de 2-ciano-3,4-dihidro-*1H*-pirimidina, sobre canales de potasio (K^+). El número y naturaleza de las interacciones *ligando-receptor* se determinaron *in silico* mediante ensayos de *docking dirigido* y *ciego* sobre un canal de potasio KcsA (código PDB:1j95). Los resultados preliminares condujeron a identificar una región lipofílica común para los ligandos **1**-**5** y el ligando de referencia (4-aminopiridina). De manera importante, el valor de la energía libre de Gibbs (ΔG) estimado para los primeros ligandos demuestra que estos poseen una mejor afinidad hacia este sitio activo. Los resultados derivados de este estudio abren nuevas alternativas para la investigación de nuevos agentes farmacológicos con potencial aplicación en el campo de la química medicinal.

ABSTRACT

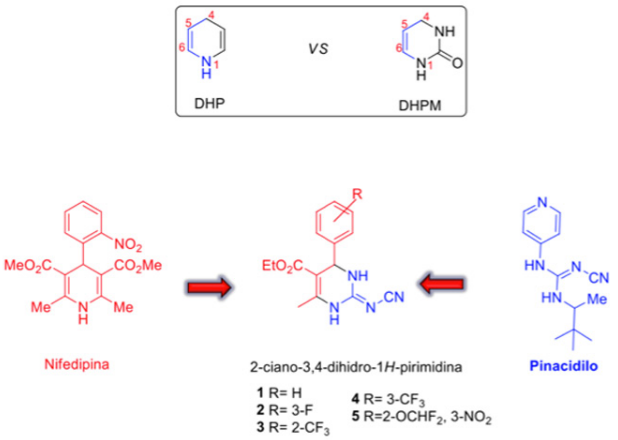
Using molecular modeling tools, affinity of novel, highly nitrogenous 2-cyano-3,4-dihydro-1*H*-pyrimidine core-based azaheterocyclic compounds on potassium channels (K^+) was explored. Quantity and nature of ligand-receptor interactions were determined *in silico* by *directed* and *blind docking* studies using KcsA potassium channel obtained from Protein Data Bank (code: 1j95). Preliminary results led to identify a lipophilic pocket which exhibit highly affinity toward compounds **1**-**5** and reference ligand (4-aminopyridine). Importantly, Gibbs free energy value (**Δ**G) computed for the former ligands shows that they possess the best affinity for such active site. This preliminary results support further studies for development of novel pharmacological agents with potential application in Medicinal chemistry field.

Introducción

Los canales K^+, Na^+ y Ca^{+2} presentes en la mayoría de las células eucariotas, son responsables de modular la actividad eléctrica de células excitables y no excitables (Hille, 2001). La modulación del canal de Potasio dependiente de voltaje K_v^+ es clave en los procesos de señalización celular que regulan la liberación de neurotransmisores, frecuencia cardiaca, así como la contracción del musculo liso y la regulación del volumen celular (Shieh et al., 2000). Por lo tanto, estos canales representan un blanco farmacológico importante para el tratamiento de patologías relacionadas con enfermedades cardiacas e hipertensión.

El pinacidilo es un fármaco que modula la apertura de los canales K^+ provocando una hiperpolarización de las membranas celulares, causando indirectamente, una reducción neta en el calcio intracelular que conduce a la relajación del músculo liso vascular contribuyendo así a la disminución de la presión sanguínea (Friedel y Brogden, 1990). Otro fármaco utilizado como agente antihipertensivo es la Nifedipina, una dihidropiridina (DHP) que bloquea los canales de Ca^{+2} provocando la vasorelajación del musculo liso (Van Geijn et al., 2005).

La similitud estructural de DHP con la dihidropirimidina (DHPM) ha atraído el interés de los químicos medicinales para preparar DHPMs con actividad antihipertensiva vía modulación de canales de Ca^{+2}, es por esto que, en la última década, Rovnyak et al., han presentado evidencias que demuestran que el fragmento farmacofórico en las DHP y DHPM se sitúa entre los átomos N-1, C-4 y C-6 (*vide infra*).



Por lo anterior, el objetivo de este estudio *in silico* es valorar las propiedades moduladoras sobre canales de potasio K^+ de nuevas moléculas híbridas con estructura de 2-ciano-3,4-dihidro-*1H*-pirimidina **1-5** que combinan los elementos farmacofóricos estructurales del pinacidilo y la nifedipina (*vide supra*).

Mediante la diversificación de ligando sobre el C-2 de la DHPM esperamos probar que la afinidad y actividad moduladora de ésta estructura privilegiada depende también de la naturaleza de los ligandos y no exclusivamente de las posiciones antes mencionadas.

Metodología

Diseño de fármacos asistido por computadora DiFAC

El diseño y optimización en 3D de las moléculas de interés se realizó usando el programa ChemSketch versión 11.1. Para la minimización de estos ligandos se utilizó el programa GaussView 5.0 modificada que permitió incluir una matriz Z. A su vez, la optimización de las geometrías moleculares se llevó a cabo aplicando el método semiempírico AM1 basado en la teoría funcional de la densidad con un cálculo de frecuencias vibracionales que permite obtener los archivos *.out y *.pdb, requeridos para el estudio de acoplamiento molecular *in silico*.

Acoplamiento molecular (*docking*)

El acoplamiento molecular *in sillico* se realizó empleando el programa AutoDockTools 1.5.6. La proteína KcsA se obtuvo de la plataforma PDB, misma que fue depositada con el código *1J95 KcsA: potassium channel with tetrabutylammonium and potassium*. A ésta proteína se le editó de las moléculas de agua y ligandos ajenos al canal de potasio. También se le doto de átomos de hidrógenos totales y polares, las cargas parciales y las cargas de Kollman, así como de los parámetros de solvatación. Mediante el programa Autogrid 4.0 se construyeron los mapas de afinidad (*grids*) para cada ligando, lo cual permitió generar las posiciones del espacio de exploración para el *docking dirigido y el docking no-dirigido* en las coordenadas x=61.45, y=19.49, z=30.48; y x=24.68, y=12.11 y z=38.97, respectivamente. La afinidad para el acoplamiento molecular se generó mediante el método de plegamiento utilizando el método comparativo o *ab initio*.

Los archivos generados de las interacciones *ligando-receptor* se visualizaron mediante los programas AutoDockTools 1.5.6 y DiscoveryStudio2016. Estos mismos programas se emplearon para determinar y comparar las energías libres de Gibbs (ΔG) asociadas a cada ligando.

Resultados y discusión

DiFAC

Las propiedades farmacológicas calculadas teóricamente para los compuestos **1**-**5** se presentan en la tabla 1. A partir de ésta, se infiere que la naturaleza electrónica y la posición de los grupos R sobre el anillo aromático afectan los valores de LogD y $CLogP_{(\pi)}$, *viz.,* **1** *vs* **4**. Comparativamente, el compuesto **4** exhibe un valor CLogP mayor que la nifedipina y el pinacidilo. Mientras que los valores LogD calculados, son mayores para la nifedipina (1.1541 *vs* 1.1729). Estos resultados sugieren que la lipofilicidad se encuentra entre los parámetros más importantes a considerar debido a la naturaleza del blanco farmacológico en estudio.

Tabla 1. Parámetros farmacológicos determinados para los compuestos **1**-**5**.*

Compuesto	$CLogP_{(\pi)}$	LogS	RM	LogD
1	2.66	-3.25	78.26	1.0
2	2.80	-3.49	78.67	1.0526
3	3.54	-4.27	84.77	1.3308
4	3.55	-4.24	84.77	1.3345
5	3.07	-4.42	86.45	1.1541
Nifedipina	3.12	-3.64	90.38	1.1729
Pinacidilo	1.90	-2.81	71.01	0.7142

*$CLogP_{(\pi)}$=Coef. de partición teórico calculado en función de π, LogS=Solubulidad en agua, RM=Refractividad Molar, LogD= Coeficiente de Distribución o reparto

La correlación del coeficiente de distribución versus la contribución de la constante de Hammett (π), mostrados en la figura 1, sugieren que la presencia de los sustituyentes haloelectrodonadores contribuyen al incremento del coeficiente de reparto, aumentando la probabilidad de acceso al blanco farmacológico en comparación con la nifedipina y el pinacidilo.

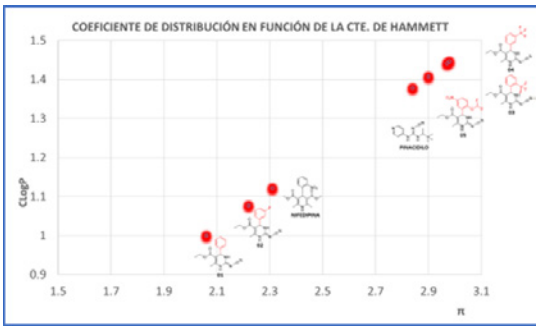


Figura 1. Representación gráfica de la Relación coeficiente de reparto teórico *vs* contribución de π (cte. de Hammett).

Docking no-dirigido

Las interacciones ligando-receptor determinadas *in silico* mediante el método de acoplamiento *no-dirigido* o *docking ciego*, evidencian que tanto los ligandos de interés **1**-**5** como la nifedipina y el pinacidilo, presentan alta afinidad en la región central del canal de K^+, misma que se ha relacionado con la 4-aminopiridina en estudios anteriores y considerada un ligando específico para este canal (figura 2). Los residuos de aminoácidos identificados con los que interaccionan los ligandos 1-5, nifedipina y pinacidilo con las subunidades a, β, γ, y δ del canal de K_v^+ son:

Subunidad α: Ala73, Thr74, Thr75, Ile100, Phe103, Gly104, Thr107; Subunidad β: Thr74, Thr75, Gly99, Ile100, Phe103, Gly104; Subunidad γ: Thr74, Thr75, Ile100, Phe10; Subunidad δ: Ala73, Thr74, D-Thr75, Gly99, D-Ile100, Phe103

Mientras que para la 4-aminopiridina se identificaron las interacciones con los residuos de Val106 y Thr107de la subunidad γ, además de Ile100, Thr101 y Gly104 de la subunidad δ. Importantemente se identifican tres residuos de aminoácidos comunes (Ile100, Thr107 y Gly104) para todos los ligandos estudiados. A partir de estos resultados, la interacción identificada con el residuo de aminoácido Thr107 de la subunidad α, y que se considera como la primera zona de unión, concuerda con los resultados dados a conocer por Caballero, et al. 2007.

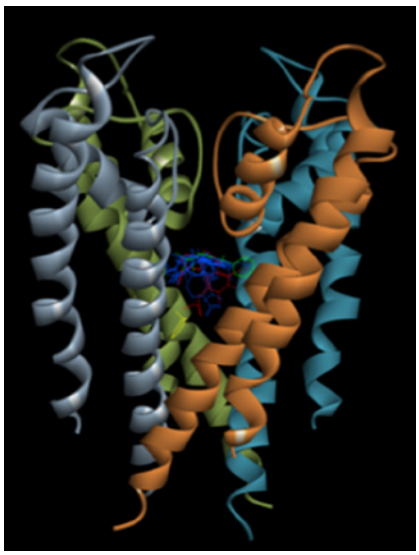


Figura 2. Representación esquemática de los resultados del docking no dirigido para las diferentes moléculas exploradas. La afinidad de éstos ligandos se identifica en la region central del canal de K^+: Ligandos: **1**-**5** (azúl), nifedipina (rojo), pinacidilo (verde), 4-aminopiridina (amarillo).

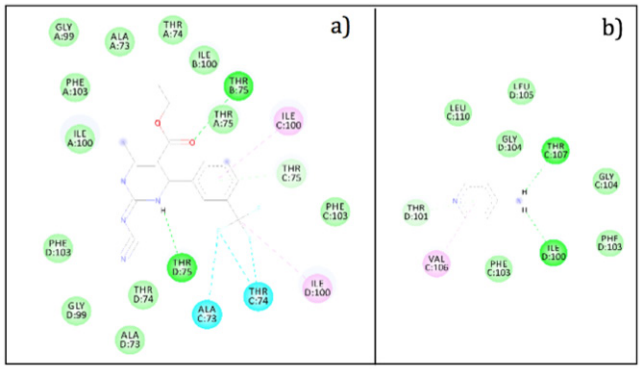


Figura 3. (**a**) Interacciones del ligando **4** sobre el receptor 1j95 determinadas por docking no-dirigido. **b**) Interacciones de 4-aminopiridina.

Por su parte, a juzgar por los valores de ΔG para el *docking ciego* (Tabla 2), se infiere que el ligando 4 posee una mayor afinidad hacia el canal de K_v^+, incluso mejor que la nifedipina, el pinacidilo y la 4-aminopiridina; considerando que este último es un ligando específico para ésta diana biológica (Caballero et. al., 2007) (Figuras 3a y 3b). Además de la presencia del fragmento cianoimino sobre el C-2, el valor de este parámetro fisicoquímico, también se relaciona con la naturaleza electrónica de los sustituyentes presentes sobre el anillo aromático, como se estima en los valores de ΔG calculados para los ligandos 1 y 4 (Tabla 2).

Tabla 2. Valores de energía de Gibb (ΔG) calculados para para los compuestos **1-5** y demás ligandos de referencias mediante docking dirigido y no-dirigido.

		Docking (-ΔG)	
evento	Ligando	Dirigido /	Ciego
1	4-aminopiridina	2.88	3.71
2	Nifedipina	4.99	6.73
3	Pinacidilo	5.38	7.06
4	**1**	5.52	7.98
5	**2**	5.47	8.10
6	**3**	5.33	8.07
7	**4**	5.44	8.61
8	**5**	5.49	8.35

Docking *dirigido*

La validación del *docking dirigido* se realizó en una caja virtual de 40x40x40 con una caja virtual centrada en las coordenadas *x*=61.45, *y*=19.49 y *z*=30.48 que incluye los residuos Thr107, Ala108, Ala109, Leu110 y Ala111 de la subunidad α propuesto como la primera zona de unión (Thr107) y la segunda zona de unión (Ala111) de la 4-aminopirimidina por Caballero et. al., 2007.

Sin embargo, es importante señalar que las interacciones identificadas en este estudio para la 4-aminopiridina fueron Thr33, Leu36, Ser102 y Phe103.

A su vez, los ligandos **1-5**, nifedipina y pinacidilo mostraron interacciones con los residuos Ala32, Thr33, Leu36, Val37, Leu40, Ala73, Thr74, Ser102, Phe103, Val106 de la subunidad α y con los residuos Val93, Val97 y Thr101 de la subunidad β, como se muestra en la figura 4.

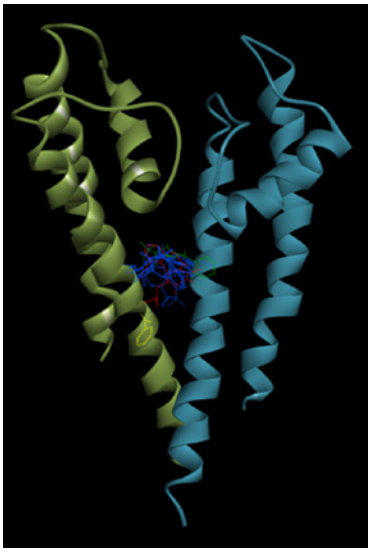


Figura 4. Representación esquemática del canal de K^+ derivado de la exploración mediante docking dirigido. En ella se muestra que la afinidad de los diferentes ligandos se identifica en la region central del canal. Ligandos 1-5 (azúl), nifedipina (rojo), pinacidilo (verde), 4-aminopiridina(amarillo).

Particularmente, mediante la visualización de las interacciones se encuentra que la 4-aminopirimidina forma un enlace de hidrógeno con el grupo carbonilo del residuo Thr33 (figura 5b), además, la ΔG calculada para esta interacción es menor en comparación con el ligando **1**, el cual posee una estructura 2-ciano-3,4-dihidro-*1H*-pirimidina (figura 5a).

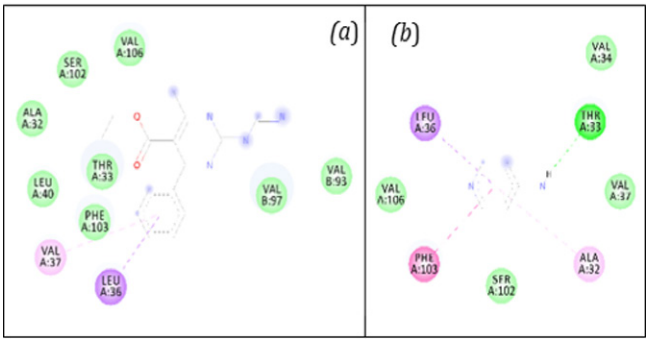


Figura 5. Interacciones ligando-receptor identificadas mediante docking dirigido para el ligando **1** (*a*) y la 4-aminopiridina (*b*).

Conclusiones

Los valores de ΔG encontrados predicen de manera importante una mayor afinidad de los compuestos de 2-ciano-3,4-dihidro-*1H*-pirimidina **1-5** sobre el canal de K^+, incluso resultan mejor que la 4-aminopiridina considerada como un inhibidor específico para este canal. Estos estudios preliminares, soportan de manera apropiada que la introducción del fragmento cianoimino sobre el C-2 de la estructura de DHPM puede provocar una modulación distinta a los receptores de los canales de Ca^{+2} ya ampliamente investigados.

Estos resultados, por demás interesantes, ofrecen un alto grado de certidumbre para buscar trasladar este conocimiento a la síntesis y desarrollo de nuevos ligandos con potencial actividad farmacológica distintos a los conocidos hasta ahora.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo parcial recibido del PIAPI-1618 “Química Heterocíclica” FESC-UNAM.

Referencias

Caballero N. A., Melendez J. F., Niño A., Muñoz-Caro C. (2007). Molecular docking study of the binding of aminopyridines within the K+ channel. *J. Mol. Model.* 13: 579.

Friedel, H. A., Brogden, R. N. (1990). A Review of its Pharmacodynamic and Pharmacokinetic Properties, and Therapeutic Potential in the Treatment of Hypertension. *Drugs.* 39(6): 929-31.

Herman P. van Geijn, Joris E. Lenglet, Annemieke C. Bolte (2005). Nifedipine trials: effectiveness and safety aspects. *Int. J. Gynaecol. Obstet.* 112(1):79-83.

Hille B. (2001). Ion channels of excitable membranes. 3th Ed. Sinauer Associates Inc., MA, USA. pp.131

Rovnyak G. C., Kimball S. D., Beyer B. (1995). Calcium entry blockers and activators: conformational and structural determinants of dihydropyrimidine calcium channel modulators. *J. Med. Chem*. 38:119-29

Char-Chang S., Coghlan M., Sullivan J. P., Gopalakrishnan M. (2000). Potassium channels: molecular defects, diseases and therapeutic opportunities. *Pharmacol. Rev*. 52(4):557-93

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Haciendo visible la densidad electrónica

Hernández Aguilar Jorge, Soria Domínguez Víctor Daniel*

[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.

*Autor para correspondencia: vdds@correo.azc.uam.mx

Recibido:
28/junio/2017

Aceptado:
4/septiembre/2017

Palabras clave
Visualización, algoritmo, densidad

Keywords
Visualization, algorithm, density

RESUMEN

En el campo de la química teórica la visualización en tres dimensiones de campos escalares como la densidad electrónica permite concebir de manera completa el concepto de conectividad y el porqué de la reactividad química. De tal manera que con fundamentos mecanocuánticos, es posible el planteamiento de mecanismos de reacción incluyendo geometrías de estados de transición o intermediarios, difícilmente alcanzables a nivel experimental. En este trabajo se propone un algoritmo para la visualización de estructura molecular, conectividad y densidad electrónica, asimismo se muestra su implementación dentro de una plataforma de desarrollo. Teniendo así un programa de computo estable capaz de mostrar graficas moleculares e isosuperficies de densidad electrónica.

ABSTRACT

In the theoretical chemistry field the three-dimensional visualization of scalar fields such as electron density allows a complete conception of the concept of connectivity as well the reason for chemical reactivity. In such a way that it is possible to propose reaction mechanisms, including transition state or intermediary geometries, with quantum mechanical foundations. The same proposal is hardly achievable at a pure experimental level. In this work, an algorithm for the visualization of molecular structure, connectivity and electron density is proposed, as well as its implementation within a development platform. Having thus a stable computer program capable of displaying molecular graphs and electron density isosurfaces

Introducción

La química teórica y computacional ha permitido grandes avances en el conocimiento de la estructura y propiedades de las moléculas, mismo que es fundamental para la comprensión de conceptos necesarios en el campo de las ciencias químicas, donde a partir de la estructura molecular se obtiene información relevante del comportamiento de sistemas multielectrónicos. Hoy en día, una gran cantidad de información detallada acerca de una molécula en particular está subsumida bajo el término estructura. A medida que las connotaciones de esa nomenclatura se enriquecieron, la necesidad de una noción más básica, muy cercana al significado original, se ha hecho evidente. Tal idea es ofrecida por la topología molecular (Bader, 1994). Por lo tanto, el análisis topológico de las moléculas por medio de campos escalares como la densidad electrónica es un buen método para conocer las propiedades químicas, este análisis se lleva a cabo mediante algoritmos de cómputo estables y capaces de utilizar un modelo concreto de la estructura.

Para la obtención de valores de la densidad electrónica y análisis de ésta se hizo uso de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Esta teoría constituye un método, en el que, sin pérdida de rigor, se trabaja como variable fundamental la densidad electrónica $\rho(r)$ en lugar de la función de onda $\Psi(r_N,s_N)$. En el caso de, $\rho(r)$ $\mathbf{r}$ es un vector de coordenadas espaciales (x, y, z), mientras que en $\Psi(r_N,s_N)$. r_N,s_N son las coordenadas (x, y, z) de electrones y núcleos respectivamente. La densidad electrónica $\rho(r)$ representa de manera conceptual la densidad visualizada en los experimentos de difracción; en la DFT, los estados electrónicos fundamentales son descritos en términos de ella (Hohenberg y Kohn, 1964). Además, el análisis topológico de la densidad electrónica encuentra su base en la teoría de Átomos En Moléculas (AIM, por sus siglas en inglés) donde se establece que el concepto de átomo subsiste en una molécula, lo cual debe permitir obtener todas sus propiedades promedio, de tal modo que estas tiendan a las propiedades mecanocuánticas del átomo aislado. Por lo cual, las propiedades de una molécula deben ser la suma de las propiedades de los átomos que la componen, de manera que, si un átomo es idéntico en dos sistemas diferentes o en dos posiciones distintas de un mismo sistema, éste debe contribuir de igual forma a las propiedades totales del sistema. La forma asumida por la distribución de carga en un sistema molecular es la manifestación física de las fuerzas que actúan dentro del sistema. Entre estas se encuentra la fuerza de atracción ejercida por los núcleos, consecuencia de la naturaleza de la carga nuclear. Esta interacción es la responsable por la propiedad topológica más importante exhibida por la distribución de carga molecular de un sistema multielectrónico, esto es; en general, la densidad electrónica presenta un máximo local únicamente en las posiciones nucleares. Debido a lo anterior, se crean formas atómicas reconocibles dentro de una distribución de carga molecular. Estas formas son tan dominantes en la determinación de la estructura de la densidad de carga que sus propiedades individuales forman contribuciones reconocibles a las propiedades del sistema total. Teniendo así que la estructura morfológica de este campo escalar se encuentra determinada por la posición de los núcleos del sistema, asimismo las propiedades de éste se describen en términos del número y tipo de sus puntos críticos.

Para la caracterización de puntos críticos cabe recordar, la notación: (rango, firma). Se denomina rango de un punto crítico al número de valores propios no nulos de la matriz Hessiana y firma a la diferencia entre el número de valores propios positivos menos el número de valores propios negativos, teniendo así que los puntos críticos no degenerados se clasifican de la siguiente manera:

- (3, +3) Punto mínimo local
- (3, +1) Punto de silla con dos valores propios positivos
- (3, -1) Punto de silla con dos valores propios negativos
- (3, -3) Punto máximo local

De este grupo de puntos críticos, destacan los del tipo (3, -1) y (3, -3), que dentro de AIM el punto crítico (3, -1) representa un punto de enlace, es decir un punto del cual surge una línea donde el valor de la densidad electrónica sigue una trayectoria ascendente convergente a los puntos críticos (3, -3), que reciben el nombre de atractores. Teniendo así que la línea única que va de un punto crítico de atractor a otro, pasando por un punto crítico de enlace se le conoce como línea de enlace o interacción atómica. La reunión de las líneas de enlace proporciona por tanto el grafo molecular, en otras palabras, la conectividad de la estructura (Bader, 1994).

Considerando lo anterior, resulta de interés contar con herramientas computacionales (software) capaces de hacer visibles las propiedades de la densidad electrónica, a partir de las cuales sea posible mejorar el entendimiento del comportamiento químico de sistemas multielectrónicos.

Metodología

Para el desarrollo de este trabajo se ha hecho uso del código deMon2k (Köster et al. 2011) para la obtención

de la densidad electrónica, la información obtenida funge como datos de entrada del programa concebido para la visualización de la estructura molecular, conectividad y densidad electrónica; este programa fue escrito con la plataforma de desarrollo Wolfram Mathematica.

Análisis de la densidad electrónica

El código deMon2k (Koster et al., 2011) emplea el algoritmo Marching Cube (Lorensen y Cline, 1987) para la búsqueda de puntos críticos, que consiste en colocar a la molécula o sistema de interés dentro de un cubo subdividido en cubos más pequeños, esto con la finalidad de realizar una búsqueda sistemática paralelizable, tomando como ejemplo un caso general representado por una esfera, en la figura 1, se muestra un cubo subdividido en 125 cubos de menor tamaño.

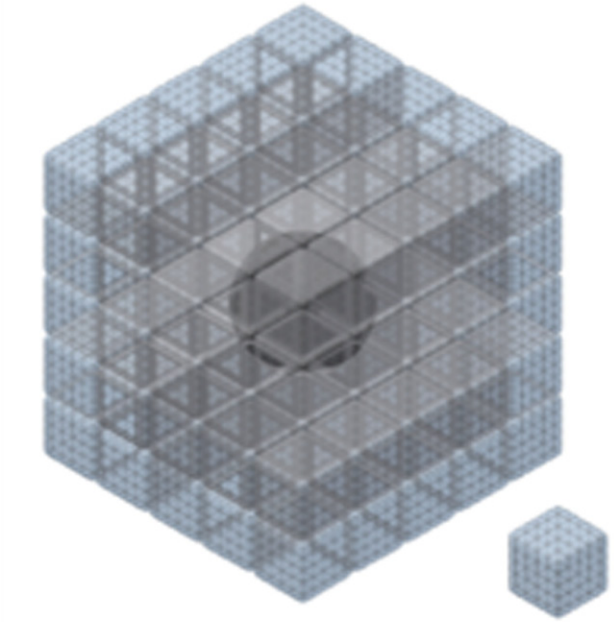


Figura 1. Esfera dentro de un cubo subdividido en 125 cubos.

Es necesario preseleccionar un número determinado de los cubos más pequeños, que conformarán una malla. Ahora bien, con el fin de evitar la búsqueda en cada uno de los cubos de menor tamaño, se realiza una nueva selección considerando la distancia del centro de cada malla a cada uno de los átomos constituyentes de la molécula, si esa distancia es menor que un criterio de tolerancia es posible decir que esa malla tiene un átomo vecino. Si no es el caso, la malla completa no es considerada para la búsqueda de puntos críticos. Una vez que se sabe cuáles mallas alojan átomos vecinos, se calculan los valores de los componentes del gradiente de la densidad electrónica en los vértices de cada cubo en la malla. Para la búsqueda de puntos críticos sólo serán considerados aquellos cubos que pertenezcan a mallas con átomos vecinos y donde los valores del gradiente en sus vértices tengan signo contrario. Teniendo así que los puntos de partida para la búsqueda de puntos críticos serán los cubos que se restrinjan a los criterios de preselección. Partiendo del vértice de un cubo seleccionado, se sigue la dirección del gradiente de la densidad hasta el punto en el que el gradiente cambia de signo, en ese momento se sabe que entre el último par de puntos en los que el gradiente de la densidad fue evaluado existe un punto crítico. Después es necesario clasificar al punto crítico; para tal efecto la matriz hessiana es evaluada en el punto crítico y posteriormente diagonalizada para conocer los valores propios de la matriz, a partir de los cuales es posible asignar el rango y firma del punto crítico correspondiente.

Una vez obtenidos los puntos críticos de la densidad electrónica es requerido un método para hallar la correspondencia entre puntos críticos, es decir, las líneas de interacción de la estructura, el código deMon2k hace uso de la metodología de González-Schlegel (GS) (Gonzales y Schlegel, 1988) que consiste en considerar que el segmento de línea de interacción atómica entre cada par de puntos (3,-1) se encuentra formado por el arco de un círculo, en dichos puntos los gradientes son tangentes a la trayectoria, habiendo calculado las coordenadas de un primer punto (3,-1) es necesario calcular una esfera con centro en este primer punto con la finalidad de obtener el siguiente a partir de la minimización en la superficie de la esfera; que resulta en un método robusto y estable para la generación de gráficas moleculares.

Obtención de valores de densidad electrónica

Como se mencionó en la sección anterior el sistema de interés es colocado dentro de un cubo subdividido, teniendo así que la densidad electrónica fue calculada para algunas estructuras de prueba dentro de las que se encuentran alcanos de C_1 hasta C_{10}, sales, y óxidos metálicos. Los cálculos se realizaron con la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés) empleando la contribución de intercambio y correlación propuesta por Vosko, Wilk y Nussair (VWN) (Vosko et al.) y funciones de base DZVP (Double Zeta Valence Polarization). El potencial de intercambio y correlación fue integrado de forma numérica en una malla adaptada con una precisión de 10^{-5} unidades atómicas.

Tratamiento de datos

Una vez realizada la optimización de la estructura, la búsqueda de puntos críticos y la obtención de la densidad electrónica, se buscó obtener un formato de

los archivos de salida tal que, para los datos de puntos críticos se construyó una matriz con coordenadas de los puntos críticos (3,-3) y (3,-1) que se ordenan en grupos de tres por cada línea de atracción, de la forma Atractor-PC (3,-1)-Atractor. En la ecuación 1.1 el término *A* representa los puntos críticos de atractor, mientras que PC representa los puntos críticos de enlace, asimismo los subíndices representan el número de punto crítico y su posición en *x*, *y*, *z* respectivamente

$$\begin{pmatrix} A_{1x} & A_{1y} & A_{1z} \\ PC_{2x} & PC_{2y} & PC_{2z} \\ A_{3x} & A_{3y} & A_{3z} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Por tanto, para cada línea de interacción se tiene un grupo de tres puntos críticos con tres coordenadas espaciales cada uno, así para trazar la conectividad de la estructura, basta con trazar una línea del Atractor 1 al punto crítico 2 y de éste al Atractor 3. Ahora bien, una vez que se tiene las líneas de interacción del sistema completo, es necesario graficar esferas que representen átomos de acuerdo al átomo correspondiente a cada punto de atractor. Para esta tarea sólo es necesario identificar cada punto crítico de atractor con su respectivo símbolo químico esto con el fin de asignar valores de radio iónico o atómico según corresponda. Los valores de estos radios fueron obtenidos del acta cristalográfica (Shannon 1976), y montados en una base de datos utilizada por el programa de cómputo construido.

La densidad electrónica es obtenida de la forma

$$\left(x, y, z, \rho(\mathbf{r})\right) \quad (2)$$

La cual fue obtenida dentro de la malla sobre la que se ha calculado el sistema, por tanto, el número de datos resulta en el orden de miles, teniendo así la necesidad de seleccionar sólo un número de ellos que cumpla con un valor de densidad, es decir los valores que forman una isosupeficie, para esto se plantea un ciclo de selección acotado por un valor deseado y que se capaz de descartar aquellos valores que no cumplan con dicha acotación. Ya hecha la selección, es necesario graficar los datos seleccionados en un mapeo de densidad, colocar el modelo molecular en conjunto con el mapa de densidad para obtener el gráfico molecular completo.

Algoritmo propuesto

Dentro de la figura 2, se encuentra el procedimiento antes descrito a manera de algoritmo que ha sido implementado dentro de la plataforma Mathematica.

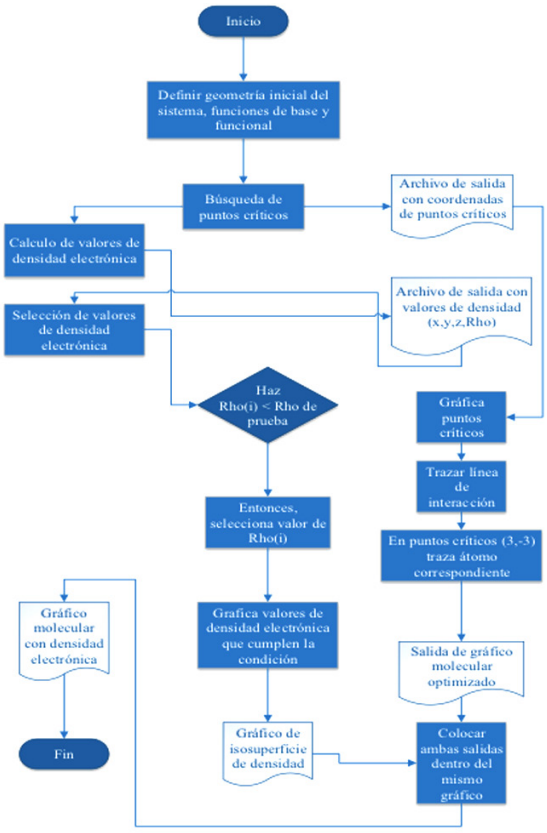


Figura 2. Algoritmo propuesto.

Resultados y discusión

Gráficas moleculares

Como primer paso para la graficación ya se ha mencionado que debe ser la construcción de la conectividad, en la figura 3 se muestra la estructura optimizada de benceno, en la cual los puntos de color azul representan los puntos críticos de atractor (3,-3) y los de color rojo representan los puntos de enlace (3,-1).

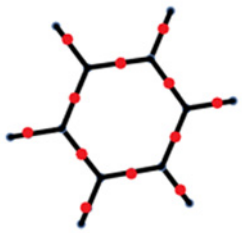


Figura 3. Gráfica molecular de Benceno.

Comprobando así que la metodología de búsqueda de puntos críticos y su correspondencia, resultan en un conjunto robusto y eficaz en la construcción de gráficas moleculares.

Ahora bien, atendiendo únicamente las posiciones de atractores, estos cuentan con un identigiador característico que como se ha mencionado es el símbolo químico al cual se le asigna un valor de radio según corresponda, si se gráfica en las posiciones de los atractores los átomos correspondientes se obtiene un modelo molecular como el que se muestra en la figura 4.

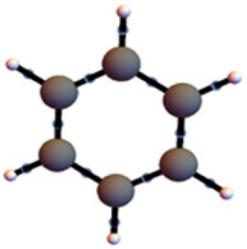


Figura 4. Modelo molecular de benceno.

Densidad electrónica

Una vez que se han seleccionado el conjunto de valores de densidad electrónica que corresponden con cierto valor de este, se han obtenido los puntos a graficar para una isosuperficie, realizando un mapeo de estos puntos para la molécula de benceno y tomando dos intervalos en figura 5a va desde 0.15 a 0.25 y en figura5b toma valores desde 0 a 0.01, se obtiene

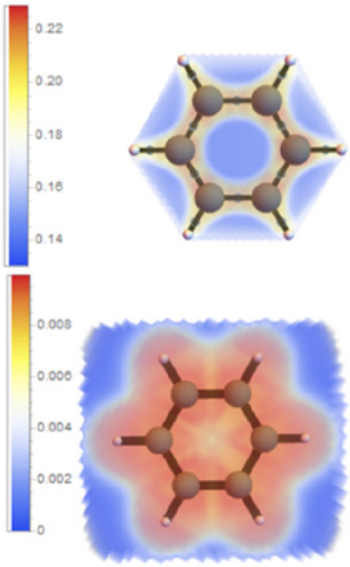


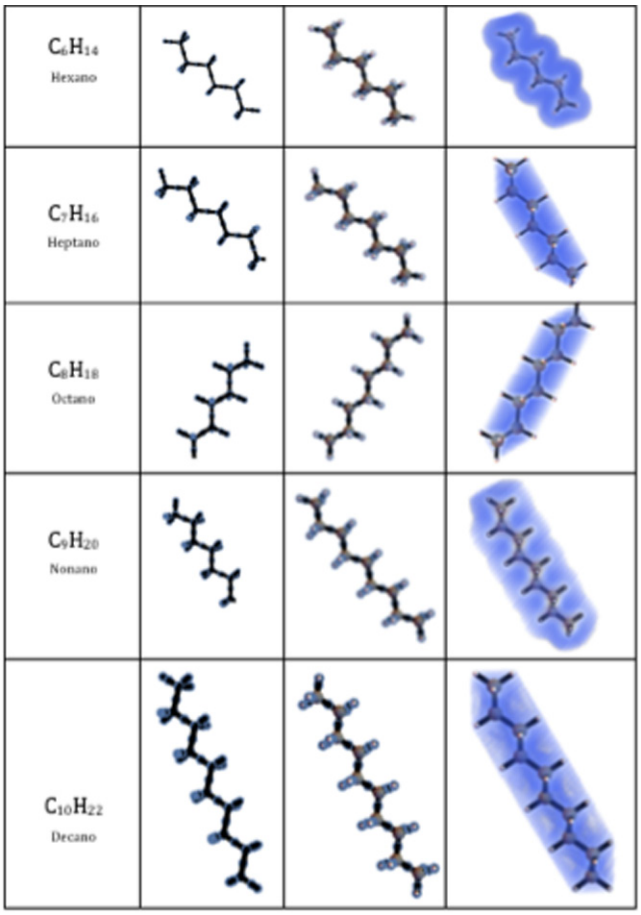
Figura 5. a) Isosuperficie de densidad con valores de 0.15 hasta 0.25, b) isosuperficie con valores de densidad de 0 hasta 0.01.

Para mostrar el alcance del algoritmo construido, así como de su implementación, en la tabla 1, se muestran estructuras de prueba que se han optimizado y se muestra su grafico de densidad.

Tabla 1. Estructuras de prueba con conectividad, modelo molecular y gráfico de densidad.

Formula condensada	Puntos críticos	Modelo molecular	Densidad electrónica
C_8H_8 Cubano			
$CHCl_3$ Cloroformo			
Cl_2			
HCl			
NaCl			
$C_5H_9NO_2$ Prolina			
CH_4 Metano			
C_2H_6 Etano			
C_3H_8 Propano			
C_4H_{10} Butano			
C_5H_{12} Pentano			

Tabla 1. Estructuras de prueba con conectividad, modelo molecular y gráfico de densidad (Continuación)



Conclusiones

La construcción de la conectividad molecular a partir de puntos críticos de la densidad electrónica, así como de la metodología de GS, demuestra una alternativa rigurosa y robusta para el estudio estructural de sistemas multielectrónicos.

Se demostró que todos los puntos críticos de enlace forman parte de una línea de interacción atómica obtenida por medio del la metodologia de GS.

Se demostró que a partir del cálculo de densidad electrónica en una malla ajustada el mapeo de isosuperficies de densidad electrónica resulta en un obsevable.

Referencias

A.M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, and D.R. Salahub, deMon2k, Version 3, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2011).

C. Gonzáles, H. B. Schlegel (1988). An Improved algorithm for reaction path following, *The Journal of Chemical Physics*, 90(4), 2154-2161.

P. Hohenberg, W. Kohn (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.

R. D. Shannon (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*. A32. P.751-767.

Richard F. Bader. (1994). Atoms in Molecules: A Quantum Theory. 1ª Ed. Oxford Clarendon Press, p.2-5.

S.H. Vosko, L. Wilk, M, Nusair, (1980). Accurate Spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.

William E. Lorensen, Harvey E. Cline. (1987). Marching Cubes: A High Resolution Construction Algorithm. *Computer Graphics.* 21, 4.

SECCIÓN 5.
QUÍMICA DE LA VIDA

Índice

Bioquímica QV645

- Desnaturalización térmica de la β-galactosidasa de *Kluyveromyces lactis* QV646
- Modelado molecular de la interacción entre la integrina αvβ3 y el pirrol polimerizado por plasma QV652

Biotecnología QV658

- Caracterización y cuantificación electroquímica de las bases púricas de ADN sobre un electrodo de carbón vítreo QV659
- Compuestos derivados del 2-aminobenzimidazol y 2-aminobenzotiazol contra *Candida albicans* QV665
- Efecto de lisina y ácido glutámico en la purificación de la proteína GPN2 humana expresada en *E. coli* QV669
- Efecto del tiempo previo de crecimiento sobre la biodegradación fúngica del verde de malaquita QV676

Microbiología QV682

- Síntesis de derivados de sulfanilamida asistida por microondas y su evaluación anti-microbiana QV683
- Compuestos fenólicos y flavonoides en la actividad antimicrobiana de propóleos mexicanos QV687

Química de Alimentos QV692

- Determinación del índice de saponificación de cremas de leche comerciales mediante un micrométodo QV693
- Evaluación de pH, acidez total e índice de peróxidos de cremas lácteas y vegetales QV697
- Determinación de nitritos en embutidos QV703

Química de Medicamentos y Salud QV708

- La quercetina revierte la dismorfogénesis en un modelo de embriopatía diabética, sin afectar las actividades de las enzimas depuradoras QV709

Química de Productos Naturales QV719

- Estudio de la actividad antioxidante y antiinflamatoria de *Dracocephalum moldavica. L y Agastache mexicana ssp.* en ratones CD1 ..... QV720
- Efecto potenciador del sueño de los extractos totales de toronjil morado y toronjil azul QV724

Índice de Autores QV728

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Bioquímica

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QV645

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Desnaturalización térmica de la β-galactosidasa de *Kluyveromyces lactis*

Tello Solís Salvador Ramón

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Biofisicoquímica.
Av. San Rafael Atlixco # 186 Col. Vicentina Delegación Iztapalapa C.P. 09340 ciudad de México, México

Autor para correspondencia: srts@xanum.uam.mx

Recibido:
27/junio/2017

Aceptado:
16/julio/2017

Palabras clave
Galactosidasa, desnaturalización, térmica

Keywords
Galactosidase, thermal, unfolding

RESUMEN

En este trabajo se estudió por dicroísmo circular, una técnica espectroscópica, la desnaturalización térmica de la β-galactosidasa de *Kluyveromices lactis*, una enzima dimérica, para establecer un posible mecanismo de desplegamiento. El análisis inicial de las curvas de transición térmica de la enzima implica que el proceso se encuentra bajo control cinético y cumple con un modelo irreversible simple de dos estados, las curvas obtenidas se ajustan a un proceso monofásico. Sin embargo, un análisis más profundo de dichas curvas de transición conduce a que la desnaturalización sigue un modelo irreversible más complejo, el cual implica la presencia de intermediarios. Se propone que en una primera etapa la proteína se disocia de dímero a dos monómeros en forma irreversible, recordando que las cadenas polipeptídicas no son iguales, y después cada uno de ellos se desnaturaliza de forma irreversible.

ABSTRACT

In this work the thermal denaturation of the β-galactosidase of *Kluyveromices lactis*, a dimer enzyme, was studied by circular dichroism, a spectroscopic technique, to establish a possible unfolding mechanism. The initial analysis of the thermal transition curves of the enzyme implies that the process is under kinetic control (consistent with a two-state model). However, when a more detailed analysis of such transition curves was made, it leads to denaturation following a more complex irreversible model. It is proposed that in a first step the protein dissociates from dimer to two monomers irreversibly. Polypeptide chains have different mass. Then each of them is irreversibly denatured.

Introducción

β-galactosidasa de *Kluyveromices lactis*

La lactosa, disacárido formado por glucosa y galactosa, es prácticamente el único carbohidrato presente en la leche (Fox, 1977). Este azúcar tiene peculiaridades fisicoquímicas y fisiológicas que representan algunos inconvenientes en el consumo y transformación de la leche (García y Gómez, 1996). La lactosa está implicada en problemas relacionados con la imposibilidad de ser hidrolizada y absorbida en humanos en el intestino delgado (Rosado et al., 1989). Desde hace varios años se inició la exploración de diversas fuentes microbianas de la enzima β-galactosidasa (E.C. 3.2.1.23), que pudieran ser utilizadas para hidrolizar la lactosa en la leche o en otros productos lácteos (Zadow, 1992)

Las β-galactosidasas microbianas se han venido usando en forma comercial desde la década de los cincuentas (Fox, 1977; Fox y Grufferty, 1991), por ejemplo, la β-galactosidasa de *E. coli*, es una enzima que ha sido ampliamente utilizada como modelo en biología molecular, y el estudio de su estructura ha sido investigada con detalle (Jacobson et al., 1994). Sin embargo, la información con respecto a la estabilidad térmica de la β-galactosidasas de levaduras del género Kluyveromyces, y otras lactasas comerciales como las de hongos del género Aspergillus, es limitada.

La β-galactosidasa de *Kluyveromices lactis* es una enzima dimérica de 220.7 kDa formada por dos monómeros heterogéneos: uno de 125.4 kDa y otro de 95.3 kDa. Su estructura secundaria está formada por 22% de giros beta, 14% de hoja beta paralela, 25% de hoja beta antiparalela, 34 de estructura irregular y solamente por 5% de hélice alfa, siendo entonces, una proteína del tipo beta (Tello et al., 2005)

Cambio conformacional en función de la temperatura

La conformación nativa de una proteína en disolución puede ser alterada por un cambio en la temperatura, a este proceso se le denomina desnaturalización o desplegamiento térmico (Tello-Solís, 1995a). El proceso de desnaturalización térmica puede estudiarse observando los cambios que ocurren en diferentes propiedades de la proteína, tales como, características espectroscópicas o la actividad biológica.

En el estudio de la estabilidad estructural térmica de las proteínas, los principales resultados obtenidos muestran que los cambios conformacionales, de polipéptidos globulares pequeños (masa molar menor a 35 000 Da), son generalmente un proceso reversible de una sola etapa, que involucra dos estados termodinámicos estables, el estado nativo (N) y el estado desnaturalizado (D) (Tello, 1995a; Tello y Hernández, 1995b; Tello y Romero, 2001): N → D. Sin embargo, en los últimos veinte años, se ha observado que aún en proteínas monoméricas pequeñas, el desplegamiento y replegamiento térmico procede mediante mecanismos complejos que involucran más de una etapa, las cuales pueden estar bajo control cinético (Sánchez y Klefhaber, 2003). En este trabajo se estudió por dicroísmo circular, una técnica espectroscópica, la desnaturalización térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis*, para establecer un posible mecanismo de desplegamiento.

Metodología

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico (Merck, Alemania). Se utilizó agua desionizada.

β-galactosidasas de *Kluyveromyces lactis*

La β-galactosidasas de *Kluyveromyces lactis*, se obtuvo de un extracto comercial de Maxilact LX-5000 (DSM Gist, Francia).

La purificación de la enzima a homogeneidad se realizó mediante cromatografía (Tello *et al.,* 2005) de:

(1) Filtración en gel, en una columna Bio-Silect SEC 250-5 [300 x 7.6 mm] (Bio-Rad). La columna fue equilibrada con regulador de fosfatos 0.01 M, pH 7.0.

(2) Intercambio iónico, en una columna UNO-Q12 (Bio-Rad). Los componentes proteicos fueron eluídos de la columna empleando un gradiente lineal de KCl 1M, en regulador de fosfatos 0.01 M, pH 7.0.

Dicroísmo circular

Los espectros de dicroísmo circular (DC) se obtuvieron en un espectropolarímetro Jasco J-715, equipado con un portacelda rectangular con controlador de temperatura tipo Peltier PTC-348WI y agitación magnética. La temperatura fue medida en el interior de la celda con la sonda externa del sistema Peltier. Los espectros en la región del UV lejano (200-240 nm), para el estudio del cambio conformacional en función de la temperatura se realizaron en una celda de recorrido óptico de 0.1cm. La β-galactosidasas de *Kluyveromyces lactis* fue disuelta en un regulador de fosfatos 0.01 M, pH 7.0 a una concentración de 89 μg/mL.

La desnaturalización térmica se siguió por el cambio en la elipticidad a 220 nm. El cambio de temperatura, en la solución de β-galactosidasas, de 25 °C a 70 °C, fue controlado con el sistema Peltier. Se seleccionaron velocidades de calentamiento constante de 1 a 5 °C/min (con una precisión de ± 0.02 °C/min). Las elipticidades observadas fueron transformadas a fracción de proteína desnaturalizada, f_D (Tello y Romero, 2001):

$$f_D = \frac{\theta_T - \theta_N}{\theta_D - \theta_N} \qquad (1)$$

Donde θT es la elipticidad de la muestra a la temperatura T y θN y qD son las elipticidades del estado nativo y del estado desnaturalizado, respectivamente.

La reversibilidad de la transición se estudió, también, por el cambio en la elipticidad a 220 nm.

Análisis de datos

$$N_2 \xrightarrow{k} 2D \qquad (2)$$

Los datos de elipticidad obtenidos a partir del estudio de la desnaturalización térmica de la β-galactosidasa fueron analizados asumiendo un proceso de desplegamiento irreversible simple de dos estados:

Donde N es el estado nativo, D el estado desnaturalizado irreversiblemente de la β-galactosidasa y k la constante de velocidad de primer orden la cual obedece la ecuación de Arrhenius.

Tello y Hernández, 1995b, han propuesto la utilización de los métodos de análisis de curvas calorimétricas, utilizando las ecuaciones propuestas por Sánchez-Ruiz *et al.*, 1988, pero ahora empleando información de las curvas de transición térmica, seguidas por el monitoreo de la elipticidad, por dicroísmo circular.

En un primer 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:

$$\ln\frac{v}{T_m^2} = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m} \qquad (3)$$

donde A es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius.

Por lo que, a partir de un gráfico del $\ln\frac{v}{T_m^2}$ en función de $\frac{1}{T_m}$ se obtendrá una línea recta con pendiente igual a - E/R.

En el segundo método se relaciona la fracción de la enzima en el estado nativo, f_N, ($f_N + f_D = 1$), y la temperatura según:

Por lo que un gráfico de $\ln(\ln(1/f_N))$ en función de 1/T dará una pendiente m = -E/R, a partir de la cual se podrá calcular la energía de activación del proceso, E.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{f_N}\right)\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) \qquad (4)$$

La información para la realización de los gráficos utilizando las ecuaciones (3) y (4) se obtiene a partir de la misma curva de transición a cada velocidad estudiada. Si en ambos métodos, se obtiene una relación lineal, se puede calcular la energía de activación del proceso y asumir que el mecanismo de desnaturalización que presenta la proteína, bajo estudio sigue un modelo simple de dos estados (Ecuación (1)).

Resultados y discusión

Dicroísmo circular β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis*

Los espectros de DC, a pH 7, en la región del ultravioleta lejano (200-260 nm) para la β-galactosidasas nativa (25 °C) y la β-galactosidasas desnaturalizada térmicamente (75 °C), se muestran en la figura 1. Los cambios observados son atribuibles a la pérdida de estructura secundaria. Además, se observó que no existe reversibilidad en el proceso de desnaturalización térmica cuando la muestra fue enfriada de 75 °C a 25 °C (Figura 1). Se observa que las magnitudes en las elipticidades en función de la longitud de onda, en el espectro inicial a 25 °C son diferentes a las del espectro a 25 °C después del proceso calentamiento-enfriamiento.

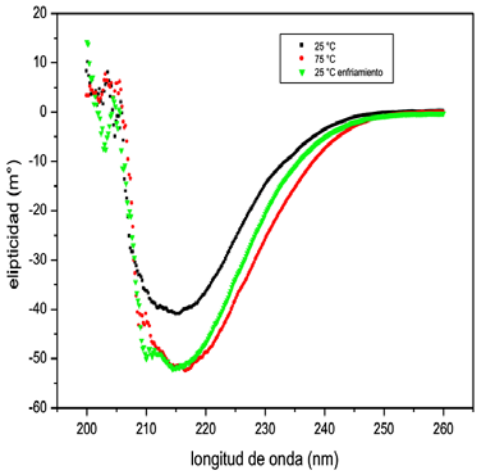


Figura 1. Espectros de dicroísmo circular de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis* a diferentes temperaturas.

Efecto de la velocidad de calentamiento en la desnaturalización térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromyces lactis*

La figura 2, muestra la curva de transición térmica, datos crudos, de la β-galactosidasas en función de la temperatura, seguida a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, por monitoreo de la elipticidad a 220 nm. La curva se ajustó con una función sigmoidal utilizando el programa *origin versión 6.0*. Se estudiaron velocidades de calentamiento de 1, 2, 3, 4 y 5 °C/min. Para las curvas de transición de todas las velocidades estudiadas se observó el mismo comportamiento.

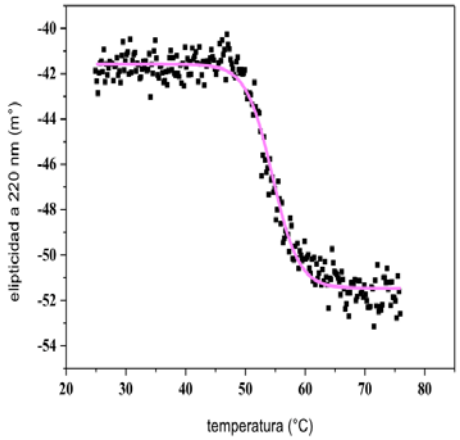


Figura 2. Desnaturalización térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis,* seguida por el monitoreo de la elipticidad a 220 nm. Velocidad de calentamiento 2 °C/min. Datos crudos (puntos) y ajuste sigmoidal (línea).

En la figura 3, se presentan las curvas de transición térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis*, a diferentes velocidades de calentamiento. Cada una de estas curvas se obtuvo partir de una curva experimental ajustada sigmoidalmente (como la de la figura 2). Las elipticidades obtenidas del ajuste a cada temperatura, fueron transformadas a fracción de proteína desnaturalizada, utilizando la ecuación 1. Se observa una dependencia de la velocidad de calentamiento, lo que implica que el proceso de desnaturalización se encuentra bajo control cinético, debido a la presencia de una reacción irreversible (Tello y Hernández, 1995b; Tello y Romero, 2001; Tello y García, 2010). No se observó reversibilidad en la transición de cada una de las curvas al enfriar a cada una de las velocidades desde aproximadamente 75 °C a 25 °C.

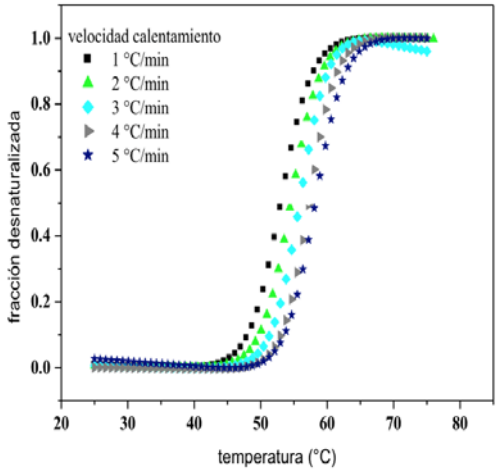


Figura 3. Curvas de transición térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis* a diferentes velocidades de calentamiento.

Por lo tanto, se analizaron las curvas de transición térmica en considerando un modelo irreversible simple de dos estados, el cual está representado por la ecuación 2.

Se obtuvieron las Tm para cada velocidad de calentamiento, las cuales corresponden a un valor de fD = 0.5 y se procedió a la realización del gráfico descrito por la ecuación 3. En la figura 4 se muestra el diagrama de $\ln \frac{v}{T_m^2}$ en función de $\frac{1}{T_m}$, como se puede observar en la figura, no se obtiene una línea recta, por lo contrario, se tienen dos líneas rectas, esto es hay un cambio de pendiente, lo que lleva a la conclusión de que hay un cambio de mecanismo durante el proceso de

desnaturalización y que por lo tanto, no se cumple con el modelo irreversible simple de dos estados.

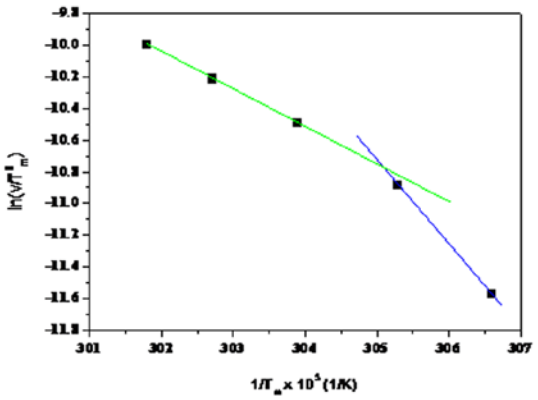


Figura 4. $\ln \frac{v}{T_m^2}$ en función de $\frac{1}{T_m}$ según ecuación 3, para desnaturalización térmica de la β-galactosidasa de *Kluyveromices lactis*. Cada uno de los puntos corresponde a la información obtenida de cada curva de calentamiento (figura 3).

En la figura 5 se muestra el diagrama de $\ln(\ln(1/f_N))$ en función de 1/T, para cada una de las velocidades de calentamiento estudiadas, no se observó una relación lineal como era de esperarse, para un proceso irreversible de dos estados.

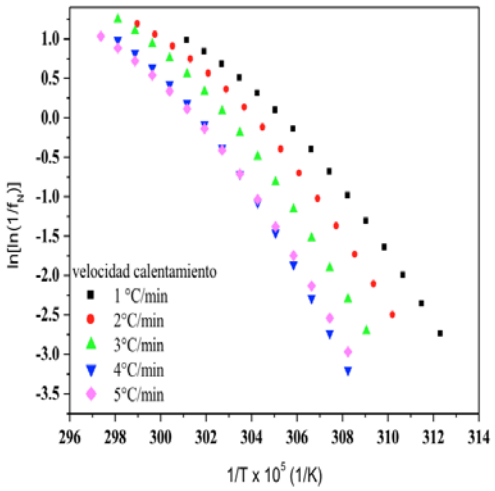


Figura 5. $\ln(\ln(1/f_N))$ en función de 1/T, según ecuación 4, para cada una de las curvas de transición de la desnaturalización térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis.*

El análisis inicial de las curvas de desnaturalización térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis*, implica que el proceso se encuentra bajo control cinético y cumple con un modelo irreversible simple de dos estados, hay que recordar que las curvas se ajustan muy bien un modelo sigmoidal (ver figura 3). Sin embargo, un análisis más profundo de dichas curvas de transición, utilizando las ecuaciones 3 y 4 (ver figuras 4 y 5, respectivamente), conduce a que el proceso de desnaturalización térmica de la β-galactosidasas, sigue un modelo irreversible más complejo, el cual implica la presencia de intermediarios. Esto es, el análisis de las curvas de transición térmica empleando las ecuaciones 3 y 4, para determinar la energía de activación del proceso, no dieron como resultado una relación lineal, lo cual se debería de observar para un mecanismo de desnaturalización simple de dos estados, por lo que se propone que en una primera etapa la proteína se disocia de dímero a dos monómeros en forma irreversible, recordando que las cadenas polipeptídicas no son iguales, y después cada una de ellas se desnaturaliza de forma también irreversible, este mecanismo se puede representar por:

Donde N es el estado nativo, I_{m1} es el intermediario de masa 1, Im_2 es el intermediario de masa 2, D_{m1} es el monómero de masa 1 desnaturalizado y D_{m2} es el monómero de masa 2 desnaturalizado

Conclusión

La desnaturalización térmica de la β-galactosidasas de *Kluyveromices lactis*, es dependiente de la velocidad de calentamiento, se encuentra bajo control cinético. Los resultados de las gráficas para determinar la energía de activación del proceso no mostraron un comportamiento lineal, por lo que, el mecanismo de desnaturalización debe ser complejo, con la presencia de dos o más intermediarios.

Agradecimientos

A Nancy Castro Orozco, por la asistencia técnica, principalmente durante la purificación de la enzima.

Referencias

Fox P.F. (1997). Advanced Dairy Chemistry. Volume 3. Lactose, Water, Salts and Vitamins. Third edition, Chapman & Hall, London.

Fox P. F. y Grufferty M. B. (1991). Exogenous enzymes in dairy technology. En: P. F. Fox (ed) Food Enzymology Vol. 1, Elsevier, London. p. 219-269.

García-Garibay M. y Gómez-Ruiz L. (1996). Usos de β-galactosidasass microbianas para reducir el contenido de lactosa en leche y productos lácteos. *Revista de Investigación Clínica (Mex)* 48, Suplemento:51-61.

Jacobson R. H., Zhang X. J., DuBose R. F., Matthews B. W. (1994). Three-dimensional structure of **β**-galactosidase from *E. Coli. Nature*, 369:761-766.

Rosado J. L., Morales M., Pasquetti A. (1989). Lactose digestion and clinical tolerance to milk, lactose-prehydrolyzed milk and enzyme-addedmilk: a study in undernourished continuously enteral-fed patients. *J. Par. Ent. Nutr.,* 13(2):157-161.

Sánchez I. E., Klefhaber T. (2003). Evidence for sequential barriers and obligatory intermediates in apparent two-state protein folding. *J. Mol. Biol*., 325: 367-376.

Sánchez-Ruiz, J. M., López-Lacomba, J. L., Cortijo, M., Mateo, P.L. (1988). Differential scanning calorimetry of the irreversible thermal denaturation of thermolysin. *Biochemistry*, *27*:1648-1642.

Tello-Solís S. R. (1995a). Conformación y estabilidad de proteinasas ácidas de: *Aspergillus*. Discriminación de la irreversibilidad en la desnaturalización térmica de la proteinasa ácida de *Aspergillus saitoi.* Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México.

Tello- Solís S.R., Hernández- Arana A. (1995b) Effect of irreversibility on the thermodynamic characterization of the thermal denaturation of *Aspergillus saitoi* acid proteinase *Biochem. J.*, 311:969- 974.

Tello-Solís, S.R. García-Sánchez, M.A. (2010). Irreversible thermal denaturation of bovine hemoglobin *The Chemical Educator*,15:270-275

Tello-Solís S.R., Jiménez-Gúzman J., Sarabia-Leos C., Gómez-Ruíz L., Cruz-Guerrero A.E., Rodríguez-Serrano G.M., García-Garibay M. (2005) Determination of secondary structure of *Kluyveromyces lactis* b-galactosidase by circular dichroism and its structure-activity relationship as a function of the pH. *J. Agric. Food Chem.*, 53:10200-10204.

Tello-Solís, S.R., Romero-García, B. (2001*).* Thermal denaturation of porcine pepsin: a study by circular dichroism. *Int. J. Biol. Macrom.***,** 28:129-133

Zadow J. G. (1992). Lactose hydrolysis. En: JG Zadow (ed) Whey and lactose processing. Elsevier, London. p. 361-408.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Modelado molecular de la interacción entre la integrina αvβ3 y el pirrol polimerizado por plasma

Segura Bailón Brenda Anahí[1], Vicente Escobar Jonathan Osiris[2], Olayo González Roberto[3], Godínez Fernández José Rafael[4], Soto Estrada Ana María[2], Serratos Álvarez Iris Natzielly[2]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.
[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería Eléctrica. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

*Autor para correspondencia: insa@xanum.uam.mx

Recibido:
7/julio/2017

Aceptado:
2/agosto/2017

Palabras clave
Integrina, polipirrol, docking

Keywords
Integrine, polypirrole, docking

RESUMEN

El pirrol polimerizado por plasma (PPPy) es un polímero utilizado en aplicaciones biológicas, como en la regeneración de lesiones traumáticas de la médula espinal. Se ha propuesto que el PPPy puede interactuar con diversas proteínas de la matriz extracelular como la integrina αvβ3.En este trabajo, se analizó el reconocimiento molecular integrina-PPPy, mediante estudios de docking. Se utilizó un sistema combinatorio entre los grupos funcionales nitrilo (C≡N) y amino (NH_2) sobre la estructura del PPPy propuesta por Kumar et al., 2003, obteniendo seis diferentes combinaciones. En estos complejos, se observó que el Asp 227 generó un ambiente cargado negativamente para atraer al PPPy. Además se determinó la energía de unión (ΔG_u) a estos complejos, donde las contribuciones electrostáticas fueron las más favorables. Esta información complementa los estudios *in vivo* desarrollados en este grupo de investigación, ya que en conjunto amplían el panorama a futuras investigaciones para el desarrollo de biomateriales.

ABSTRACT

Plasma polymerized pyrrole (PPPy) is a polymer with biological applications, such as the regeneration of traumatic injuries of the spinal cord. It has been proposed that PPPy can interact with various extracellular matrix proteins such as integrin αvβ3. In this work, we performed a computational model for the interaction of the integrin αvβ3 with PPPy by *docking* analysis. A combinatorial system was used between nitrile (C≡N) and amino (NH2) functional groups on the PPPy structure proposed by Kumar et al. (2003), obtaining six different combinations. In these complexes, it was observed that Asp 227 generated a negatively charged environment to attract PPPy. In addition, the binding energy (ΔG_u) was determined for these complexes, where the electrostatic contributions were the most favorable. These results complement those obtained from *in vivo* assays, which together amplify the panorama for future research about for the development of materials with biomedical applications.

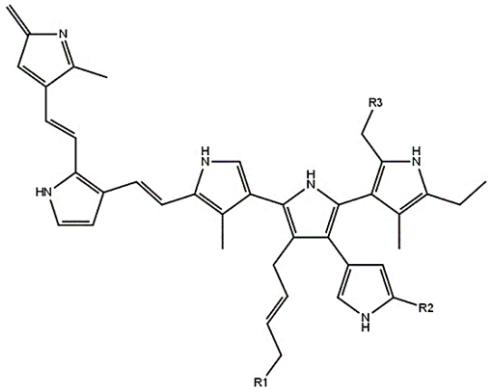
Introducción

Las lesiones de médula espinal constituyen una de las problemáticas más importantes de salud a nivel mundial. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) se estima que cada año entre 250,000 y 500, 000 personas sufren una lesión en este tejido nervioso (Organización Mundial de la Salud: nota descriptiva No. 384, 2013). La médula espinal, tiene como principal función realizar las conexiones electroquímicas neuronales, relacionadas con el movimiento de los músculos. Cuando existe una lesión en este tejido, la conexión se interrumpe, provocando cuadriplejia o paraplejia.

Desafortunadamente, este problema de salud es irreversible y no existe un método efectivo para contrarrestarlo completamente (Díaz, 2013). Razón por la cual, en los últimos años diversos grupos de investigación se han centrado en buscar alternativas para el diseño de fármacos, que contribuyan a solucionar este padecimiento. Uno de ellos, es el perteneciente al Departamento de Física de la UAM-I a cargo del Dr. Olayo González. Este grupo, desde hace 15 años ha desarrollado una línea de investigación en la que se propone el uso de polímeros. Se ha demostrado que los polímeros son materiales biocompatibles y su función radica en llevar a cabo la reconexión neuronal y la regeneración del sistema nervioso (Zhang et al., 1998). Es este sentido, se ha estudiado la técnica de polimerización por plasma. Debido a que estos materiales poseen propiedades térmicas, eléctricas y ópticas, que los hacen funcionales en aplicaciones biológicas y biomédicas (Förch et al., 2005).

Uno de los polímeros generalmente estudiados es el pirrol. Este material es térmicamente estable para sintetizar y tiene una alta conductividad eléctrica. Álvarez et al., (2015) han realizado estudios *in vivo* que demuestran que el pirrol sintetizado por plasma, polipirrol (PPPy) (Figura 1) promueve la recuperación de las funciones motora y sensorial de lesiones traumáticas de la médula espinal.

Este grupo de investigación, ha determinado que el PPPy tiene la capacidad de interactuar con proteínas. Por ejemplo, las denominadas integrinas, las cuales, son receptores de adhesión celular, donde el reconocimiento integrina-ligando implica una coordinación directa con un ión metálico principalmente (Carman y Springer, 2003).



A R_1=R_2= -NH_2 R_3= -C≡N **D** R_1=R_3= -C≡N R_2= -NH_2
B R_1=R_3= -NH_2 R_2= -C≡N **E** R_2=R_3= -C≡N R_1= -NH_2 **C** R_2=R_3= -NH_2 R_3= -C≡N **F** R_1=R_2= -C≡N R_3= -NH_2

Figura 1. Estructura química del PPPy. Donde R_1, R_2 y R_3 corresponde a la posición que ocupan los grupos nitrilo (C≡N) o grupos amino (NH_2) obteniendo 6 combinaciones diferentes.

Las integrinas están constituidas de dos subunidades, denominadas α y β. Ambas son importantes para establecer un sitio de unión con ligandos específicos, ya que se encuentran conectadas a través de enlaces covalentes. Los ligandos que pueden unirse a las integrinas son iones como el Ca^{2+} y Mg^{2+}. También se ha estudiado la interacción con péptidos como el RGD (Arginina-Glicina-Ácido Aspártico) (Nagae et al., 2012). La integrina generalmente analizada es la del tipo αvβ3 porque se conocen el sitio activo como se muestra en la siguiente figura.

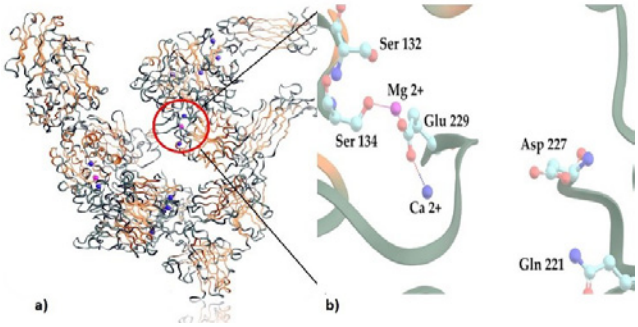


Figura 2. Estructura de la integrina αvβ3 resaltando los sitios activos de la proteína (a) y los residuos que participan en la unión (b).

La unión entre la integrina y el PPPy es gracias a la presencia de grupos funcionales como amino (NH_2) y nitrilo (C≡N), lo cual, se ha demostrado con base en análisis de espectroscopía infrarroja de acuerdo con los estudios de Kumar et al., 2003. En el afán de analizar

las interacciones del biopolímero con diversos grupos funcionales, estos autores propusieron una estructura química del PPPy, tras analizar el comportamiento de los anillos de este polímero durante la síntesis. La estructura propuesta por estos autores es la más reciente que existe. Razón por la cual, en este trabajo se muestra el estudio computacional de la interacción entre la proteína y el biopolímero (integrina-PPPy) utilizando la estructura cristalográfica reportada. Los residuos que participan en el sitio de unión para la mayoría de las combinaciones son Ser 132, Ser 134, Glu 229 y Asp 227 (ver figura 2b). Es importante resaltar que el Asp 227 participa en el sitio activo generando un ambiente negativo para atraer al PPPy, lo cual se refleja en el valor de la energía de unión (ΔG_u). También se sabe que este residuo juega un papel muy importante en la unión con otros ligandos como lo reporta Nagae et al., 2012.

El análisis presentado en este trabajo, se basa en la combinación de los grupos funcionales (NH_2 y C≡N) sobre la estructura del PPPy. La importancia del sistema combinatorio radica esencialmente en que estos grupos funcionales juegan un papel importante en el reconocimiento molecular del PPPy; y se ha determinado que especialmente el grupo amino favorece las interacciones en comparación con el grupo nitrilo. Sin embargo, resulta importante un estudio combinatorio para comprobar la hipótesis hecha por el grupo de investigación.

El estudio mostrado en este trabajo involucra criterios de energía, principalmente se evalúa la energía libre de unión (ΔG_u), la cual, está en función de contribuciones de tipo electrostático y no electrostático. Este análisis, complementa la investigación del grupo de trabajo para sustentar los experimentos realizados *in vivo* y establecer una posible explicación sobre la interacción molecular integrina-PPPy; la cual, será la base para el diseño de biomateriales que contribuyan a la regeneración del tejido nervioso en la lesión traumática de la médula espinal.

Metodología

Estudios de acoplamiento (Docking) de los complejos integrina-PPPy

Los estudios de Docking se realizaron mediante el programa computacional *Autodock Vina* (Trott y Olson, 2010), del cual se seleccionó los mejores modelos y con el programa CHARMM c35b2 (Brooks et al., 2009) se realizó minimización de energía con 100 pasos de *steepest descent*.

Cálculos de energía libre de unión integrina-PPPy contribución electrostática y no electrostática:

Cálculos del tipo electrostático

La energía libre de unión (ΔG_u) para integrina-PPPYse determinó por medio de las contribuciones del tipo electrostático ($\Delta G_{u,elec}$) y no electrostático ($\Delta G_{u,noelec}$) con base en la siguiente expresión:

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,elec} + \Delta G_{u,noelec} \quad (1)$$

Donde la $\Delta G_{u,elec}$ es función de la energía de solvatación (ΔG_{sol}) y la energía coulómbica (ΔG_{coul}). Esta dependencia se muestra a través de la ecuación:

$$\Delta G_{u,elec} = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} \quad (2)$$

Donde la ΔG_{sol} se define como la energía necesaria para eliminar el solvente del sitio activo para que el PPPy se enlace con la integrina. Por otro lado, el ΔG_{coul} se refiere a la energía de interacción entre las cargas de la proteína y el PPPy.

Los datos fueron procesados en el programa *Adaptive Poisson-Boltzmann* (Dolinsky et al., 2004), en donde se resolvió la ecuación de Poisson-Boltztmann a pH 7.4 y fuerza iónica 0.5 (parámetros fisiológicos).

Cálculos del tipo no electrostático o no polar

La contribución no electrostática se relacionó con la energía liberada al ocultar el área de la interfase al solvente cuando se formó el complejo (integrina-PPPY). Esta energía es proporcional al cambio en el área accesible al solvente y un parámetro que se asemeja a la tensión superficial (γ) cuyo valor es de 0.021 $kJ/mol^{-1}Å^{-2}$ y para el agua se determina el $\Delta G_{u,noelec} = (\gamma)\ ASA_{interfase}$ (Friedman y Honig, 1995).

Para determinar el área de interfase se utilizó el programa *Visual Molecular Dynamics (VMD)* (Humphrey et al., 1996) a partir de los archivos del complejo y las moléculas aisladas. Dicho cálculo se determinó por medio de la expresión:

$$\Delta G_{u,noelec} = \gamma(ASA_{integrina\text{-}PPPy} - ASA_{integrina} - ASA_{PPPy}) \quad (3)$$

Finalmente, se acoplaron las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas para calcular el ΔG_u con la ecuación (1).

Resultados y discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos a través del análisis computacional. En la tabla 1 se observan las contribuciones energéticas, que permitieron analizar la interacción integrina-PPPy. Este análisis se realizó con base en la combinación de los grupos funcionales NH_2 y C≡N sobre los sitios denominados R_1, R_2 y R_3 en la estructura del PPPy (ver figura 1).

Tabla 1. Contribución energética para determinar la interacción entre el complejo integrina-PPPy.

Combinatoria: 1 grupo C≡N y 2 grupos NH_2				
complejo	ΔG_{sol} (kJ/mol)	ΔG_{coul} (kJ/mol)	ΔG_{noelec} (kJ/mol)	ΔG_u (kJ/mol)
αvβ3-A	289	2	-20	271
αvβ3-B	199	-936	-21	-758
αvβ3-C	145	-945	-19	-819
Combinatoria: 2 grupos C≡N y 1 grupo NH_2				
αvβ3-D	278	-1851	-21	-1594
αvβ3-E	182	-967	-22	-807
αvβ3-F	160	-603	-16	-459

$\Delta G_u^* = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} + \Delta G_{noelec}$

Con los resultados mostrados en la tabla 1, se determinó que el modelo combinatorio repercute significativamente en el reconocimiento integrina-PPPy. En la primera combinatoria, se obtuvieron dos complejos favorables, αvβ3-B (ΔG_u= -758 kJ/mol) y αvβ3-C (ΔG_u=-819 Kj/mol). Sin embargo, para el segundo caso de combinatoria, los valores reportados del son muy favorables.Y con base en este criterio energético, se determina que el complejo más afín es el denominado αvβ3-D.

En el reconocimiento molecular se involucra directamente a los grupos funcionales NH_2 y C≡N, debido a que el grupo de investigación, en trabajos anteriores ha demostrado que éstos tienen mayor afinidad con los sitios activos de la proteína (Colín et al., 2008). Además, se estudió que con un modelo formado por tres grupos NH_2 y otro constituido por tres grupos C≡N, se obtuvo un ΔG_u=-447 *kJ/mol* para el primer caso, y ΔG_u=12 *kJ/mol* para el segundo (datos no mostrados). Lo que permitió formular una hipótesis sobre qué grupo funcional presenta un mejor acoplamiento.

El análisis computacional mostrado en la tabla 1, corresponde a una metodología que ha sido sustentada no solo en éste, sino en otros grupos de investigación (Lira et al., 2013; Reyes et al., 2014; Moral et al., 2016; Serratos et al., 2016). Donde se ha probado el reconocimiento molecular de diversos sistemas biológicos. Algunos involucrados en enfermedades neurodegenerativas como Alzheimer y Parkinson.

Con base en el criterio energético (tabla 1). Se analizó la interacción molecular entre los aminoácidos del sitio activo de la proteína con el grupo funcional, tal como se muestra en la figura 3. En la cual, se encuentra el complejo más favorable correspondiente a cada una de las combinatorias descritas anteriormente.

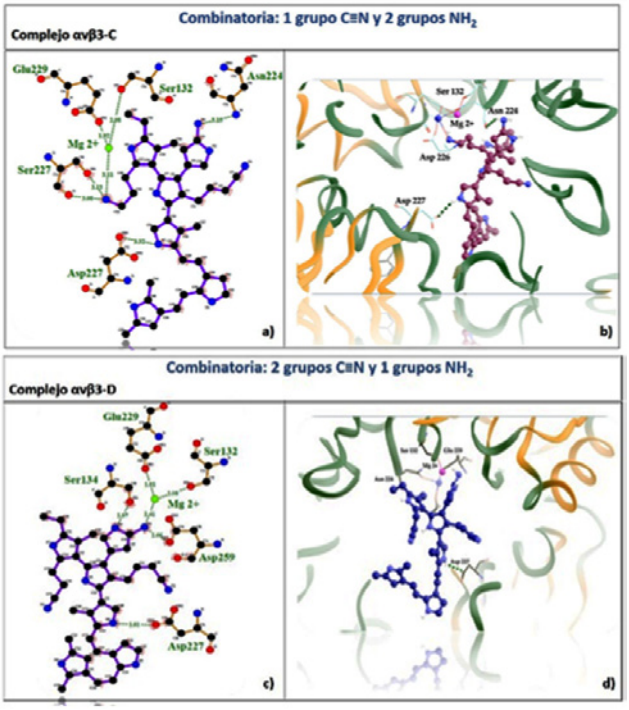


Figura 3. Interacción del complejo con los residuos del sitio activo. (a,b) complejo más favorable (αvβ3-C) del modelo combinatorio: 1 C≡N y 2 NH_2. (c,d) complejo más favorable (αvβ3-D) del modelo combinatorio: 2 C≡N y 1 NH_2.

En la figura 3, se observan los complejos más favorables de los modelos combinatorios. Para el primer caso (figura 3a,b), correspondiente a la combinación de un grupo C≡N y dos NH_2 la interacción más favorable se llevó a cabo con los residuos Glu 229, Ser 132 y Asp 227. La diferencia más notable de este complejo en comparación con el menos favorable, αvβ3-A, radica en que este último no interactuó con el Asp 227, sino que la unión se llevó a cabosolamente con Ser 132, Glu 229 y Ser 134. Este primer análisis, mostró indicios de que el Asp 227 contibuyenotablemente al reconocimiento molecular.

Siguiendo en el mismo modelo combinatorio, el complejo αvβ3-B además de estar unido a Ser 132 y Glu 229,

interactúa con un Asp 227; y como se observa en la tabla 1, tiene el segundo mejor valor de

El caso correspondiente a la combinación de dos grupos C≡N y uno NH_2. El complejo αvβ3-D, fue el más favorable, ya que se unió a residuos como: Glu 229, Ser 134, Ser 132, Asp 227 y Asp 259 (ver figura 3c,d). En este caso, se acopló a un Asp localizado en el sitio activo de la arginina (Asp 227) y a uno más (Asp 259) cercano a dicho sitio. Como se muestra en la figura 3 c, la unión se logró gracias a que estos residuos se encuentran cargados negativamente, lo que permitió su interacción con los átomos de N del PPPy. Además los puentes de hidrógeno jugaron un papel importante en la unión.

Los complejos αvβ3-E y αvβ3-F formaron uniones con Glu 229 y Ser 132 principalmente. A diferencia del complejo más favorable (αvβ3-D). Esto comprobó que el residuo Asp, mejora los sitios de unión, con una contribución electrostática importante. Además de que la combinación de C≡N y NH_2es fundamental en el reconocimiento molecular integrina-PPPy, porque se tiene un mejor acoplamiento en comparación con los sistemas integrados por tres grupos amino y tres grupos nitrilo, que previamente fueron estudiados en el grupo de investigación.

Finalmente, se realizó un estudio que muestra el potencial electrostático, donde se observó el cambio en las cargas de la proteína al llevarse a cabo la unión con el PPPy.

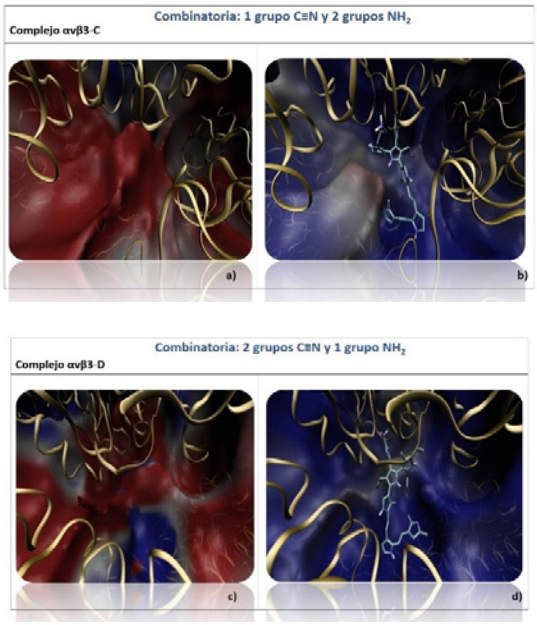


Figura 4. Potencial electrostático. Modelo combinatorio1 C≡N y 2 NH_2: (a) proteína (b) integrina-PPPy. Modelo combinatorio 2 C≡N y 1 NH_2: (c) proteína (d) integrina-PPPy. (Color azul indica cargas positivas y el color rojo cargas negativas).

En la figura 4, se muestran los potenciales electrostáticos correspondientes a las dos combinatorias. Para el primer caso, se observa que la integrina (ver figura 4a) se encuentra cargada negativamente (debido a los residuos presentes en el sitio activo), por lo que atrae al PPPy creando un ambiente electrostático.

Para la segunda combinatoria, al igual que el caso anterior, la integrina (figura 4c) tiene cargas negativas. En éste, la unión resultó más favorable respecto a la primera combinatoria, debido a que el cambio de potencial electrostático que se observa en la figura 4d muestra la zona en la que predominan cargas positivas. Con este análisis, se comprueba que existe reconocimiento molecular integrina-PPPy; el cual se rige por las interacciones electrostáticas y se encuentra directamente gobernado por el modelo combinatorio, quien modifica notablemente la afinidad en el sistema.

Conclusiones

El estudio computacional presentado en este trabajo, demostró que la combinación de los grupos funcionales C≡N y NH_2 sobre la estructura cristalográfica del PPPy es fundamental para favorecer el reconocimiento molecular integrina-PPPy en las seis diferentes combinaciones. Sin embargo, la más favorable fue αvβ3-D (2 grupos C≡N y 1 grupo NH_2), por la participación de los aspárticos, provocando un ambiente altamente negativo, por lo que atraen las cargas positivas de los grupos NH_2, permitiendo así la unión más favorable entre la proteína y el biopolímero, esencialmente por las interacciones del tipo electrostático y en menor proporción las interacciones hidrofóbicas. Este análisis ha permitido complementar los estudios *in vivo* realizados en nuestro grupo de investigación. Por otro lado, los resultados presentados en este trabajo dan pauta a futuras investigaciones para el desarrollo de biomateriales que permitan contrarrestar las lesiones traumáticas de médula espinal.

Agradecimientos

Brenda Anahí Segura Bailón agradece a CONACyT por la beca de posgrado No. 616238 otorgada para los estudios de la Maestría en Ciencias (Ingeniería Química).

Jonathan Osiris Vicente Escobar agradece a CONACyT por la beca de posgrado No. 375880 otorgada para los estudios del Doctorado en Ciencias (Química).

Iris Natzielly Serratos Álvarez agradece al Programa para el Desarrollo Profesional Docente, para el Tipo Superior (PRODEP) por el financiamiento otorgado con No. 12412913. También agradece al el Cuerpo Académico

de Fisicoquímica de Superficies (CA31, PRODEP) por el apoyo otorgado.

Iris Natzielly Serratos Álvarez agradece al Laboratorio de Súper Cómputo y Visualización en Paralelo de la UAM-Iztapalapa por el acceso al clúster Yoltla.

Referencias

Álvarez L., Salgado H., Olayo R., Cruz G. J., Olayo M. G., Díaz-Ruiz A., Mondragón R., Morales A., Sánchez S., Morales J. (2015). Effect of pyrrole implants synthesized by different methods on spinal cord injuries of rats. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*. 36:7-21.

Brooks B.R., Brooks C.L., Mackerell A.D., Nilsson L., Petrella R.J., Roux B.,Won, Y., ArchontisG., Bartels C., Boresch, S., et al. (2009). CHARMM: the biomolecular simulation program. *J ComputChem* 30: 1545-1614.

Carman, C.V.,Springer T.A. (2003). Integrin avidity regulation: Are changes in affinity and conformation underemphasized? *Curr. Opin. Cell Biol.* 15:547–556. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceb.2003.08.003.USA. Recuperado el 21 de septiembre de 2017.

Colín E., Olayo M. G.., Cruz G.J., Carapia L., Morales J., Olayo R. (2008). Affinity of amine-functionalized plasma polymers with ionic solutions similar to those in the human body. *Progress in Organic Coatings.* 64: 322-326.

Díaz A. (2013). Mecanismos de daño y neuroprotección en la lesión traumática de la médula espinal. *Mensaje Bioquímico.* 37:69-108.

Dolinsky T. J., Nielsen, J. E., McCammon, J. A.., Baker, N. A.(2004). PDB2PQR: An Automated Pipelinefor the Setup of Poisson-Boltzmann Electrostatics Calculations. *Nucleic Acids Res*.32: 665-667.

Förch R., Zhang Z., Knoll A., (2005). Soft plasma treated surfaces: Tailoring of structure and properties for biomaterial applications. *Plasma Processes and Polymers*. 2:351-372.

Friedman R. A., Honig B. A. (1995). Free Energy Analysis of Nucleic Acid Base Stacking in Aqueous Solution. *Biophys. J*.69:1528-1535.

Humphrey W., Dalke A., Schulten K. (1996) VMD: Visual molecular Dynamics. *J Mol Graph* 14: 33-38, 27-28.

Kumar S. D., Nakamura K., Nishiyama S., Ishii S., Noguchi H., Kashiwagi K., Yoshida Y. (2003). Optical and electrical characterization of plasma polymerized pyrrole films. *Applied Physics.*93: 2705-2711.

Lira, K.I., García, P., Serratos, I.N., Palomera M., Figueroa, M. del P., Campos, V., Meraz, M.A. (2013). Molecular mechanism of tau aggregation induced by anionic and cationic dyes. *J Alzheimers Dis*. 35: 319-34.

Moral, A.I., Leyva, R., Ocampo, R., Mendoza, J., Serratos, I.N., Salazar, J.J. (2016) Removal of ronidazole and sulfamethoxazole from water solutions by adsorption on granular activated carbon: equilibrium and intraparticle diffusion mechanisms. *Adsorption.* 22:89–103.

Nagae M., Re S., Mihara E., Nogi T., Sugita Y., Takagi J. (2012). Crystal structure of α5β1 integrin ectodomain: atomic details of the fibronectin receptor. *JCB.* 1: 131-140.

Organización Mundial de la Salud: nota descriptiva No. 384. (2013). "Lesiones medulares". http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs384/es/. Recuperado el 21 de septiembre de 2017.

Reyes, F., Arroyo, A., Garcia, P., Serratos, I.N., Zubillaga, R.A. (2014) Effects of pH on the association between the inhibitor cystatin and the proteinase chymopapain. *Protein PeptLett.* 22:239-47.

Serratos, I.N., Castellanos, P., Pastor, N., Millán, C., Colín, A.L., Rembao, D., Pérez, R., Cabrera,N., Sánchez, A., Gómez, I., Rangel, E., Santamaría, A. (2016) Early expression of the receptor for advanced glycation end products in a toxic model produced by 6-hydroxydopamine in the rat striatum. *ChemBiol Interact.* 249:10-18.

Trott O., Olson A. J. (2010).AutoDockVina: Improving the speed and accuracy of docking with anew scoringfunction, effcient optimization, and multithreading. *J Comput Chem*. 31: 455-461.

Zhang J., Wu M.Z., Pu, T. S., Zhang R.P., Jin Z.S., Tong D.Z., Zhu D. X., Zhu F. Y., Cao J. Q. (1998). The conductive behavior and structural characteristics in the 1-beam-implanted layer of plasma-polymerized pyrrole fill. *Appl. Polym.* 69:1743-1751.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Biotecnología

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QV658

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Caracterización y cuantificación electroquímica de las bases púricas de ADN sobre un electrodo de carbón vítreo

De la Cruz Morales Karla, Gómez Hernández Martín, Hurtado Y De la Peña Marcela, Medina López José Raúl, Alarcón Ángeles Georgina*

Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calzada del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México, 04960, México.

*Autor para correspondencia: galarcon@correo.xoc.uam.mx

Recibido:
19/julio/2017

Aceptado:
25/octubre/2017

Palabras clave
Electrodo de carbón vítreo, cuantificación, bases púricas del ADN

Keywords
Glassy carbon electrode, quantification, purine bases of DNA

RESUMEN

La voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría diferencial de pulso (VDP) se usaron para caracterizar electroquímicamente la guanina y adenina usando un electrodo de carbón vítreo (GCE). En este trabajo se propone cuantificar la cantidad de guanina y adenina basados en una curva de calibración, previo a la cuantificación se analiza el comportamiento electroquímico de las bases a través de VC. A partir de este estudio se encontró que el rango de concentración lineal de adenina fue de 2-28 µM cuyo límite de detección (LD) y cuantificación (LC) determinado fue de 1.54 ±0.18 µM y 5.12 ±0.183 µM, respectivamente, con una sensibilidad de 0.1673 μAV^{-1}, mientras que para guanina, el rango de concentración lineal fue de 1-30 µM con un LD y LC de 1.64 ± 0.27 µM y 5.22 ± 0.274 µM, respectivamente, con una sensibilidad de 0.15 μAV^{-1}. Se reporta una metodología sencilla y reproducible para cuantificar las bases púricas del ácido desoxirribonucleico (ADN).

ABSTRACT

Cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) were used to electrochemically characterize guanine and adenine behaviour using a glassy carbon electrode (GCE). In this work, we aim to quantify the amount of guanine and adenine based on a calibration curve. Before quantification, we study electrochemical behaviour of both purine bases using CV. The analyzed linear range of adenine was 2-28 µM, obtaining a limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) of 1.54 ±0.18 µM and 5.12 ±0.183 µM, respectively, as well as a sensitivity of 0.1673 μAV^{-1}. For guanine, the linear range was 1-30 µM with a LOD and LOQ of 1.64 ± 0.27 µM, and 5.22 ± 0.274 µM, respectively, as well as a sensitivity of 0.15 μAV^{-1}. We report a simple and reproducible methodology to quantify purine bases of DNA.

Introducción

El ácido desoxirribonucleico (ADN), juega un papel importante en el proceso de vida debido a que lleva consigo la información hereditaria y las instrucciones para la síntesis biológica de proteínas y enzimas, cada hebra está compuesta por bases púricas: guanina, adenina, y pirimídicas: timina y citosina; todas electroactivas. Debido a la relativa facilidad con la que se oxidan, la guanina y adenina son las más estudiadas (Gilmartin y Hart, 1992).

La oxidación de los ácidos nucleicos pertenece a uno de los tipos de daño al ADN más común por especies reactivas de oxígeno (ROS) (Zitka et al., 2013). Debido a la existencia de un parecido entre las reacciones electroquímicas y las biológicas se puede asumir que la oxidación que se lleva a cabo en la superficie del electrodo y en sistemas biológicos sigue principios similares.

En años recientes, muchos estudios han tenido por objetivo el desarrollar métodos suficientemente selectivos, sensibles, precisos, exactos y baratos para la detección rápida de analitos. Entre las técnicas analíticas, destacan los métodos electroquímicos, los cuales proveen resultados confiables y rápidos, mientras que consumen pequeñas cantidades de reactivos y generalmente se disminuye la complicada preparación de la muestra. Además las técnicas electroquímicas son capaces de detectar y cuantificar la interacción entre un producto de reducción y su blanco (por ejemplo la interacción fármaco-metabolito-ADN) debido a que la interacción generará modificaciones en la respuesta corriente-voltaje (Tocher y Edwards, 1994). Por ello, esta es una alternativa viable en el desarrollo de la detección y cuantificación de diversos analitos (De Assis et al., 2014).

Por lo anterior, se ha planteado utilizar un electrodo de carbón vítreo (GCE), que por su bajo costo, en combinación con las técnicas electroquímicas son desde el punto de vista económico (Huai-Sheng et al., 2002; Hongying et al., 2008), más accesibles que los métodos tradicionales, como cromatografía de alta resolución. En este trabajo se propone cuantificar la cantidad de guanina y adenina basados en una curva de calibración de las mismas; previo a la cuantificación se analiza el comportamiento electroquímico de las bases a través de voltamperometría cíclica (VC).

Metodología

La guanina y adenina se obtuvieron de Sigma Aldrich. Las soluciones stock se prepararon en agua destilada libre de iones, a partir de las cuales se prepararon las diferentes concentraciones por dilución de la cantidad apropiada. La solución de electrolito soporte fue preparada usando reactivos de grado analítico y agua purificada de un sistema Millipore Simpack® de Merck. Los microvolúmenes fueron medidos usando micropipetas (Transferpette® de Brand, Finnpipette de Labsystems, Epperndorf, y Socorex). La medición de pH se llevó a cabo con un potenciómetro Corning 340.

Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente (25 ± 1 °C).

Los experimentos se realizaron en un equipo Autolab con software Nova 1.7. Las mediciones fueron llevadas a cabo usando un electrodo de trabajo (ET) de carbón vítreo, un electrodo de Ag/AgCl como referencia (ER), y un electrodo de carbono como electrodo auxiliar (EA).

Todos los experimentos se llevaron a cabo en solución amortiguadora de acetatos 100 mM, pH= 4.3 ± 0.1, y NaCl 10 mM como electrolito soporte.

Caracterización electroquímica de guanina y adenina mediante VC y VDP

La caracterización del proceso electroquímico de la adenina y la guanina fue realizada usando VC y VDP. La VC, se llevó a cabo mediante mediciones de una solución de guanina 500 µM y de adenina 100 µM, a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1}. Las mediciones de VDP de guanina y adenina se realizaron a una concentración de 100 µM para ambos compuestos.

El estudio de velocidad se llevó a cabo mediante VC, bajo las siguientes condiciones voltamperométricas: ventana de potencial: iniciando en el potencial de corriente nula hasta 1.5 V (para adenina) y a 1 V (para guanina).

El rango de las velocidades de estudio fue de 10 a 1000 mVs^{-1}. La concentración analizada de adenina y guanina fue de 100 µM. En la figura 1, se detallan los electrodos utilizados para las mediciones, un esquema del funcionamiento del electrodo así como la respuesta electroquímica de la oxidación de una de las bases.

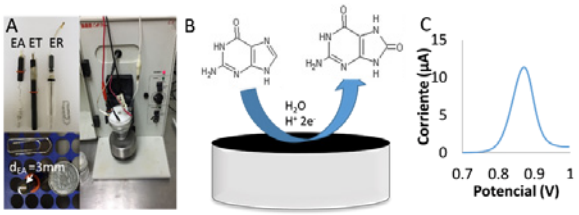


Figura 1. A. Electrodos: auxiliar (EA), de trabajo (ET) y de referencia (ER). Celda típica de 3 electrodos usados en las mediciones, ET con diámetro de 3 mm. **B**. Representación esquemática del funcionamiento del electrodo. **C**. VDP de la respuesta electroquímica de la oxidación de guanina.

Cuantificación de bases púricas mediante VDP

Curva de calibración de adenina

Se realizó una curva de calibración de adenina y guanina en un rango de concentraciones de 2 µM a 28 µM y 1 a 30 µM respectivamente. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: potencial inicial, 0 V; potencial final, 1.2 V y 1 V, para adenina y guanina respectivamente; velocidad de barrido 12 mVs-1 para ambos compuestos.

Resultados y discusión

Caracterización electroquímica de guanina y adenina mediante VC y VDP

El voltamperograma cíclico de adenina se muestra en la figura 2. En el gráfico se puede observar un pico anódico a 1.29 V con una corriente de pico de 9.36 µA, la cual corresponde a la oxidación de la adenina. Debido a que no se observó un pico con corrientes negativas cuando se invirtió el potencial, se considera como un proceso irreversible.

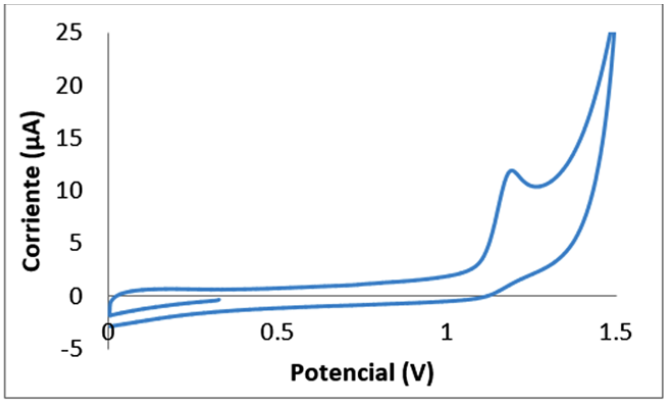


Figura 2. VC de adenina 100 µM en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte. Velocidad de barrido: 100 mV $mVseg^{-1}$

Por otro lado, el voltamperograma cíclico de guanina, en figura 3, muestra un pico anódico a 0.68 V, y una corriente de 1.64 µA. No se observó pico de reducción cuando se invirtió el potencial, por lo que la oxidación tiene características de un proceso irreversible.

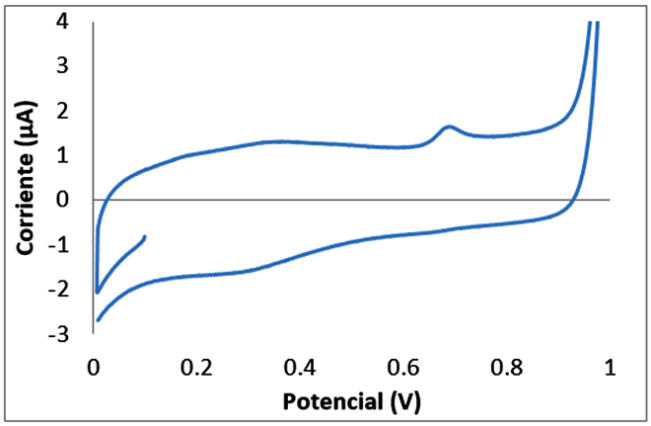


Figura 3. VC de guanina 500 µM en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte. Velocidad de barrido: 100 mVs^{-1}

La caracterización electroquímica, tambien se realizó mediante VDP. Para adenina, figura 4A, el potencial de pico anódico relacionado con su oxidación fue de 1.17 V con una corriente de pico de 6.52 µA. Por otra parte, el VDP de guanina que se observa en la figura 4B, muestra que la posición del pico en 0.87 V con una corriente de pico de 11.37 µA.

Estudio de Velocidad

Se realizaron estudios con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico de la adenina usando VC. Para las respuestas obtenidas, se observó que la corriente incrementa con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como se muestra en la figura 5.

De acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcik, para una reacción irreversible, la ecuación encontrada fue la siguiente:

$$Ipc=0.8514v^{1/2}(mVs^{-1})+1.1821;\ R^2=0.9901$$

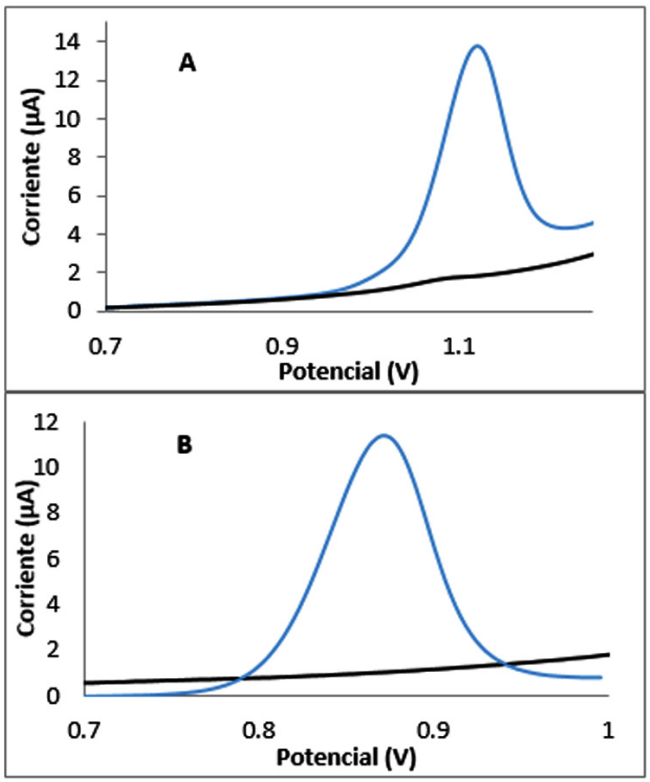


Figura 4. A. VDP de adenina 100 µM en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte y **B.** VDP de una solución de guanina 100 µM. Así como sus respectivos blancos (color negro).

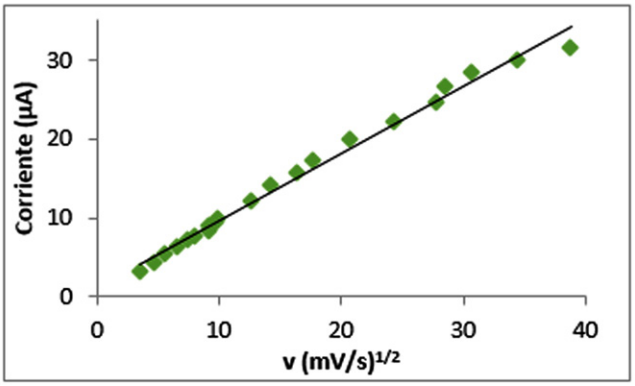


Figura 5. Estudio de velocidad mediante VC de adenina 100 µM en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte.

Con base en lo anterior, se confirmó que la adenina presenta un proceso controlado por la difusión y que no hay evidencia de un proceso adsortivo, la oxidación tiene características de un proceso irreversible, debido a la ausencia de picos catódicos cuando se invierte el potencial. Por tanto, la velocidad de la oxidación electroquímica de la adenina es controlada por la difusión de las especies electroactivas.

Los resultados obtenidos del estudio electroquímico de guanina mediante VC se muestran en la figura 6; de esta se observa que la corriente incrementa con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. De acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcik, para una reacción irreversible, la ecuación que describe el aumento de la corriente en función de la velocidad es la siguiente:

$$Ipc=0.0899v^{1/2}(mVs^{-1})-0.3653,\ R^2=0.97$$

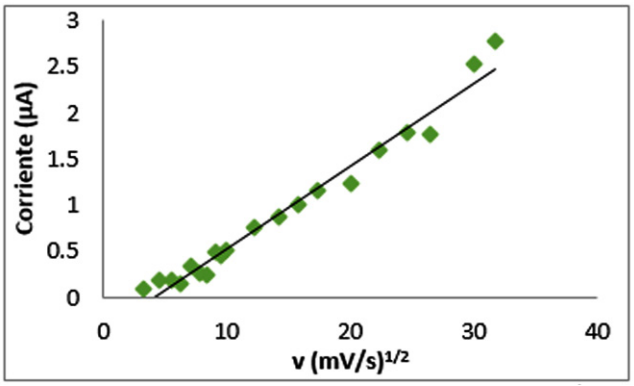


Figura 6. Estudio de velocidad mediante VC de guanina 500 µM en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte.

Este comportamiento es atribuido a un proceso controlado por la difusión de la guanina, por lo que no hay evidencia de un proceso adsortivo.

Linealidad de bases púricas para su cuantificación durante la interacción con especies reactivas de oxígeno mediante VDP

A partir de los VDP obtenidos de la variación de concentración de las bases púricas, adenina y guanina, se encontró que las corrientes de pico aumentan linealmente con el incremento en la concentración.

Curva de calibración de adenina

Los VDP obtenidos al incrementar la concentración de adenina muestran un rango lineal de 2 µM a 28 µM, como se muestra en la figura 7. Se obtuvo un límite de detección y cuantificación 1.54 ± 0.18 µM y 5.12 ± 0.183 µM, respectivamente, así como una sensibilidad de 0.1673 μAV^{-1}. La relación lineal está dada por la siguiente ecuación:

$$Ipa\ (\mu A)= 0.1673c\ (\mu M)+0.0117;\ R^2=0.9988$$

Tabla1. Comparación de las principales características de diferentes técnicas para las que se ha reportado la cuantificación de adenina y guanina.

Analito	Técnica	Electrodo	Sensibilidad	Linearidad	LD	Referencia
A	VDP	Funcionalizado con grafeno	0.0075 M	0.5–200M	50 nM	Ke-Jing et al., 2011
G			0.0065M		25 nM	
A	VDP	PTH/NPAu/ MWNTs	0.5796 µM	0.01-10 µM	8.0 nM	Hongying et al., 2008
G			0.1253 µM	0.05–5 µM	1 nM	
A	SWV	pretratado	1.96 µM	0.08–2.72 µM	3 nM	Huai-Sheng et al., 2002
			1.02 µM	1 µM		
G			1.96 µM	0.08-1 µM		
			1.18 µM	1-2.72 µM		
A	SWV	poly(negro de ericromo T)	15817 µM	0.05–1.00 µM	0.017µM	Youli et al., 2013
G			23421 µM	0.025–1.00 µM	0.008 µM	
A	SWV	polimelamina	NR	0.1–60 µM	0.07 µM	Xiao et al., 2012
G				0.1–50 µM	0.08 µM	
A	HPLC	-	0.173 mg/L	5–50 mg/L	1.75 mg/L	García del Moral et al., 2005
G			0.292 mg/L		1.17 mg/L	
A	GC	-	NR	0.5–50 µmol/ L	0.08 µmol/L	Brohi et al., 2016
G					0.01 µmol/L	

VDP: Voltamperometría diferencial de pulso, SWV: voltamperometría de onda cuadrada, HPLC: cromatografía de líquidos de alta resoluciónn, GC: GC: Cromatografía de gases, A: Adenina, G: Guanina, PTH/NPAu/MWNTs Nanopartículas de poliuretano / oro / nanotubos de carbono multicapa. NR= No reporta.

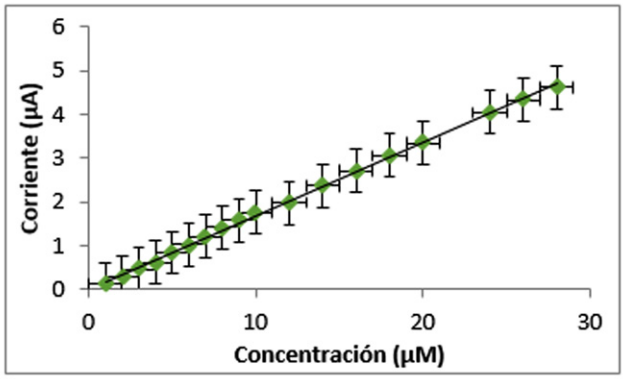


Figura 7. Curva de calibración de adenina en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte.

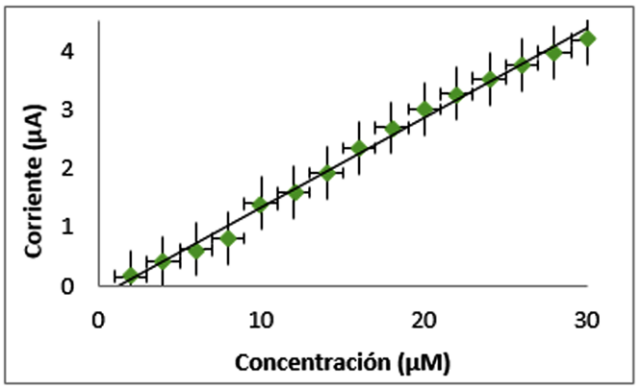


Figura 8. Curva de calibración de guanina en solución amortiguadora pH= 4.3 ± 0.1 con NaCl 10 mM como electrolito soporte.

Curva de calibración de guanina

El rango de concentraciones de la curva analizado fue de 1 a 30 µM, el cual se observa en la figura 8. Se obtuvo un límite de detección y de cuantificación de 1.64 ± 0.27 µM y 5.22 ± 0.274 µM, respectivamente, así como una sensibilidad de 0.15 μAV^{-1}. La relación lineal está dada por la siguiente ecuación: Ipa(µA)= 0.1526c (µM)+ 0.1959, R^2=0.9932

En la tabla 1, se recopilan las características principales de las técnicas usadas para realizar la cuantificación de adenina y guanina. La comparación de éstas con nuestro método, indica que es rápida y presenta bajos límites de detección en comparación con las técnicas cromatográficas (García del Moral et al., 2005; Brohi et al., 2016), mientras que con técnicas electroquímicas, la modificación de los electrodos sin lugar a duda mejora

sustancialmente el límite de detección. Para fines prácticos, el uso del electrodo aquí empleado hace que la técnica sea sencilla, fácil y rápida, por lo que es una alternativa viable para la detección de las bases púricas adenina y guanina.

Conclusiones

Basados en los resultados de VC, se encontró que la velocidad de la oxidación electroquímica de la adenina es controlada por la difusión de las especies electroactivas en la superficie del electrodo de carbón vítreo. Por otro lado, dadas las ventajas que presenta la técnica de VDP, esta se usó para la construcción de curvas de calibración de las bases púricas y establecer la linealidad para su posterior cuantificación durante su interacción con especies reactivas de oxígeno.

Cabe mencionar que el comportamiento electroquímico de estas bases en un electrodo de carbón vítreo sin previa modificación, no se ha reportado. Además se reporta una metodología sencilla y reproducible para cuantificar los biomarcadores de daño oxidativo al ADN.

Agradecimientos

Lo autores agradecen PRODEP por el apoyo otorgado durante la realización de este proyecto. KDCM agradece al CONACYT por la beca otorgada (beca número 467906).

Referencias

Brohi R. O. Z., Khuhawar M. Y., Jahangir T. M. (2016). GC-FID determination of nucleobases guanine, adenine, cytosine, and thymine from DNA by precolumn derivatization with isobutyl chloroformate. *J. Anal. Sci. Technol.,* 7: p.10.

De Assis A., Okumura L., Saczk A., Oliveira M. (2014). New voltammetry-based technique for the determination of tebuthiuron in cristal and Brown sugar samples, J. Braz. Chem. Soc. 25: 27-35.

García del Moral P., Arín M., Resines J., Díez M. (2005). Simultaneous determination of adenine and guanine in ruminant bacterial pellets by ion-pair HPLC. *J. Chromatogr. B.* 826: 257-260.

Gilmartin A. T., Hart J. P., (1992). Comparative study of the voltammetric behavior of guanine at carbon paste and glassy electrodes and its determination in purine mixtures by differential-pulse voltammetry. *Analyst.* 117: 1613-1618.

Hongying L., Guangfeng W., Daolei C.,Wei Z., Chunjing, L. (2008). Fabrication of polythionine/NPAu/MWNTs modified electrode for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA. *Sensors and Actuators B.* 128: 414-421.

Huai-Sheng W., Huang-Xian J., Hong-Yuan C. (2002). Simultaneous determination of guanine and adenine in DNA using an electrochemically pretreated glassy carbon electrode*. Anal. Chim. Acta.* 461: 243-250.

Ke-Jing H., De-Jun N., Jun-Yong S., Cong-Hui H., Zhi-Wei W., Yan-Li L., Xiao-Qin X. (2011). Novel electrochemical sensor based on functionalized graphene for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA. *Colloids Surf. B Biointerfaces,* 82: 543-549.

Tocher J., Edwards D. (1994). Evidence for the direct interaction of reduced metronidazole derivates with DNA bases. *Biochem. Pharmacol*. 48: 1089-1094.

Xiao L., Liqiang L., Yaping D., Qingsheng W., Youli W., Daixin Y. (2012). A highly sensitive method for determination of guanine, adenine and epinephrine using poly-melamine film modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem*. 675: 47-53.

Youli W., Liqiang L., Yaping D., Xiao L., Yuliang C. (2013). A glassy carbon electrode modified with poly(eriochrome black T) for sensitive determination of adenine and guanine. *Microchim. Acta*. 180: 887-893.

Zitka O., Krizkova S., Skalickova S., Kopel P., Babula P., Adam V., Kizek R. (2013). Electrochemical study of DNA damaged by oxidation stress. *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 16: 130-141.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Compuestos derivados del 2-aminobenzimidazol y 2-aminobenzotiazol contra *Candida albicans*

Bautista Ramírez María Esther[1]*, Cruz Alejandro[1], Yolanda Gómez y Gómez[1], Salas Téllez Enrique[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento de Bioprocesos. Avenida Acueducto S/N, Col. Barrio La Laguna, Ticomán, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07340. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Unidad de Investigación Multidisciplinaria. Carretera Cuautitlán-Teoloyucan Km 2.5, San Sebastian Xhala, C.P. 54714. Cuautitlán Izcalli. México.

* Autor para correspondencia: maestherbr@gmail.com

Recibido:
11/julio/2017

Aceptado:
2/agosto/2017

Palabras clave
Candida albicans, 2-aminobenzimidazol, 2-aminobenzotiazol

Keywords
Candida albicans, 2-aminobenzimidazole, 2-aminobenzothiazole

RESUMEN

La candidiasis es una infección común en la piel, cavidad oral, esófago, tracto gastrointestinal, vagina y sistema vascular en el hombre. Aunque las infecciones se producen en pacientes inmunocomprometidos o debilitados. Los microorganismos responsables son diversas especies de *Candida*, reportándose resistencia a distintos antimicrobianos. Con el objetivo de encontrar nuevos agentes terapéuticos se sintetizaron una serie de compuestos derivados del 2-aminobenzimidazol y 2-aminobenzotiazol que se sabe presentan actividades antibacterianas y antimicóticas. La actividad antimicótica se determinó con un bioensayo *in vitro*, usando la técnica de difusión en agar, se analizaron 39 cepas aisladas de vaginitis y se determinó la concentración mínima inhibitoria (CMI) utilizando el método estandarizado por el *CLSI* (*Clinical Laboratory Standard Institute*). De las 39 cepas de *Candida albicans* aisladas, el 54% presentó sensibilidad al compuesto **1**, el 74% de las cepas presentó sensibilidad al compuesto **2** y 5% de las cepas de estudio presentaron sensibilidad al compuesto **5**. El compuesto **2** presentó mayor número de cepas sensibles que para el medicamento usado como control, el itraconazol, donde el 67% de las cepas de *Candida* fueron sensibles al medicamento.

ABSTRACT

Candidiasis is a common infection in the skin, oral cavity, esophagus, gastrointestinal tract, vagina and vascular system in humans. Although most infections occur in immunocompromised or debilitated patients. Responsible microorganisms are several *Candida* species reporting resistance to antimicrobial agents, so a series of compounds derived from 2-aminobenzimidazole and 2-aminobenzothiazole were synthesized which know to have antibacterial and antifungal activities. Antymicotic activity was determined by performing an in vitro bioassay using diffusion technique in agar, 39 strains isolated from vaginitis were analyzed and the minimum inhibitory concentration (MIC) was determined using the standardized method *CLSI* (Clinical Laboratory Standard Institute). Of the 39 *Candida albicans* strains isolated, 54% presented sensitivity to compound **1**, 74% of the strains had sensitivity to compound **2** and 5% of the strains of study showed sensitivity to compound **5**. Compound **2** had the highest number of Sensitive strains than for the drug used as a control, itraconazole, where 67% of *Candida* strains were sensitive to the drug.

Introdución

La Candidiasis es una infección común de la piel, cavidad oral y esófago, tracto gastrointestinal, vagina y sistema vascular de humanos, aunque las infecciones ocurren en pacientes inmunocomprometidos o debilitados, el microorganismo responsable es Candida albicans (figura 1) que expresa un gran número de factores de virulencia que contribuyen a la patogenicidad. Estos factores incluyen biomoléculas de reconocimiento del hospedero (adhesinas), morfogénesis (transición entre la forma unicelular y filamentosa) y secreción de aspartil proteasas y fosfolipasas. Su adaptación a diferentes valores de pH expresando el PHR1 a pH neutro y pHR2 a pH ácido, genes que están asociados con la síntesis de pared, lo que le permite adaptarse a condiciones fisiológicas extremas (Calderone y Fonzi, 2001).

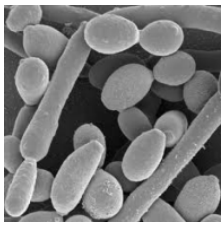


Figura1. *Candida albicans.*

Los benzimidazoles han revolucionado la química medicinal por sus diversas actividades biológicas que han sido útiles en el tratamiento de varias enfermedades, un gran número de fármacos se utilizan con diferentes actividades, antihelmíntica como el albendazol, mebendazol, tiabendazol, inhibidores de la bomba de protones como el omeprazol, lanzoprazol, antihistamínicos como el astemizol, antivirales como la envidarina, antihipertensivos como el candesartán y telmisartán, actividad antitumoral y antiproliferativa, antimicrobiano incluyendo anti-VIH, antioxidante y cisticida (figura 2) (Yadav y Gaunguly,2014).

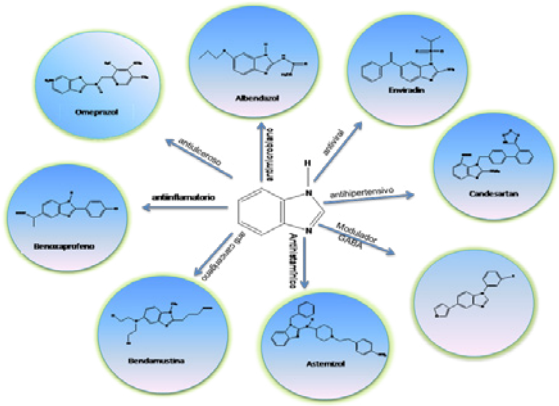


Figura 2. Actividades de los benzimidazoles.

Los benzotiazoles y sus derivados son de los compuestos heterocíclicos más importantes como agentes farmacológicos y forman parte de la estructura de la luciferina de la luciérnaga y son los compuestos que dan aroma a las hojas de té y los arándanos o dan el sabor producido por los hongos *Aspergillus clavatus* y *Frondosus polyporis*. Presentan un gran número de actividades biológicas contra el cáncer, antimicrobiano, anticolvulsivante, antiviral, antiturbeculoso, antimalárico, antihelmíntico, analgésico, antiinflamatorio, hipoglucemiante, fungicida, colorantes, herbicida entre otras (figura 3) (Keri et al., 2015).

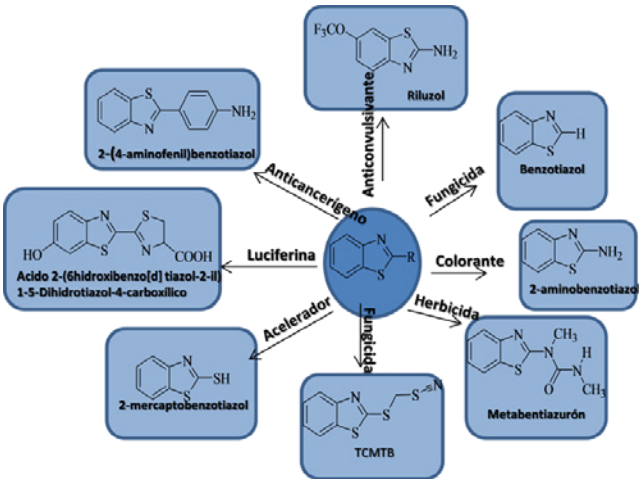


Figura 3. Actividades de los benzotiazoles.

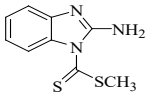
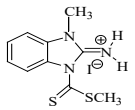
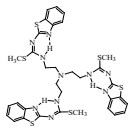
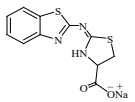
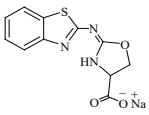
Existen terapias para las infecciones contra *Candida* en las que se incluye el uso de polienos y azoles entre otros fármacos antifúngicos o como la nistatina o el ketoconazol. Sin embargo se ha reportado gran resistencia del microorganismo lo que reduce la eficacia terapéutica y puede conducir a la muerte del paciente, los mecanismos que le confieren resistencia incluyen incremento en la expresión de bombas de eflujo que eliminan el fármaco de la célula antes de una concentración tóxica o alteraciones en la biosíntesis del ergosterol, estos problemas han dado lugar a la búsqueda de nuevas moléculas con actividad antifúngica por lo que para este trabajo se sintetizaron una serie de compuestos derivados del 2-aminobenzinidazol y 2-aminobenzotiazol para determinar su actividad contra *Candida albicans*.

Metodología

Compuestos

En la tabla 1 se muestran los compuestos probados contra las cepas de *Candida albicans*

Tabla 1. Compuestos probados.

Compuesto	Estructura
1	
2	
3	
4	
5	

Medio de cultivo

Se utilizó el medio RPMI 1640 con glutamina y sin bicarbonato sódico (Sigma) usando un buffer de ácido morfolino propano sulfónico (MOPS) (Sigma) ajustado a pH 7+/- 0.1

Preparación del inóculo

Inóculo de Candida albicans

Las 39 cepas utilizadas fueron aisladas de casos de vaginitis y fueron donadas por el Dr. Enrique Salas Téllez del Laboratorio de Inmunodiagnóstico de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores-UNAM. El inóculo se preparó añadiendo solución salina fisiológica al cultivo de las cepas de aisladas de *Candida albicans* ajustando a una densidad óptica 0.5 McFarland a 540 nm, la cual contiene una concentración aproximada de 1 a $5x10^3$ UFC/ml. Como cepa control se utilizó *Candida albicans* ATCC 32354.

Preparación de los compuestos y el control

Se utilizó itraconazol como medicamento control pesando 100 mg/ml y realizando diluciones con DMSO al 1% (50, 25 12.5, 6.25 mg/ml). Se pesaron 64 mg de los compuestos **1, 2, 3, 4, 5** y se disolvieron en 8 ml de DMSO al 1% realizando diluciones (8, 4, 2, 1, 0.5, 0.25 mg/ml).

Determinación de la CMI

La CMI se determinó utilizando el método estandarizado por el *CLSI* (*Clinical Laboratory Standard Institute)* que se describe a continuación.

Realización de la prueba

Se añadieron 0.9 ml de medio RPMI y 100 ml de inóculo de cada una de las cepas de *Candida albicans* aisladas de mujeres que presentaban un cuadro de vaginitis reincidente y 100 ml de los compuestos **1, 2, 3, 4, 5** y/o itraconazol. Se realizó un control sin compuestos y/o itraconazol y un control sin inóculo (figura 4).

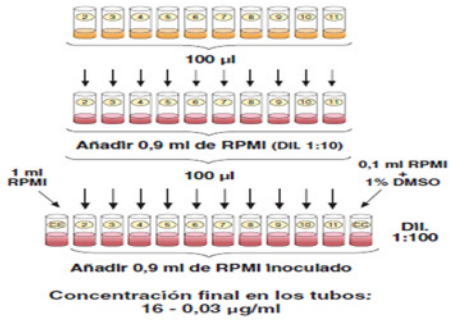


Figura 4. Diagrama para la determinación de la CMI

Resultados y discusión

Previamente se realizó un bioensayo *in vitro* (resultados no mostrados) utilizando la técnica de difusión en disco donde se analizó la susceptibilidad de las cepas a los compuestos. En base a los resultados obtenidos se seleccionaron los compuestos que presentaron un mayor halo de inhibición, siendo los compuestos **1 y 2** (derivados del benzimidazol) y el **5** (derivado del benzotiazol) para determinar la CMI.

El *CLSI* ha establecido diferentes categorías de sensibilidad: sensible, intermedio y resistente por lo que tomando en cuenta los puntos de corte para el itraconazol utilizando *Candida albicans* tenemos en la tabla 2 el porciento de sensibilidad para los compuestos probados donde para el compuesto **1** el 54% de las cepas fueron sensibles, para el compuesto **2** el 74% de las cepas presento sensibilidad presentando una mayor sensibilidad que para el itraconazol 67%, el compuesto **5** presentó una sensibilidad del 5% . Estructuralmente la diferencia entre el compuesto **1** y **2** es la presencia del grupo metilo en la posición 1 de la molécula lo que le confiere una mejor respuesta.

Tabla 2. Sensibilidad de las cepas de *Candida albicans* a los compuestos de acuerdo al *CLSI*.

Compuesto	Resistente ≥64 mg/ml (%)	Intermedio 16-32 mg/ml (%)	Sensible ≤8 mg/ml (%)
1	13	33	54
2	3	23	74
5	90	5	5
Itraconazol	20	10	67

En las figuras 5 y 6 se muestra la distribución en % de la CMI de las diferentes cepas de *Candida albicans* aisladas de casos clínicos con reincidencia de vaginitis donde para el compuesto **1** se tiene que un 5% de las cepas presentaron una CMI de 166.67 mg/ml y un 26% de las cepas tuvieron una CMI de 10.42 mg/ml

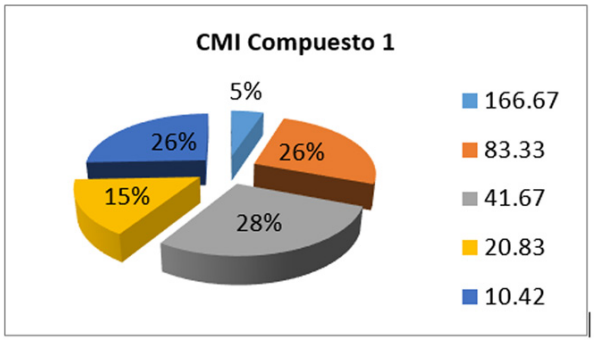


Figura 5. CMI para el compuesto **1**

Para el compuesto **2** el 3% de las cepas presentaron una CMI de 333.33 mg/ml y el 5% de las cepas presentaron una CMI de 5.21 mg/ml.

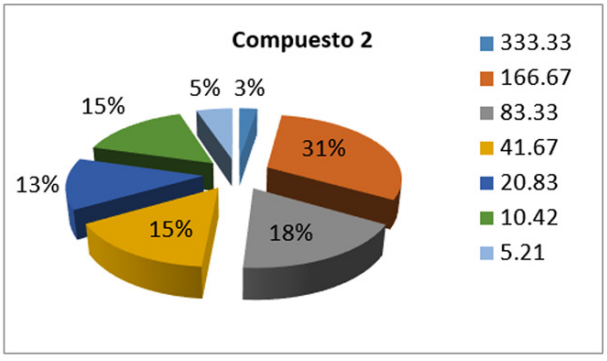


Figura 6. CMI para el compuesto **2**

La CMI encontrada para el itraconazol con la cepa control fue de 16 mg/ml. En la figura 7 se muestran las CMI determinadas para los compuestos **6** y **7** derivados del benzimidazol reportados en la literatura utilizando *Candida albicans* que son comparables con la CMI presentada por algunas de las cepas probadas (Ansari y Lal, 2009 y Kucukbay et al 2003).

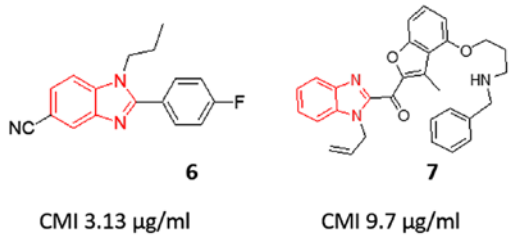


Figura 7. Benzimidazoles reportados

Conclusiones

Se encontró actividad antimicótica contra cepas de *Candida albicans* aisladas de casos clínicos donde los compuesto **1** y **2** derivados del benzimidazol presentaron mejor actividad que los derivados del benzotiazol. De acuerdo al *CLSI* el compuesto **2** presentó una mejor respuesta contra las cepas probadas.

Referencias

Ansari,K.F., Lal,C. (2009). Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial activity of some new benzimidazole derivatives. *Eur J of Med Chem* ,44,4028-4033.

Calderone R., Fonzi W.A. (2001). Virulence factors of *Candida albicans*. *TRENDS in Microbiology*. 9:327-335.

Keri R.S., Patil M.R., Patil S.A., Budagumpi S. (2015). A comprehensive review in current developments of benzothiazole-based molecules in medicinal chemistry. *Eur J of Med Chem*. 89:207-251.

Kucukbay,H., Durmaz,R., Orhan,E., Günal,S. (2003). Syntesis, antibacterial and antifungical activities of electron-rich olefins derived benzimidazole-5-carbonitriles and their potent activity against Candida species. *Bioorg & Med Chem Lett*. 10,2589-2596.

Yadav G., Ganguly S. (2014). Structure activity relationship (SAR) study of benzimidazole scaffold for different biological activities: A mini review. *Eur. J of Med Chem.* XX:1-25.

Cantón, L.E., Martín M.E., Espingel-Ingrooff A., Clinical and Laboratory Standard Institute (2002). Métodos estandarizados por el *CLSI* para el estudio de sensibilidad a los antifúngicos (documentos M-27,M38-A Y M44-A).2ª. ed. Pensylvania: NCCLS.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Efecto de lisina y ácido glutámico en la purificación de la proteína GPN2 humana expresada en *E. coli*

Juárez Lucero Jorge Jaime*, Guevara Villa María del Rayo Graciel, Ortiz Gutiérrez Felipe, Alatriste Trejo Kiichi, Bartolo Zarate Alfonso, Serna Villalobos Lisbeth Joselyn

Universidad Politécnica Metropolitana de Puebla, Departamento de Sistemas Computacionales y Departamento de Biotecnología. Calle Popocatépetl s/n colonia 3 cerritos, Heroica Puebla de Zaragoza. C.P.72480. Puebla, México.

*Autor para correspondencia: jjlucero@gmail.com

Recibido:
01/julio/2017

Aceptado:
05/agosto/2017

Palabras clave
Purificación, proteínas, aminoácidos.

Keywords
Purification, proteins, amino acids.

RESUMEN

La proteína humana GPN2 participa en la biogénesis de la RNA polimerasa II, se expresó como proteína recombinante en *E. coli* y se purificó por cromatografía por afinidad por metales inmovilizados en níquel (IMAC, por sus siglas en inglés *Immobilized Metal Afinity Chromatography*). El uso de IMAC en proteínas extraídas por *E. coli* genera muchos contaminantes y requiere de un proceso laborioso de purificación pasando por diferentes procesos cromatográficos. Los aminoácidos ácido glutámico y arginina incrementan la solubilidad de proteínas lo que sugiere que su uso combinado facilite el proceso de purificación. Se usaron dichos aminoácidos durante la purificación de la GPN2 obteniendo la muestra completamente pura pero con un bajo rendimiento de la proteína recombinante. Para ello, se sustituyó arginina por lisina consiguiendo mejorar la cantidad de proteína expresada y purificada. Finalmente, se analizó empleando electroforesis de poliacrilamida (SDS-PAGE) y azul de Coomassie y se midió la cantidad de proteína obtenida por el método de Bradford alcanzando una concentración de 2mg/ml.

ABSTRACT

The human protein GPN2 collaborate in the biogenesis of RNA polymerase II, was expressed like recombinant protein in *E. coli* and was purified by Immobilized Metal Affinity Chromatography with nickel (IMAC). The use of IMAC in proteins expressed in *E. coli* recuperate many impurities and is necessary other chromatographic steps. The amino acids glutamic acid and arginine increase the solubility of proteins, this suggest that the combined use of them make easy the purification process. We use both amino acids in the purification of the GPN2 protein obtaining the sample completely pure but with low performance. For that we interchange arginine for lysine and we get a better performance of the quantity of GPN2 in pure form. Finally, was revealed by Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SDS-PAGE) and stained with Coomassie blue. The Bradford method quantifies a concentration of 2mg/ml.

Introducción

La cromatografía de afinidad por metales inmovilizados con Ni^{2+} (*Immobilized Metal-ion Affinity Chromatography,* IMAC) es el método cromatográfico más utilizado para purificar proteínas solubles enriquecidas en histidinas o para purificar proteínas recombinantes unidas a moléculas con afinidad a un metal quelante enlazado covalentemente a una matriz en una columna. (Gutiérrez, 2007). Varios autores han reportado que algunas proteínas de *E. coli* (que llamamos contaminantes o impurezas) se enlazan fuertemente al níquel cargado o a la matriz de afinidad con Ni-NTA (Níquel – ácido nitriloacético) y su elución se realiza junto con la proteína recombinante, la mayor cantidad de proteína expresada estará contenida dentro de cuerpos de inclusión y sólo una pequeña cantidad de proteínas pueden purificarse en un paso por el método IMAC sin haber realizado previas modificaciones sobre ellas. (Gelŭnaite, 2000;)

Para poder recuperar o extraer las proteínas dentro de los cuerpos de inclusión se han desarrollado diferentes técnicas con una pureza relativamente elevada (Rosano, 2014). Por lo tanto, si queremos aislar la proteína recombinante que se mantiene soluble en la bacteria con un grado elevado de pureza es necesario realizar, junto con el sistema IMAC, otros procedimientos cromatográficos que pueden incluir de afinidad, de intercambio iónico, de ligando de colorante, de hidroxiapatita, de interacción hidrofóbica, de tamaño de exclusión, de fraccionamiento con sulfato de amonio/glicol de polietileno o polietilenglicol (PEG) y análisis de la homogeneidad del producto (Messerschmidt, 2007) seguido de una búsqueda rápida de diferentes soluciones amortiguadoras, lo que requiere mucho gasto de material de laboratorio y elegir entre diferentes combinaciones posibles que al final no garantizan la obtención de la proteína pura (Gomori, 1955).

Para mejorar la solubilidad de proteínas, disminuir su producción dentro de cuerpos de inclusión y obtener un mejor rendimiento en la purificación se han empleado aminoácidos como la arginina (R) y el ácido glutámico (E) (Shiraki, 2002). Golovanov y colaboradores demostraron que la solubilidad de las proteínas puede incrementarse si se agrega a la solución amortiguadora que las contiene una concentración equimolar de arginina y ácido glutámico, explicando que su uso debe evitarse al momento de realizar la cromatografía y emplearse hasta el final de la purificación (Golovanov, 2004;). Mediante una simulación computacional Shukla y Trout demuestran que este efecto sinérgico entre los aminoácidos para solubilizar la proteína surge solamente si la concentración de ambos aminoácidos es la misma (Shukla y Trout, 2011)

Sin embargo, en 2009, Abe y colaboradores analizaron cuantitativamente la afinidad entre la arginina y el níquel en el sistema IMAC encontrando que la interacción entre las hexa-histidinas de la proteína recombinante y el níquel en la columna se reduce si se incrementa la concentración de arginina. También se demuestra que es posible utilizarla durante la purificación pero a concentraciones menores de 120 mM del aminoácido (Abe y et al,. 2009).

Dentro de las proteínas humanas que no se han purificado en forma recombinante se encuentra la GPN-loop GTPasa2 (hGpn2), la cual pertenece a la familia de las hGPN-loop GTPasas (Alonso, 2013). Las GTPasas Gpn incluyen a tres proteínas parálogas, Gpn1, Gpn2 y Gpn3. Estudios filogenéticos han mostrado que estas proteínas evolucionaron a partir de un ancestro común en arquea y que ahora se encuentran universalmente conservadas en todas las células eucariotas (Alonso, 2013). Los tres miembros de esta familia son proteínas esenciales y la inhibición de su función resulta letal para la célula. La familia incluye a Gpn1 /XAB1/MBDin/QQT2/YJR072C / Npa3, Gpn2/QQT1/YOR262W y Gpn3/Parcs/ YLR243W (Lahmy, 2007). Las proteínas hGpn tienen los cinco motivos (G1, G2, G3, G4 y G5) característicos de todas las GTPasas que incluyen secuencias conocidas que permiten su función enzimática (Gras, 2008), además de un motivo de tres aminoácidos glicina, prolina y asparagina, llamado GPN, que le confiere el nombre a esta familia. Varios autores demostraron que la hGpn3 y la hGpn2 pertenecen a la red de interacciones de la proteína hGpn1, que la hGpn2 es requerida para la cohesión entre cromátidas hermanas, interactúa con algunas subunidades de la RNA polimerasa II y su función es importante para el mantenimiento de la estabilidad cromosómica (Minaker, 2013).

En este estudio se realizó un método simple de purificación para la hGpn2. Para lograr este objetivo se emplearon los aminoácidos lisina (K) y glutamato de sodio (GluNa) como aditivos a la solución amortiguadora durante el proceso de purificación por cromatografía de afinidad por metales inmovilizados con Ni^{2+}.

Metodología

Generación de la construcción molecular para expresar hGpn2 en *E. coli*

Se generó una construcción molecular para expresar hGpn2 con seis histidinas en el extremo amino terminal. Para ello se ligó la región codificante de hGpn2 en los sitios NdeI y SalI del vector de expresión bacteriana pET28a. Este vector contiene la información codificante

para seis histidinas y la secuencia de reconocimiento para la enzima trombina (LVPRGS), las cuales se expresaron en el extremo amino de hGpn2 y permitirán primero la purificación por cromatografía de afinidad a níquel y posteriormente eliminar dicha cola de histidinas de hGpn2 con la enzima trombina una vez que haya cumplido su propósito durante el proceso de purificación. El vector se introdujo en *E. coli* BL-21 (DE3) siguiendo la metodología de Armengaud, (2004).

Preparación de la columna His-Bind

Se incubaron 100 µl de resina del kit His-Bind de Novagen con 25 µl de sulfato de níquel en un tubo Eppendorf con 175 µl de una solución amortiguadora (Tris-HCl 100 mM y KCl 100 mM, pH de 8.2). Después de rotar el tubo por 15 minutos, la resina se lavó con 10 ml de la misma solución amortiguadora.

Expresión y purificación de la hGpn2 de la fracción soluble

La cepa bacteriana *E. coli* BL-21/DE3 transformada con la construcción molecular para expresar hGpn2 se creció a 37 °C en 600 ml de medio de cultivo LB (Luria Bertani) dentro de un matraz de 2 litros suplementado con kanamicina 100 µM hasta alcanzar una densidad óptica de 0.6 a 0.8 a 600 nm para garantizar que las bacterias se encontraran en la fase logarítmica de crecimiento. Para inducir la expresión de la proteína se agregó isopropil ß-D-1-tiogalacto-piranósido (IPTG) (Sigma-Aldrich) a una concentración de 200 µM y se dejó crecer por 24 horas a 10 °C. Para evaluar la expresión se tomaron alícuotas de 1 ml antes y después de la inducción. Al final del período de inducción las células fueron centrifugadas a 13,000 rpm durante 15 minutos a 4°C y resuspendidas en una solución amortiguadora constituida por Tris-HCl 100 mM, KCl 100 mM, lisina y glutamato de sodio de acuerdo a la concentración deseada a pH 8.2. Finalmente, las células se rompieron por sonicación (Branson sonifier) con tres pulsos de 30 segundos manteniendo la muestra en hielo separados por un intervalo de 30 segundos de reposo. El lisado bacteriano se centrifugó a 13,000 rpm durante 15 min a 4°C. El sobrenadante se introdujo en la columna con resina previamente cargada con níquel, se mezcló y rotó durante 20 minutos para permitir la unión de la proteína recombinante hGpn2 al níquel. Posteriormente, la columna se lavó con 10 ml de la misma solución amortiguadora conteniendo aminoácidos o imidazol 80 mM, la proteína fue liberada de la resina con la misma solución amortiguadora conteniendo imidazol 300 mM (pH 8.2). Las muestras finales fueron separadas mediante electroforesis en geles desnaturalizantes de poliacrilamida con dodecilsulfato de sodio (Sodium Dodecyl Sulfate Polyacrylamide Gel Electrophoresis, SDS-PAGE) al 10% y las proteínas presentes se visualizaron por el método de tinción con azul de Coomassie.

Cromatografía de afinidad por metales inmovilizados empleando diferentes concentraciones de aminoácidos

Se estudió el efecto de arginina a 50 mM y se analizaron diferentes concentraciones de lisina y de glutamato de sodio (ver tabla 1). La purificación fue con la solución amortiguadora control Tris-HCl 100 mM y KCl 100 mM (pH 8.2).

Tabla 1. Soluciones amortiguadoras preparadas para realizar la purificación en un paso de la proteína humana Gpn2 recombinante por el método IMAC.

Solución Tampón	Tris-HCl (mM)	KCl (mM)	Lisina (mM)	Glutamato de Sodio (mM)
Control	100		0	0
1			0	25
2			0	50
3			0	100
4			0	200
5			0	300
6			50	0
7			100	0
8			200	0
9			100	100

Cuantificación de proteína

Se cuantificó la concentración de proteína hGpn2 obtenida al final del protocolo de purificación empleando el método de Bradford (Bio-Rad), midiendo la absorbancia a 595 nm.

Resultados y discusión

Purificación de la proteína Gpn2 humana expresada en *E. coli* BL-21 (DE3)

La adición del agente inductor IPTG a la cepa de *E. coli* BL-21/DE3 transformada con el vector de expresión de hGpn2 resultó en la producción de una proteína del peso molecular predicho para hGpn2. Una vez comprobada la eficacia del vector de expresión para dirigir la producción de hGpn2 como proteína recombinante se procedió a realizar la purificación de esta proteína por afinidad a níquel unido a la resina. Para esto, 1 ml del sobrenadante obtenido en el proceso de purificación descrito anteriormente, fue colocado en contacto con la resina con el níquel unido y rotado durante 40 minutos. La resina se lavó con la misma solución amortiguadora agregando una concentración de 80 mM de imidazol, posteriormente el material que permaneció unido se eluyó de la resina con imidazol a 300 mM. Las muestras se colocaron en una solución de carga con SDS y se calentó a 95°C durante 5 min. Las proteínas se separaron en un gel desnaturalizante de poliacrilamida y se visualizaron con la técnica de azul de Coomassie (figura 1A). Aunque la señal de mayor intensidad en estos geles corresponde a una proteína con un peso molecular cercano al esperado para hGpn2 también se puede observar la presencia de numerosas proteínas contaminantes.

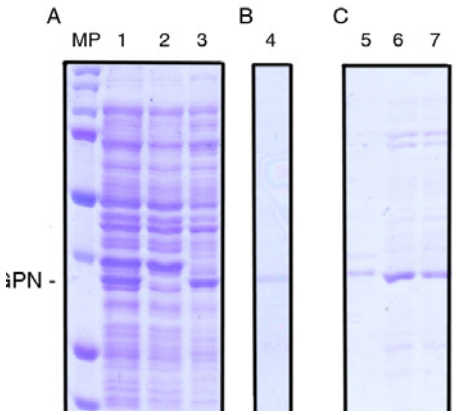


Figura 1. Expresión y purificación de la proteína Gpn2 humana. SDS-PAGE con detección de las proteínas con azul de Coomassie. (A) En solución tampón control (Tris-HCl 100 mM y KCl 100 mM a pH 8,2) eluída con imidazol a 300 mM. (B) La solución control con arginina (C). Misma solución amortiguadora agregando diferentes concentraciones de lisina. Marcadores de peso molecular de proteínas (MP); controles de expresión positivo y negativo de la proteína hGpn2 respectivamente (líneas 1-2); purificación de un paso IMAC de la hGpn2 (línea 3); purificación con arginina a 50 mM (línea 4); purificación con lisina a 200 mM (línea 5), a 100 mM (línea 6) y 50 mM (línea 7).

Purificación de la proteína Gpn2 humana con arginina

Se realizó la purificación de la proteína humana Gpn2 en presencia de arginina a una concentración menor (50 mM) de la máxima permitida reportada por Abe y colaboradores (2009) de 120 mM y se determinó su efecto en la pureza de la proteína obtenida. En la figura 1B se observa una remoción total de los contaminantes pero también una baja retención de la Gpn2 humana.

Purificación de la proteína Gpn2 humana a diferentes concentraciones de lisina

A continuación, se examinó si la presencia del aminoácido lisina durante el protocolo de purificación resultaba en una disminución en el número de proteínas contaminantes. Con este fin se determinó el efecto de la presencia de lisina a las concentraciones de 50, 100 y 200 mM en la pureza de hGpn2. En la figura 1C se observa que el número de proteínas contaminantes al final del proceso de purificación de hGpn2 disminuyó notablemente en presencia de lisina 50 y 100 mM. Sin embargo, la presencia de lisina a una concentración de 200 mM disminuyó también la cantidad de hGpn2 unida a la resina de afinidad.

Purificación de la proteína Gpn2 humana a diferentes concentraciones de ácido glutámico

El proceso de purificación se realizó con la solución amortiguadora control y glutamato de sodio a concentraciones de 25, 50, 100, 200 y 300 mM. Los lavados se realizaron con un volumen de 1 ml repitiendo este proceso 10 veces con la misma solución (figura 2A). El análisis de hGpn2 purificada en presencia de ácido glutámico a las concentraciones de 25, 50 ó 100 mM eliminó efectivamente las proteínas contaminantes sin disminuir el rendimiento de hGpn2. Sin embargo, el ácido glutámico a una concentración de 200 ó 300 mM disminuyó significativamente la cantidad de hGpn2 unida a la resina de níquel al final del proceso de purificación.

Purificación de la proteína Gpn2 humana en una solución equimolar de glutamato de sodio y lisina

El proceso de purificación fue realizado con la solución amortiguadora constituida de Tris-HCl, KCl, lisina y glutamato de sodio a 100 mM y pH de 8.2. Se realizaron lavados como se mencionó anteriormente con un volumen de 10 ml de la misma solución amortiguadora equimolar y se verificó su concentración (figura 2B).

Se buscó un sistema económico que no involucrara diferentes tipos de cromatografía ni el uso de diferentes solventes para producir hGpn2 recombinante de alta pureza. Se realizó la purificación en un paso y se utilizó solamente la cromatografía de afinidad de metales inmovilizados (IMAC).

De un estudio de diferentes soluciones con distintos aditivos para mantener las proteínas de la familia hGpn solubles y que pudiera facilitar su purificación, se eligió la solución amortiguadora Tris-HCl 100 mM (pH 8.2) y KCl 100 mM (Lindwall, 2000), que permitió la expresión de las proteínas recombinantes pero no se consiguió obtenerlas de forma pura (figura 1A).

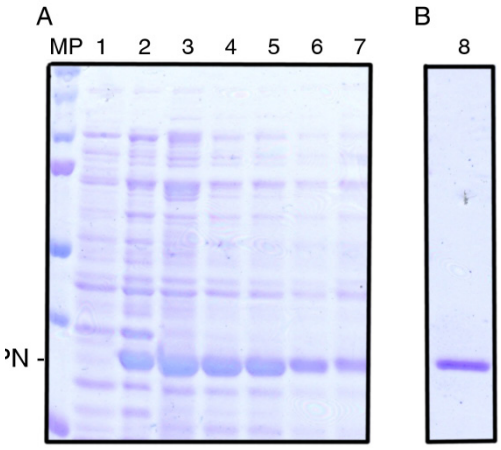


Figura 2. Purificación de la proteína hGpn2 expresada en bacterias *E coli* BL-21/DE3. Las proteínas fueron separadas por medio de geles desnaturalizantes (SDS-PAGE) y detectadas con azul de Coomassie. (A) En solución tampón Tris-HCl 100 mM (pH 8.2) y KCl 100 mM a diferentes concentraciones de glutamato de sodio. (B) Purificación final de la hGpn2 a una concentración de 2 mg/ml. Marcadores de peso molecular de proteínas (MP); controles de expresión negativo y positivo de la proteína hGpn2 respectivamente (líneas 1-2); purificación de un paso IMAC de la hGpn2 con glutamato de sodio a 25 mM (línea 3), 50 mM (línea 4), 100 mM (línea 5), 200 mM (línea 6) y 300 mM (línea 7). Purificación con lisina 100 mM y Glutamato de sodio 100 mM (línea 8).

Los resultados muestran que las construcciones moleculares fueron efectivas para dirigir la síntesis de la proteína Gpn2 humana. Después de realizar la purificación como se describió previamente, se hicieron lavados con la misma solución amortiguadora agregando una concentración de 80 mM de imidazol a pH 8.2 (figura 1A). Sin embargo, no fue suficiente para poder eliminar todos los contaminantes presentes al momento de realizar la purificación en un paso empleando el método IMAC, esto es lo esperado cuando el sistema utilizado para expresar la proteína recombinante es *E. coli*. (Patwardhan, 1997).

Para liberar la proteína recombinante Gpn de la columna se agregó una concentración de 300 mM de imidazol a la solución amortiguadora.

Golovanov y cols. en 2004 incrementaron la solubilidad de proteínas agregando una solución equimolar constituida de arginina (R) y ácido glutámico (E) a la solución amortiguadora, explicando que el uso de aminoácidos se recomienda después de haber realizado la purificación y previo al proceso de concentración de la proteína. Estudios de Shukla y Trout realizando una simulación computacional de la solución amortiguadora demostraron que las proteínas incrementaron su solubilidad cuando se agregó arginina y ácido glutámico debido a que los aminoácidos se usaron como puente entre la superficie de la proteína y la solución amortiguadora (Shukla y Trout, 2011). Por otro lado, Abe y su grupo en el 2009 realizaron experimentos empleando arginina como aditivo en la solución amortiguadora y lo utilizaron para realizar la purificación de proteínas demostrando que puede usarse solamente a bajas concentraciones que no superen los 120 mM del aminoácido (Abe, 2009). Si se incrementa la concentración de arginina entonces se debilita el enlace entre la proteína recombinante y el níquel presente en la columna.

Concentraciones mayores a 200 mM rompe el enlace covalente existente entre el níquel y la resina de la columna cromatográfica impidiendo la purificación de proteínas.

Se realizó la purificación de la proteína recombinante agregando a la solución tampón una concentración de 50 mM de arginina (mucho menor de la tolerancia permitida por la columna antes de que el aminoácido desprendiera el níquel de la misma) y se logró una elución total de los contaminantes. Sin embargo, la proteína Gpn2 humana fue eliminada de la columna en su mayoría al realizar los lavados con la misma solución (figura 1B).

Para incrementar la solubilidad de nuestra proteína blanco (hGpn2) y mejorar su purificación se cambió la arginina por otro aminoácido que tuviera un efecto similar. La mejor elección fue el aminoácido lisina (K) porque al igual que la arginina es un aminoácido polar con carga positiva, es más hidrofóbico y tiene menos fuerza iónica que la arginina (Betts, 2003). Cuando comparamos la arginina con la lisina encontramos que el primer

aminoácido tiene efectos diferentes (Sundlass, 2011). Se utilizaron tres soluciones amortiguadoras con Tris-HCl 100 mM, KCl 100 mM y variamos la concentración de lisina a 50, 100 y 200 mM a pH 8,2 y realizamos la purificación de la proteína recombinante Gpn2 humana.

La figura 1C muestra los experimentos realizados para la purificación de la hGpn2 empleando lisina como aditivo a la solución amortiguadora. Se inició con una concentración de 50 mM y se verificó su efecto sobre la eliminación de impurezas. La adición de este aminoácido a la solución amortiguadora eliminó casi todas las impurezas dejando solo trazas de algunas proteínas no deseadas. Sin embargo, dos proteínas de aproximadamente 75 KDa no pudieron eliminarse. Se incrementó la concentración de la lisina a 100 mM para optimizar la purificación y se mejoró el rendimiento de la proteína hGpn2 purificada pero sin tener progreso en la eliminación de contaminantes que continuaron apareciendo con la misma intensidad que cuando se utilizó lisina a menor concentración. Posteriormente se subió la concentración de lisina a 200 mM logrando la eliminación de todos los contaminantes pero disminuyendo el rendimiento de la proteína Gpn2 humana purificada. Por otro lado, se realizó diferentes purificaciones empleando glutamato de sodio como aditivo a la solución amortiguadora control. Cada una de las purificaciones se realizó a las concentraciones de 25, 50, 100, 200 y 300 mM del aminoácido. Cuando se incrementó la concentración hasta 100 mM se observó la misma intensidad de la banda de la proteína hGpn2 purificada, pero al incrementar la concentración de glutamato de sodio se observó una disminución del rendimiento de la proteína junto con la disminución de la intensidad de los contaminantes pero sin eliminarlos completamente. La disminución de los contaminantes no fue tan efectiva con el empleo del glutamato de sodio como cuando se utilizó el aminoácido cargado positivamente. Sin embargo, las dos bandas que no pudo eliminar la lisina ya no se observaron con el glutamato de sodio. Analizados los resultados obtenidos con el empleo de aminoácidos como agregados a la solución amortiguadora control se decidió mezclar ambos a la misma concentración final de 100 mM porque fue la concentración de lisina efectiva para despegar los contaminantes de hGpn2 (figura 1C) y el glutamato de sodio removió las dos bandas que no pudieron ser eliminadas por el otro aminoácido (figura 2A) además, esta concentración mantuvo el mismo rendimiento de la hGpn2.

La purificación final se realizó con una solución amortiguadora de Tris-HCl, KCl, lisina y glutamato de sodio equimolar a 100 mM y pH 8.2.

Conclusiones

El efecto de los aminoácidos combinados al momento de realizar la purificación fue notable.

Se logró la completa eliminación de las impurezas y la proteína Gpn2 humana se consiguió en forma pura.

La lisina eliminó la mayoría de los contaminantes y la hGpn2 se retuvo eficientemente en la columna.

El glutamato de sodio por su parte logró limpiar del sistema IMAC las dos bandas que la lisina no consiguió eliminar y el efecto combinado de ambos permitió conseguir la proteína recombinante de forma pura. Para cuantificar la cantidad de la proteína expresada se realizó el análisis de Bradford obteniendo una concentración de 2 mg/ml de proteína hGpn2 pura. Estos resultados permitirán el estudio de la GTPasa hGpn2 a un nivel molecular en estudios bioquímicos y biofísicos in vitro.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración recibida de las siguientes instituciones: A los Laboratorios de Biología Celular y Biología Molecular del Instituto de Física, a la Facultad de Medicina y en especial al Posgrado en Ciencias Biomédicas Básicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP).

Referencias

Abe R, Kudou M, Tanaka Y, Arakawa T, Tsumoto K. (2009). Immobilized metal affinity chromatography in the presence of arginine. Biochem. Biophys. Res. Commun. 3:306-10.

Alonso B. (2013). Eukaryotic hGPN-loop GTPases paralogs use a dimeric assembly reminiscent of archaeal hGPN. Cell cycle. 463-472.

Armengaud J. (2004). N2-Methylation of guanosine at position 10 in tRNA is catalyzed by a THUMP domain-containing, S-adenosylmethionine-dependent methyltransferase, conserved in Archaea and Eukaryota. J. Biol. Chem. 37142–152.

Betts MJ. (2003). Chapter 14. Amino acid properties and consequences of substitutions. Bioinformatics for geneticist. Michael R. Barnes and Ian C. Gray. John Wiley & sons, USA, 297-305.

Gomori G. (1955). Preparation of buffers for use in enzyme studies. Methods in Enzymology. 1:138-146.

Gelŭnaite L. (2000). Chelated mercury as a ligand in immobilized metal ion affinity chromatography of proteins. J. Chromatogr. A. 904:131-143.

Golovanov AP. (2004). A simple method for improving protein solubility and Long-Term Stability. J. Am. Chem. Soc. 126:8933-39.

Gras S. (2007). Structural insights into a new homodimeric self-activated GTPase family. EMBO reports. 569-575.

Gutiérrez R. (2007). Immobilized Metal-Ion Affinity Chromatography: Status and Trends. Separation and Purification Reviews. 36:71-111.

Lahmy S. (2007). QQT proteins colocalize with microtubules and are essential for early embryo development in Arabidopsis. The Plant Journal. 50:615–26.

Lindwall G. (2000). A sparse matrix approach to the solubilization of overexpressed proteins. Protein Eng. 67-71.

Messerschmidt A. (2007.). X-ray crystallography of biomolecules. Wiley-vch verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 203-220.

Minaker SW. (2013). Biogenesis of RNA Polymerases II and III Requires the Conserved GPN Small GTPases in Saccharomyces cerevisiae. Genetics. 853–864.

Patwardhan AV. (1997). Site accesibility and the pH dependence of the saturation capacity of a highly cross-linked matrix. Immobilized metal affinity chromatography of bovine serum albumin on chelating Superose. J. Chromatogr. A. 11-23.

Rosano GL. (2014). Recombinant protein expression in *E. coli*: advances and challenges. . Front. Microbiol. 5:1-17.

Shiraki K.(2002). M. Biophysical effect of amino acids on the prevention of protein aggregation. J. Biochem. 132:591-95.

Shukla D, Trout B. (2011). Understanding the synergistic effect of arginine and glutamic acid mixtures on protein solubility. J Phys Chem B. 115:11831-839.

Sundlass NK. (2011). Arginine residues are more effective than Lysine residues in eliciting the cellular uptake of onconase. Biochemistry. 293-299.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Efecto del tiempo previo de crecimiento sobre la biodegradación fúngica del verde de malaquita

Ávila Jiménez Miguel*, González Arias Erika, Castañeda Briones María Teresa, Cruz Colín María del Rocío, 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:
27/julio/2017

Aceptado:
2/agosto/2017

Palabras clave
Verde de Malaquita, hongos filamentosos, proceso de decoloración

Keywords
Malachite Green, filamentous fungi, decoloration process

RESUMEN

Se estudió la capacidad de tres hongos filamentosos para degradar el colorante Verde de Malaquita (VM), previamente desarrollados a diferentes tiempos, antes de ser expuestos al colorante. Las cepas de los hongos utilizados se denominaron H1, HA y SA. El VM se probó a una concentración de 6 ppm. Para el primer tratamiento, el colorante se agregó al mismo tiempo que el inóculo. Para el segundo y tercer tratamiento, el colorante se agregó a los biorreactores después de una semana y después de dos semanas de incubación, respectivamente. El proceso de decoloración se realizó en cultivo estático, a temperatura ambiente durante 15 días. Los resultados indican que el tiempo de crecimiento de los hongos previo a la exposición con el VM, es un factor importante para mejorar su actividad degradativa.

ABSTRACT

The study was focused on three filamentous fungi to degrade Malachite Green dye (MG), previously grown at different times, before being exposed to the dye. The fungi strains used were named H1, HA and SA. The MG was probed at a 6 ppm concentration. For the first treatment, the dye was added with the inoculum. For the second and third treatments, the dye was added to the biorreactors one and two weeks after incubation, respectively. The decoloration process was executed on a static crop at room temperature for 15 days. The results show that the growing time of the fungi prior the MG exposition is an important factor in order to improve its degrading activity.

Introducción

En la actualidad existen más de 100,000 colorantes sintéticos comerciales disponibles con una producción anual de más de $7x10^5$ toneladas/año que son de importancia primordial para la fabricación de textiles (McMullan et al., 2001). Estos colorantes están principalmente asociados con la contaminación del agua, ya que se estima que el 2% de la producción anual son descargados en los efluentes provenientes de operaciones de manufactura, mientras que el 10% de las descargas está relacionado con la industria textil (Allen y Koumanova, 2005).

Las aguas residuales de la industria textil son difíciles de tratar debido a que los colorantes contienen estructuras moleculares aromáticas complejas, que los hacen estables en el ambiente y difíciles de degradar. Los hongos de la podredumbre blanca de la madera se han empleado para el tratamiento de efluentes textiles debido a que las enzimas inespecíficas que sintetizan, asociadas con la degradación de lignina, son capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos contaminantes como colorantes e hidrocarburos poliaromáticos. (Vasdev, 2011; Przystas et al., 2015; Chmelová y Ondrejovič, 2016).

El Verde de Malaquita (VM) es un colorante catiónico soluble en agua que aparece como polvo cristalino verde y pertenece a la categoría de trifenilmetano (Raval et al., 2016), este colorante es un compuesto orgánico que se utiliza extensamente para colorear papel y productos de cuero, teñir algodón, lana, seda y yute, así como en impresión, en destilerías y otras industrias. (Khattri y Singh, 1999; Joshi y Mhatre, 2015). Entre todos los otros tintes de su categoría, el VM tiene propiedades que hacen que sea difícil de eliminar de soluciones acuosas, sin embargo, se han aplicado muchas tecnologías de tratamiento para decolorar VM a partir de medio acuoso, tales como adsorción (Allen y Koumanova, 2005; Raval et al., 2016), biodegradación (Du et al., 2013; Olukanni et al., 2013; Verma et al., 2017) y decoloración (Daneshvar et al., 2007; Vasdev, 2011). Si las aguas residuales contaminadas con el colorante VM, son desechadas a las aguas nacionales sin ningún tratamiento, pueden afectar la vida acuática, además de llegar a perjudicar a la salud humana, con daños en el hígado, branquias, riñón e intestino (Daneshvar et al., 2007), por lo tanto, es conveniente la eliminación eficaz de este colorante de las aguas residuales.

Ávila y colaboradores (2014), reportaron que el VM en cultivo solido tuvo un efecto inhibitorio sobre el crecimiento de hongos ligninolíticos. Con el propósito de mejorar los procesos de decoloración, en el presente trabajo se estudió el efecto del tiempo de crecimiento de tres hongos previo a la exposición de colorante, sobre la capacidad de decoloración del VM.

Metodología

Preparación del inóculo

Se utilizaron tres cepas de hongos, las cuales fueron previamente aisladas de bagazo de caña (Sotelo, 2011) y se identificaron como H1, HA y SA (Figura 1).

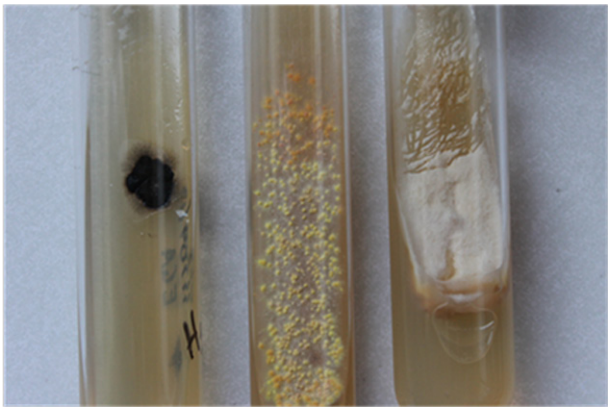


Figura 1. Imagen de las cepas de los hongos. De izquierda a derecha: H1, HA y SA.

Las cepas se mantuvieron en cultivo inclinado de agar extracto de malta (AEM). Para su propagación, se re inocularon en botellas Roux con AEM y se dejaron desarrollar a temperatura ambiente durante 6 semanas. Posteriormente, se les agregaron 350 mL de medio salino estéril para obtener una suspensión de esporas de cada hongo, la cual fue utilizada como inóculo en las pruebas de decoloración del VM. La composición por litro del medio salino fue: 5.0 g glucosa, 2.0 g KH_2PO_4, 0.5g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.1 g $CaCl_2$, 0.5 g de tartrato de amonio y 0.04 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$

Efecto del tiempo de incubación

Las unidades de experimentación fueron pequeños biorreactores a los cuales se les agregaron 90 mL del medio salino más 10 mL de la suspensión de esporas o inóculo de cada uno de los hongos. El colorante VM a una concentración de 6 ppm, se agregó después de tres diferentes tiempos: 0, 1 y 2 semanas de desarrollo a temperatura ambiente en cada biorreactor. Adicionalmente, se prepararon testigos sin colorante y testigos sin inóculo. Las pruebas se realizaron por

triplicado. El proceso de decoloración se llevó a cabo en condiciones estáticas y a temperatura ambiente durante 15 días. La concentración de colorante remanente en los biorreactores se determinó espectrofotométricamente a 617 nm utilizando un espectrofotómetro *Shimadzu UV1800*. A diferentes tiempos de tratamiento se tomaron muestras de 1 mL de cada biorreactor y previo a la determinación de la concentración de colorante se realizó un centrifugado a 7000 rpm durante 5 minutos para separar la biomasa.

Cinética de los procesos de decoloración

Los datos experimentales de concentración remanente de VM en los biorreactores y tiempo fueron correlacionados con las ecuaciones cinéticas integradas de primer y segundo orden (Fogler, 2001) para determinar el orden de reacción del proceso de decoloración (Tabla 1). Posteriormente, se calculó el valor de la constante cinética a partir del ajuste de los datos experimentales con la respectiva ecuación cinética integrada.

Tabla 1. Dependencia de la concentración con la constante de velocidad.

Orden de reacción	Función de la concentración
Primer orden	$kt = -ln\frac{C_A}{C_{A,0}}$
Segundo orden	$kt = -\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}}\right)$

Resultados y discusión

Efecto del tiempo de incubación

En la Figura 2, se presentan los resultados de la decoloración del VM por las cepas cuando la adición del colorante y la inoculación se realizaron al mismo tiempo. Se observa una clara decoloración del VM con la cepa de hongo H1, el proceso se llevó a cabo hasta la casi completa eliminación del colorante en un periodo de 15 días, obteniéndose un 95.0% de decoloración. Por el contrario, los hongos HA y SA prácticamente no mostraron capacidad para realizar la decoloración del VM en estas condiciones.

Con una semana de incubación previa a la adición del colorante (Figura 3) se observa la decoloración del VM con las tres cepas, encontrando la mayor decoloración con el hongo H1, seguido del hongo SA y finalmente con el hongo HA, que fue el que presentó la menor decoloración. El proceso con el hongo H1 comparado con el observado en la figura 2, mostró una mayor velocidad de decoloración de tal forma que se alcanzó un 95.7% decoloración en un periodo de 11 días de tratamiento y la casi completa eliminación del colorante a los 15 días (99.3%). La eliminación del VM que se alcanzó con los hongos SA y HA, después de 15 días fue del 95.8 y 65.7%, respectivamente.

En la figura 4 se presentan los procesos de la eliminación del colorante cuando las cepas tuvieron 2 semanas de crecimiento antes de su exposición al colorante. Los porcentajes de decoloración que se obtuvieron con los hongos H1, SA y HA fueron de 98.8, 82.6 y 69.8%, respectivamente, en el mismo periodo de 15 días.

Los resultados anteriores indican que el tiempo de crecimiento de los hongos previo a la exposición con el colorante es un factor importante a considerar para mejorar su actividad decolorante (Tabla 2). Con 1 y 2 semanas de crecimiento previo a la adición de VM, los tres hongos mejoraron su capacidad para eliminar el colorante, hecho que no sucedió con las cepas SA y HA cuando el colorante fue agregado al mismo tiempo que el inóculo.

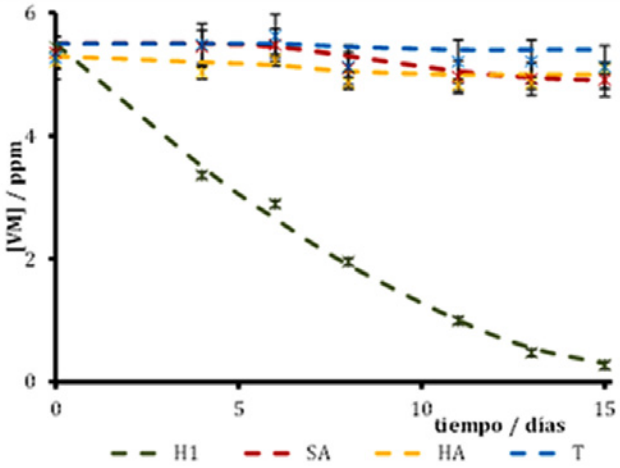


Figura 2. Decoloración del VM por las cepas con la adición de colorante al mismo tiempo que el inóculo.

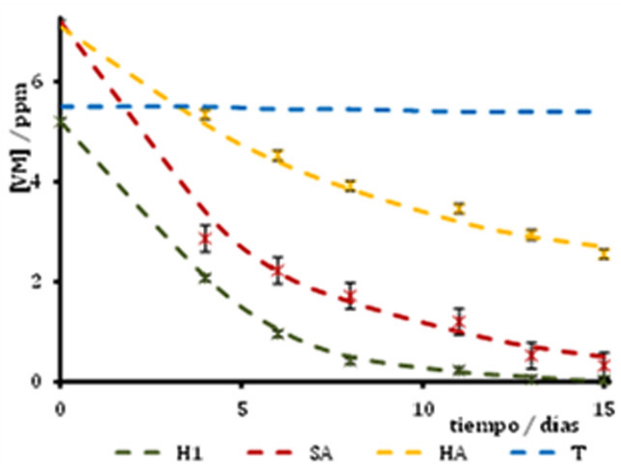


Figura 3. Decoloración del VM por las cepas con 1 semana de crecimiento previo a la adición de colorante.

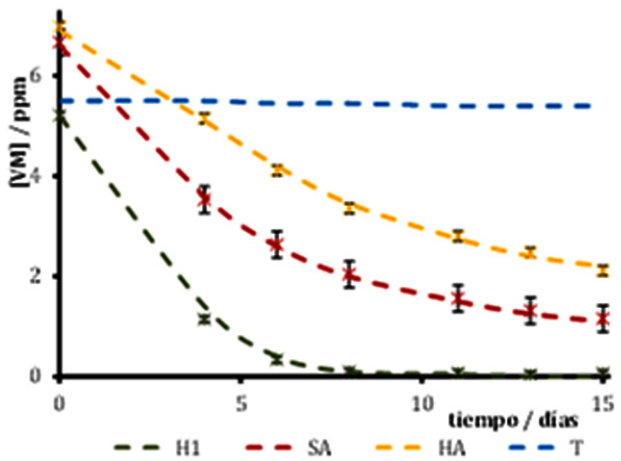


Figura 4. Decoloración del VM por las cepas con 2 semanas de crecimiento previo a la adición de colorante.

El hongo H1 mostró la mejor capacidad para llevar a cabo la decoloración del VM con: 95.0, 99.3 y 98.8%, seguido por el hongo SA con 8.3, 95.8 y 82.6% y el hongo HA presentó la menor capacidad para realizar este proceso con 2.0, 65.7 y 69.8% de decoloración, a los tiempos de 0, 1 y 2 semanas de incubación al momento de agregar el colorante, respectivamente. Los resultados obtenidos muestran una mejora en la capacidad de decolorar al VM de los tres hongos cuando hay un tiempo de desarrollo previo a la adición del VM comparado con el tratamiento en el cual se adiciona el colorante al mismo tiempo que se inocula.

Tabla 2. Efecto del tiempo de crecimiento previo a la adición de colorante sobre el % de decoloración.

Tiempo de crecimiento previo/semana	% de decoloración de VM		
	H1	SA	HA
0	95.0	8.3	2.0
1	99.3	95.8	65.7
2	98.8	82.6	69.8

Cinética de los procesos de decoloración

La correlación de los datos experimentales con las ecuaciones cinéticas integradas de primer y segundo orden mostró un mejor ajuste con la ecuación de primer orden para todos los procesos de decoloración observados. En la figura 5 se observa el ajuste de los datos experimentales de cada una de las cepas con la ecuación integrada de primer orden para los procesos con una semana de crecimiento previo a la adición del colorante. Los coeficientes de correlación del ajuste de los datos experimentales con la ecuación de primer orden fueron: 0.9808, 0.9803 y 0.6909 para los procesos con las cepas H1, SA y HA, respectivamente.

En la figura 6 se presentan los ajustes de los datos experimentales de las tres cepas con la ecuación integrada de primer orden para los procesos con dos semanas de crecimiento previo a la adición del colorante. Los coeficientes de correlación que resultaron del ajuste de los datos experimentales con la ecuación de primer orden fueron: 0.9633, 09815 y 0.6658 para los hongos H1, SA y HA, respectivamente. El valor del coeficiente de correlación calculado para la cepa HA resultó menor debido al comportamiento de una réplica notoriamente diferente.

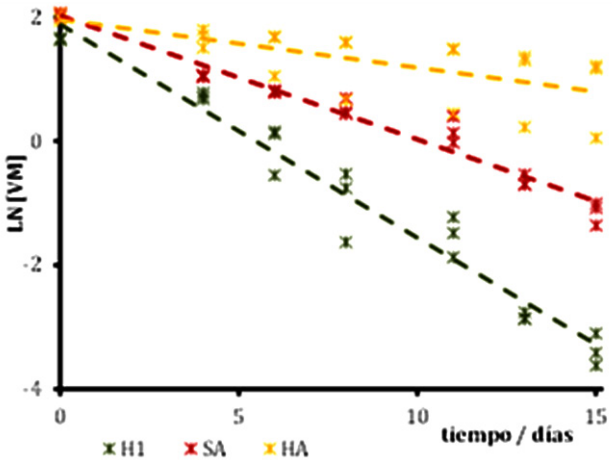


Figura 5. Ajuste de datos experimentales con la ecuación cinética integrada de primer orden, cuando el colorante se agrega después de una semana de crecimiento.

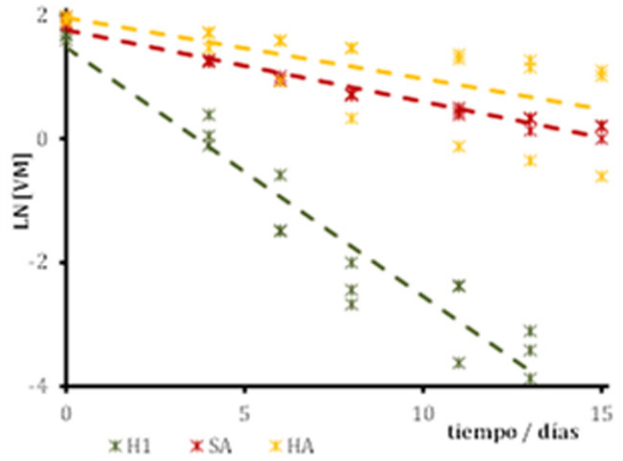


Figura 6. Ajuste de datos experimentales con la ecuación cinética integrada de primer orden, cuando el colorante se agrega después de dos semanas de crecimiento.

Las constantes de velocidad que resultaron de los ajustes, así como los coeficientes de correlación para cada uno de los hongos cuando se adiciona el colorante con una y dos semanas de crecimiento, pueden observarse en las tablas 3 y 4, respectivamente. En estas condiciones el hongo H1 fue el que mostró mejor capacidad para llevar a cabo la decoloración del VM (k = 0.3439 y 0.4018 días^{-1}), seguido por el hongo SA (k = 0.1995 y 0.1157 días^{-1}), y el hongo HA presentó la menor capacidad para realizar este proceso (k = 0.0777 y 0.0986 días^{-1}). Los valores de la constante cinética calculados con la ecuación de primer orden confirman que el tiempo de crecimiento de los hongos antes de la adición del colorante es un factor importante para mejorar el proceso de decoloración. Los valores de la constante cinética del proceso de decoloración son mayores cuando se da un tiempo de crecimiento a los hongos antes de ser expuestos al colorante.

Tabla 3. Valores de la constante de velocidad para la prueba cuando se adiciona el colorante con una semana de crecimiento.

Hongo	k / días^{-1}	Coeficiente de correlación (R)
H1	0.3439	0.9808
SA	0.1995	0.9803
HA	0. 0777	0. 6909

Tabla 4. Valores de la constante de velocidad para la prueba cuando el colorante se adiciona con dos semanas de crecimiento.

Hongo	k / días^{-1}	Coeficiente de correlación (R)
H1	0. 4018	0. 9633
SA	0. 1157	0. 9815
HA	0.0986	0. 6658

Conclusiones

Los resultados mostraron que el tiempo de crecimiento de los hongos previo a la exposición con el colorante es un factor importante para mejorar su actividad decolorante. Los tres hongos fueron capaces de eliminar la mayor cantidad de colorante, cuando tuvieron 1 y 2 semanas de crecimiento antes de la adición de VM, hecho que no sucedió para los hongos SA y HA cuando el colorante fue agregado al mismo tiempo que el inóculo. En estas condiciones el hongo H1 mostró la mejor capacidad para llevar a cabo la decoloración del VM (99.3 y 98.8% decoloración), seguido por el hongo SA (95.8 y 82.6% decoloración) y el hongo HA presentó la menor capacidad para realizar este proceso (65.7 y 69.8% decoloración).

Los valores de las constantes de velocidad obtenidos confirman lo anterior. El hongo H1 mostró la mayor velocidad para llevar a cabo la decoloración del VM (k = 0.3439 y 0.4018 días^{-1}), seguido por el hongo SA (k = 0.1995 y 0.1157 días^{-1}), y el hongo HA presentó la menor velocidad para realizar este proceso (k = 0.0777 y 0.0986 días^{-1}).

Referencias

Allen S. J., Koumanova B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40: 175–192.

Ávila J. M., Sotelo N. P. X., Castañeda B. M. T., Cruz C. M. R., Vázquez H. J., Álvarez Z. J. C. (2014). Inhibición del crecimiento de tres hongos ligninolíticos debido a la concentración de Verde de Malaquita. *Contribuciones a las Ciencias Aplicadas en Latinoamérica*, 44–49.

Chmelová D., Ondrejovič M. (2016). Purification and characterization of extracellular laccase produced by *Ceriporiopsis subvermispora* and decolorization of triphenylmethane dyes. *Journal of Basic Microbiology,* 56: 1173–1182.

Daneshvar N., Ayazloo M., Khataee A. R., Pourhassan M. (2007). Biological decolorization of dye solution containing Malachite Green by microalgae *Cosmarium* sp., *Bioresource Technology*, 98: 1176–1182.

Du L. N., Zhao M., Li G., Xu F. C., Chen W. H., Zhao Y. H. (2013). Biodegradation of malachite green by *Micrococcus sp*. strain BD15: Biodegradation pathway and enzyme analysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 78: 108–116.

Fogler H. S. (2001). Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas. 3ª Ed. Pearson, p. 235–237.

Joshi P. A., Mhatre K. J. (2015). Microbial efficiency to degrade Carbol fuchsin and Malachite green dyes. *Advances in Applied Science Research*, 6: 85–88.

Khattri S. D., Singh M. K. (1999). Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorpt. Sci. Technol*., 17: 269–282.

McMullan G., Meehan C., Conneely A., Kirby N., Robinson T., Nigam P., Banat I. M., Marchant R., Smyth W. F. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56: 81–87.

Olukanni O. D., Adenopo A., Awotula A. O., Osuntoki A. A. (2013). Biodegradation of Malachite Green by Extracellular Laccase Producing *Bacillus thuringiensis* RUN1. *Journal of Basic & Applied Sciences*, 9: 543–549.

Przystas W., Zablocka-Godlewska E., Grabinska-Sota E. (2015). Efficacy of fungal decolorization of a mixture of dyes belonging to different classes. *Brazilian Journal of Microbiology*, 46: 415–424.

Raval N. P., Shah P. U., Shah N. K. (2016) Nanoparticles Loaded Biopolymer as Effective Adsorbent for Adsorptive Removal of Malachite Green from Aqueous Solution. *Water Conserv Sci Eng*., 1: 69–81.

Sotelo N. P. X. (2011). Evaluación de la capacidad ligninolítica de dos hongos aislados de bagazo de caña de azúcar para su potencial aplicación en la obtención de celulosa. Proyecto Terminal de Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.

Vasdev K. (2011). Decolorization of Triphenylmethane Dyes by Six White-Rot Fungi Isolated from Nature. *J Bioremed. Biodegrad*., 2: 128–132.

Verma A., Dhiman K., Shirkot P. (2017). Biodegradation of Malachite Green by Extracellular Bacterial Laccase and Its Phytotoxicity Studies. *Int. J. Pure App. Biosci*. 5: 913–922.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Microbiología

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QV682

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Síntesis de derivados de sulfanilamida asistida por microondas y su evaluación anti-microbiana

Pablo Alvarado Mayra Karina[1], Dinorín Arrieta Julieta[1], Trujillo García Pilar[1], Gárate Morales José Luis[1], Díaz Fonseca Alfonso[2], Peña Rosas Ulises Angel[1*]

[1]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Analítica. Av. San Claudio No. , Puebla, Ciudad de Puebla. México.
[2]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Departamento de Farmacia. Av. San Claudio No. , Puebla, Ciudad de Puebla. México.

*Autor para correspondencia: quim_perua@hotmail.com

Recibido:
13/julio/2017

Aceptado:
05/septiembre/2017

Palabras clave
Imina, sulfanilamida, horno de microondas

Keywords
Imine, sulfanilamide, microwave oven

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis en microondas de derivados de sulfanilamida, N-(bencilsulfonamida)-2-hidroxibencenimina, a partir de sulfanilamida y salicilaldehído (compuesto 1) y la síntesis de N-(bencilsulfonamida)-4-hidroxi-3-metoxifenilimina a partir de sulfanilamida y vanillina (compuesto 2) a cada compuesto se le dio seguimiento por cromatografía en capa fina. Posteriormente se purificaron por cromatografía en columna y se caracterizaron por espectroscopia de FT-IR, RMN 1H, espectrometría de masas y punto de fusión. El objetivo es potencializar la actividad antimicrobiana de este fármaco probando su efecto contra *E.coli* y *Streptococcus aureus*. Para llevar a cabo la síntesis de sulfamidas se han usado diversos métodos, como el calentamiento convencional, método que consume mucho tiempo y energía obteniendo rendimientos menores al 50 %, una alternativa es la síntesis por microondas la cual proporciona energía térmica a una reacción con ventajas como ahorro de tiempo, generación de menos subproductos y optimización de rendimientos.

ABSTRACT

In this work, it was carried out the synthesis of sulfanilamide, N-(benzylsulfonamide) -2-hydroxybenzeneimine derivatives from sulfanilamide and salicylaldehyde (compound 1) and the synthesis of N- (benzylsulfonamide) -4-hydroxy- 3-methoxyphenylimine from sulfanilamide and vanillin (compound 2) to each compound was monitored by thin layer chromatography. They were then purified by column chromatography and characterized by FT-IR spectroscopy, 1H NMR, mass spectrometry and melting point. The objective is to potentiate the antimicrobial activity of this drug by proving its effect against E.coli and Streptococcus aureus. To carry out the synthesis of sulfamides, several methods have been used, such as conventional heating, the time-consuming method and the power that achieves yields of less than 50%, an alternative is microwave synthesis which provides thermal energy a reaction With advantages As time saving, generation of fewer byproducts and optimization of yields.

Introducción

Las infecciones comunitarias siguen constituyendo hoy en día una de las principales causas de morbilidad a nivel mundial; si bien las vacunas y las mejores condiciones de vida han permitido mejorar la esperanza de vida en muchas regiones del mundo, la gran mayoría de ellas sigue padeciendo de males infecciosos como tuberculosis pulmonar, malaria, enfermedad diarreica aguda, enfermedad respiratoria aguda, etc. A ello se ha sumado la aparición de numerosos y nuevas enfermedades de origen bacteriano, viral y micótico. Desde su aparición, los antibióticos han sido y son una importante arma para el tratamiento de muchas enfermedades infecciosas, su uso permitió disminuir en forma notable la morbimortalidad de algunas de estas infecciones. Un primer problema fue la aparición de reacciones adversas entre leves a severas, posteriormente se ha sumado la aparición cada vez más frecuente de bacterias resistentes y multi-resistentes a uno o a varios antibióticos. (Blasco et.al, 1996).

La sulfanilamida es un fármaco que inhibe la enzima cuyo sustrato normal es el ácido p-aminobenzoico (PABA) (Figura 1). Este compuesto es un nutriente esencial que utilizan numerosas bacterias para sintetizar ácido fólico, una vitamina que actúa como coenzima. (Ferrer et al 1990).

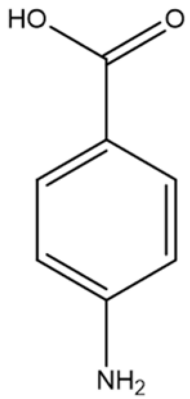


Figura 1. Ácido *p*-aminobenzoico (PABA)

En este trabajo se llevará a cabo la síntesis de derivados de sulfanilamida, con el fin de potencializar su actividad anti-microbiana. Para llevar a cabo la síntesis de las sulfamidas se han usado diversos métodos, uno de ellos es por calentamiento convencional, este tipo de método consume mucho tiempo y energía, en algunas ocasiones ha resultado ineficaz y con rendimientos menores de 50%, por lo que se han buscado nuevas metodologías para la síntesis de estos compuestos, una de ellas es la síntesis por microondas, la cual representa una técnica alternativa para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos y la obtención productos en un menor número de pasos, sin contar que es una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones.

Esta forma de calentamiento utiliza la propiedad de algunas moléculas de transformar la energía electromagnética en calor. (Gelmo et al, 1908; Kingston, 1988)

Antecedentes

Los efectos de la radiación en microondas en síntesis orgánica no fueron explorados hasta la década de 1980. La primera publicación, pionera en este campo y poco conocida, data de 1969. Vanderhoff describe el uso de microondas en la polimerización de monómeros de vinilo en disolución acuosa. Más tarde, en 1981, una patente de Bhargava Naresh, de la compañía BASF Canadá Inc., describe el uso de la energía de microonda para producir ésteres plastificantes. Sin embargo, las publicaciones más destacadas como punto de partida de la síntesis orgánica asistida por microondas son de R. Gedye y R. J. Giguere, ambas en 1986. Estos autores describieron varias reacciones que transcurrían en pocos minutos cuando se irradiaban en recipientes sellados en hornos de microondas domésticos. Aunque la viabilidad del método era evidente, también se documentó la aparición de explosiones causadas por el rápido desarrollo de altas presiones en los sistemas cerrados. Para remediar tales inconvenientes, se diseñaron técnicas más seguras, como las reacciones en recipientes abiertos y las reacciones en agitación continua, las cuales se desarrollaron principalmente en Francia por Bram, Loupy, Villemin, Hamelin y Texier-Boullet. (Giguere et al, 1986).

Las sulfamidas son un grupo de compuestos que se emplean como antibióticos, antiparasitarios y para el tratamiento de enfermedades infecciosas. El descubrimiento de éstas fue realizado por Gerhard Domagk, un médico empleado de una fábrica de tinte alemán, quien hizo un descubrimiento sin precedentes mediante la búsqueda de un colorante que se conoce como prontosil, dosificado por vía oral, fue eficaz en la curación de las infecciones de estreptococos. Fue galardonado por el Premio Nobel para la medicina en 1939. Por otra parte en 1936, Ernest Fourneau del Instituto Pasteur de París descubrió que el prontosil se descompone en el cuerpo humano para producir sulfanilamida o 4-aminobencenosulfonamida (Figura 2) el cual es un agente activo que mata a bacterias estreptococos. El

descubrimiento de Fourneau desencadenó una oleada de investigaciones sobre derivados estructurales de sulfanilamida lo que resultó en el desarrollo de una familia de antibióticos exitosos que han salvado millones de vidas. (Domagk, 1940; Domagk, 1941)

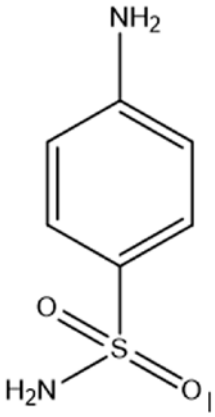


Figura 2. Estructura de la sulfanilamida.

Aunque la sulfanilamida era activa contra una gama más extensa de bacterias, producía muchos efectos secundarios, por lo tanto se necesitaba otro derivado de la familia de la sulfamidas que tuviera la misma eficacia contra las bacterias pero con menos efectos secundarios, entonces fue que en el año de 1939 cuando sintetizo por primera vez la sulfatiazol (Figura 3), que al igual que la sulfanilamida ha resultado útil en el tratamiento de infecciones.

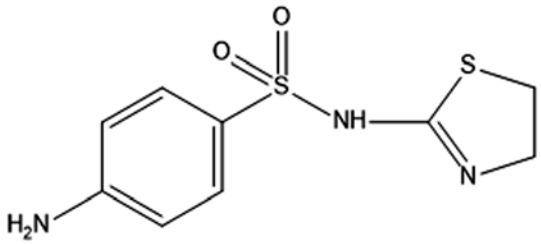


Figura 3. Estructura de la sulfatiazol.

La sulfanilamida y sulfatiazol son compuestos ampliamente producidos en la industria farmacéutica y utilizados en medicina. También fueron los primeros agentes quimioterapéuticos eficaces para ser empleados en la prevención y cura de infecciones bacterianas en humanos. (Chheda et al, 2007)

Metodología

Compuesto 1

El compuesto 1 se sintetizará en un matraz de bola de 100 mL. al cual se le agregaron $1.8X10^{-2}$ moles de sulfanilamida y $2.90X10^{-3}$ moles de salicilaldehído, la reacción se lleva a cabo con un solvente polar a una temperatura de 66°C, con una potencia de 400W, durante 20 minutos en agitación constante. A la reacción se le dió seguimiento por cromatografía en capa fina, se purificó por cromatografía en columna y finalmente se caracterizó por técnicas espectroscópicas de rutina

Compuesto 2

El compuesto 2 se sintetizó en un matraz de bola de 100 mL. al cual se agregaron 0.29 g de sulfanilamida y 0.11 de vanilina, la reacción se lleva a cabo con un solvente polar a una temperatura de 66°C, con una potencia de 400W, durante 20 minutos en agitación constante. A la reacción se le dio seguimiento por cromatografía en capa fina, se purificó por cromatografía en columna y finalmete se caracterizó por técnicas espectroscópicas de rutina.

Posteriormente cada muestra (compuesto 1 y compuesto 2) se disolvió inicialmente en metanol y posteriormente se realizaron diluciones seriadas al doble en caldo soya tripticaseina en microplacas estériles de 96 pozos. Se corrió un control del disolvente a las mismas concentraciones. Posteriormente se adicionaron 50 µL de las suspensiones bacterianas de las cepas de referencia *Escherichia coli* (ATCC #25922) y *Staphylococcus. aureus* (#29213) ajustadas en caldo soya tripticaseina a una turbidez igual al estándar 0.5 de McFarland. Las microplacas se incubaron a 37°C por 18 horas. Después de la incubación se adicionaron a cada pozo 50 µL de una solución de p-INT (p-iodonitrotetrazolium violet Sigma-Aldrich) y fueron incubadas por dos horas. La concentración mínima inhibitoria (MIC) se determinó como la menor concentración a la cual no se desarrollaba un color rojo (el color rojo evidencia el crecimiento bacteriano)

Resultados y discusión

Compuesto 1

Se obtuvo un rendimiento del 87%. Punto de fusión: 238-240°C; FT-IR $\nu_{máx}$ (KBr): 3343.0 cm^{-1}, 3247.0 cm^{-1} y 3061.0 cm^{-1} (ν_{O-H}), 2957.3 (ν_{N-H}), 1688.0 cm^{-1} y 1618, cm^{-1} ($n_{C=N}$), (ν_{OH}), (n_{C-C}), ($n_{C=O}$); 1570.0 cm^{-1}, 1528.0 cm^{-1}, 1487.0 y 1455cm^{-1} (n_{COO-}), d^{as}_{CH3}, d_{CH3}, (ν_{C-CO-C});

1410.0 cm^{-1}, 1313.0cm^{-1} y 1281.0 cm^{-1} (n_{C-C}), (ν_{S-O}), (ν_{SO3}), (n_{C-O}), (n_{C-S}), (ν_{N-S}); 1095.0 cm^{-1}, 992.0 cm^{-1} y 907.0 cm^{-1} (n_{CH2}), (n_{O-C-C}), (ν_{S-O}); 837.0 cm^{-1}, 758.0 cm^{-1} y 723.0 cm^{-1} γ_{C-H}, g_{O-H}, g_{N-H}; 631.0, 544.0 cm^{-1} y 504.0 cm^{-1} (γ_{C}-$_{H}$) y (n_{S-O});

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 1 (m/z 276 $M^{+})^{\bullet}$ y confirma el peso molecular propuesto para $C_{13}H_{12}N_2O_3S$.

Compuesto 2

Se obtuvo un rendimiento del 85%. Punto de fusión: 238-240 °C; FT-IR $\nu_{máx}$ (KBr): 3487.0 cm^{-1}, 3385.0 cm^{-1}, 3358.0 cm^{-1} y 3244.0 cm^{-1} (ν_{O-H}) y (ν_{N-H}); 2967.0 cm^{-1} (n_{Csp2-H}) y d_{CH3}; 2843.0 cm^{-1} n_{Csp2-H}; 1670.0 cm^{-1} y 1631.0 cm^{-1} ($n_{C=N}$), (ν_{OH}), d_{HOH} ,(n_{C-C}), ($n_{C=O}$); 1582.0 cm^{-1}, 1515.0 cm^{-1}, 1464.0 y 1431 cm^{-1} n_{COO-} , $d^{as}{}_{CH3}$, d_{CH3}, (ν_{C-CO-C}): 1399.0 cm^{-1}, 1305.0 cm^{-1} y 1214.0 cm^{-1} C-C (n_{C-C}), (ν_{S-O}), (ν_{SO3}), (n_{C-O}), (n_{C-S}), (ν_{N-S}), (n_{C-O-C}); 1097.0 cm^{-1}, 1026.0 cm^{-1}, 968.0 cm^{-1} y 905.0 cm^{-1}, (n_{O-C-C}), (ν_{S-O}); en 874.0 cm^{-1}, 832.0 cm^{-1} y 733.0 cm^{-1} γ_{C-H}, g_{O-H}, g_{N-H}; 692.0 cm^{-1}, 692.0 cm^{-1}, 633.0 cm^{-1}, 545.0 cm^{-1} y 506.0 cm^{-1} (γ_{C}-$_{H}$), (n_{S-O}).

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 2 (m/z 306 $M^{+})^{\bullet}$ y confirma el peso molecular propuesto para $C_{14}H_{14}N_2O_4S$.

Estos estudios preliminares muestran que los 2 compuestos tuvieron actividad antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus y Escherichia coli*. Se observó que el efecto antimicrobiano para ambas sustancias actuaba en un rango de concentración, por abajo o por encima de esa concentración no se presentó la actividad bactericida. El rango para el compuesto 1 fue de 512 µg/mL y para el compuesto 2 de 512 µg/mL.

En la tabla 1 se muestra la concentración mínima inhibitoria (MIC), de cada uno de los compuestos sintetizados.

Tabla 1. Concentraciones mínimas inhibitorias de los compuestos sintetizados.

	MIC (µg/mL) para *S.aureus*	MIC (µg/mL) para *E.coli*
Compuesto 1	512	512
Compuesto 2	512	512

Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis de dos derivados de sulfonamidas asistida por microondas.

Las síntesis se realizaron por la metodología en microondas a temperaturas de a 60°C y 66°C a potencia de 400 Watts, además, es una técnica con tiempos de reacción cortos y con rendimientos aceptables. Todos los compuestos fueron caracterizados por FT-IR, espectrometría de masas y punto de fusión.

Agradecimientos

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP por haberme dado la oportunidad de colaborar en este trabajo.

Al Dr. Ulises Angel Peña Rosas, por aceptarme en su equipo de trabajo, por su apoyo y por su tiempo.

Referencias

Blasco, F.; Perelló, L.; Latorre, J.; Borrás, J.; Garciá-Granda, S. J.(1996).*Inorg. Biochem. 61,* 143.

Chheda, J. N.; Roman-Leshkov, Y.; Dumesic, J. A. (2007). Green Chem. *9*, 342.

Domagk, G. (1940).*Dtsch. Med*. *66,* 203.

Domagk, G. (1941). *Chirurg.13*, 433.

Ferrer, S.; Borras, J.; García España, E. J.(1990). *Inorg. Biochem*. *39,*297.

Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H; Baldisera, L,; Laberge, L.;Rousell.J. (1986).*Tetrahedron Lett. 27,* 279.

Gelmo, P. J. (1908).*Prakt. Chem. Leipzig*.*77*, 369.

Giguere, R.J.; Bray, T.L.; Duncan, S.M.; Majetic, G. (1986). *Tetrahedron Lett*, *27,* 4945.

Kingston H.M.(1988). *American Chemical Society*, *2,* 7.

Kingston, H.M.; Haswell, S.J. (1997).*American Chemical Society*, 1, 3.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Compuestos fenólicos y flavonoides en la actividad antimicrobiana de propóleos mexicanos

Rodríguez Pérez Betsabé[1*], Canales Martínez Margarita[2], Cruz Sánchez Tonatiuh Alejandro[1], Penieres Carrillo José Guillermo[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Carretera Cuautitlán-Teoloyucan Km. 2.5, San Sebastián Xhala, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54714. México.
[2] Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Biotecnología y Prototipos. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Av. de los Barrios 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, CP. 54090, México.

*Autor para correspondencia: berope380@hotmail.com

Recibido:
15/junio/2017

Aceptado:
02/agosto/2017

Palabras clave
Propóleos, actividad antimicrobiana, flavonoides

Keywords
Propolis, antimicrobial activity, flavonoids

RESUMEN

El propóleo es una mezcla compleja que las abejas *Apis mellifera* recolectan a partir de la vegetación circundante a su colmena, por lo que su composición química es variable siendo de gran importancia los compuestos fenólicos y flavonoides que le confieren actividad antimicrobiana. En el presente trabajo se evaluó la actividad antimicrobiana de dos extractos etanólicos de propóleos (EEP) del Estado de México y Guanajuato frente a cepas de referencia: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus, Candida albicans* y *Aspergillus flavus* (cepa clínica) y se presentan los resultados obtenidos. El análisis mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM), permitió la detección de flavonoides en el EEP del Estado de México y componentes de aceites esenciales en el EEP de Guanajuato.

ABSTRACT

Propolis is a complex mixture that *Apis mellifera* bees collect from the surrounding vegetation to their hive, reason why its chemical composition is variable being of great importance the phenolic compounds and flavonoid that give it antimicrobial activity. The present study evaluated the antimicrobial activity of two ethanolic extract of propolis (EEPs) from the State of Mexico and Guanajuato against reference strains: *Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Candida albicans* and *Aspergillus flavus* (clinical strain) and the results obtained are presented. Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) analysis allowed the detection of flavonoids in the EEP of the State of Mexico and essential oils in the EEP of Guanajuato.

Introducción

El propóleo es un material resinoso que las abejas *Apis mellifera* elaboran a partir de exudados de la vegetación circundante a la colmena y tiene en ella fines desinfectantes, reducir vías de acceso y para consolidar sus componentes estructurales (Bankova, 2005).

El propóleo se caracteriza por poseer propiedades antioxidantes y antimicrobianas, las cuales son atribuidas a la presencia de compuestos fenólicos, principalmente flavonoides (Sforcin y Bankova, 2011), que son compuestos que en su estructura química básica tienen un número variable de grupos hidroxilo; además, poseen un esqueleto común de difenilpiranos (C6-C3-C6), compuesto por dos anillos de fenilo (A y B) ligados a través de un anillo C de pirano. Estos compuestos difieren en concentración, dependiendo del origen geográfico y botánico del propóleo, y actividad biológica.

La actividad antimicrobiana es una de las propiedades fundamentales constatadas en los propóleos, lo cual se puede constatar por la existencia de múltiples estudios bacteriológicos *in vivo* e *in vitro* de ellos, donde se ha confirmado su acción bacteriostática y bactericida que involucra la inhibición de ácidos nucleicos y degradación de la membrana citoplasmática principalmente debido a los flavonoides: acacetina, apigenina, crisina, galangina, kaempferol, naringenina, pinobanksina, pinocembrina y quercetina (Vargas et al., 2014).

Por tales motivos, los propóleos son usados en la industria farmacéutica, agrícola, cosmética y alimentaria, entre otras (Matsuka, 2000; Soto, 2015).

Metodología

Recolección de propóleos

El muestreo de propóleos en greña se efectuó en forma aleatoria de diferentes colmenas de apiarios del Estado de México y Guanajuato. Posteriormente, se eliminaron las impurezas presentes y el material fue almacenado en frascos ámbar y conservado a -4 °C hasta su análisis. Se realizó la evaluación del color, olor, aspecto y consistencia a temperatura ambiente (Rodríguez, 2015)

Especificaciones químicas

Preparación de los extractos etanólicos (EEP)

Las muestras se colocaron en etanol al 70% para someterlas a extracción por la técnica de sonicación (Trusheva et al., 2007). Pasado este tiempo, se filtró y el extracto resultante se concentró a vacío y se dejó a sequedad utilizando una bomba de vacío, protegido de la luz. Los EEP obtenidos se almacenaron en viales ámbar y se refrigeraron a –4°C hasta su posterior evaluación (Gutiérrez, 2011).

Contenido de fenoles totales

Los compuestos fenólicos fueron determinados por el método de *Folin-Ciocalteu*. Se utilizó ácido gálico como referencia para la curva de calibración y los resultados se expresaron como mg de ácido gálico/g de EEP (González, 1997; Kuropatnicki et al., 2013).

Contenido de flavonoides

El contenido de flavonoides se realizó utilizando $AlCl_3$ para formar un complejo colorido. Se utilizó quercetina como referencia para construir la curva de calibración y los resultados se expresaron como mg de quercetina/g de EEP (González, 1997; Kuropatnicki, 2013).

Propiedades antioxidantes

La capacidad para capturar radicales libres de los extractos fue determinada utilizando como referencia la disolución de 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH). Se expresó como la capacidad antioxidante (CA_{50}) en µg/mL, lo que corresponde a la cantidad de radical DPPH neutralizado por el extracto a una determinada concentración (Kuropatnicki et al., 2013)

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)

Se realizó esta técnica en un cromatógrafo de gases (Modelo 6850) acoplado a un espectro de masas (Modelo 5975C) marca *Agilent Technologies*. Se utilizó una columna HP-5MS de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y grosor de película de 0.25 mm (Gutiérrez, 2011).

Actividad antimicrobiana

Los microorganismos evaluados fueron: la bacteria Gram negativa (*Escherichia coli* ATCC 8739), la bacteria Gram positiva (*Staphylococcus aureus* ATCC B-1005), el hongo levaduriforme (*Candida albicans* ATCC 14065) y el hongo filamentoso (*Aspergillus flavus* cepa clínica).

Se utilizó el método de difusión en agar en disco de *Kirby-Bauer* (para *A. flavus* se utilizó el método de inhibición de crecimiento radial). Se impregnaron discos de papel Whatman de 6 mm previamente esterilizados, con 6 mg

de EEP, como control negativo se utilizó etanol al 70% y como controles positivos, se utilizaron antifúngicos y antibióticos comerciales (Londoño et al., 2010; CLSI, 2008).

Resultados y discusión

Especificaciones físicas

El color constituye una de las características organolépticas más importantes para clasificar a los propóleos de diversos orígenes (Lozina et al., 2010). Ambos propóleos en greña tuvieron color marrón verdoso con tintes amarillos y los EEP presentaron color marrón (figuras 1 y 2).

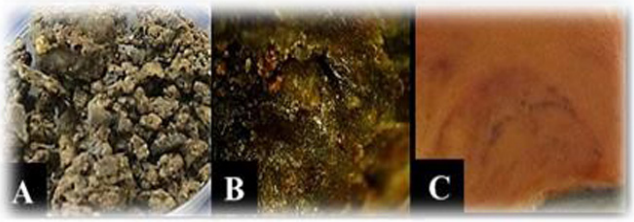


Figura 1. Propóleo del Estado de México. **A.** Vista macroscópica, **B.** Vista con microscopio estereoscópico (0.8 X), **C.** Extracto etanólico.

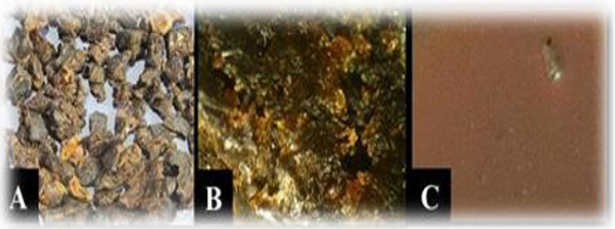


Figura 2. Propóleo del Estado de Guanajuato. **A.** Vista macroscópica, **B.** Vista con microscopio estereoscópico (0.8 X), **C.** Extracto etanólico.

Composición química

En los últimos años diversas investigaciones han destacado al propóleo como un antioxidante de origen natural, para la prevención y tratamiento de diversas enfermedades de origen oxidativo (Farré et al., 2004).

La cuantificación de fenoles y flavonoides mostró que el EEP del Estado de México presentó mayor cantidad de dichos compuestos y los resultados cromatográficos (Tabla 1) indican la presencia de quercetina en su composición, lo que se corrobora con una mejor capacidad antioxidante como lo reporta Quiñones et al., 2012. Este flavonoide posee mayor actividad neutralizadora de radicales libres por el grupo fenólico que posee al actuar directamente capturando electrones desapareados, neutralizando especies reactivas de oxígeno (ERO) y puede quelatar iones metálicos de transición como el hierro o el cobre (Vargas et al., 2014).

El EEP de Guanajuato no contiene en su composición algún flavonoide, lo que indica que su propiedad antioxidante es baja, ya que solo se identificó un componente de aceite esencial.

EEP	Fenoles (mg AG/g EEP)	Flavonoides (µg Q/g EEP)	CA $_{50}$ (µg/mL)	Compuestos propuestos (CG-EM)
Edo. de México	281 ± 0.0008	0.0043 ± 0.341	1.74	Pinocembrina, Kaemferol Crisina y Quercetina
Gto.	29.1 ± 0.0001	0.0025 ± 0.073	2.93	(*E*)-α-Damascona (Aceite esencial)

Tabla 1. Contenido de fenoles y flavonoides y propiedad antioxidante de los propóleos estudiados.

Actividad antimicrobiana

Nuestros resultados confirman lo reportado por Sagdic et al., 2007, ya que en las concentraciones de propóleos evaluadas no se presentó efecto alguno sobre la bacteria Gram negativa, *E. coli.* Mientras que en la bacteria Gram positiva, *S. aureus* se encontró la más alta efectividad (figura 3). Esta actividad fue correlacionada con la presencia de crisina y pinocembrina. Mirzoeva et al., 1997, demostraron que la quercetina y naringenina incrementan la permeabilidad y disipan el potencial de la membrana bacteriana (fuerza motriz de protones), disminuyendo la resistencia bacteriana a los antibióticos, asi como la inhibición de la motilidad bacteriana, factor importante en la virulencia.

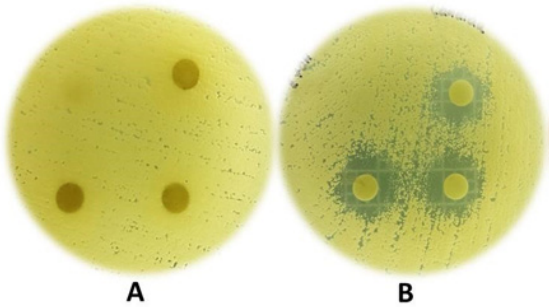


Figura 3. Método de difusión en agar en disco de *Kirby-Bauer*. **A.** EEP de Guanajuato frente a *E. coli* sin efecto bactericida ni bacteriostático. **B.** Halo de inhibición con 6 mg del EEP del Edo. de México frente a *S. aureus* demostrando efecto bactericida.

Actividad antifúngica

Ninguno de las muestras presentó actividad frente a *C. albicans* (responsable de candidiadis vaginal y oral) ni a *A. flavus* (hongo que produce micotoxinas en granos de semillas al estar almacenados en ambientes húmedos).

Conclusiones

Los principales factores que determinan la presencia o ausencia de fenoles y flavonoides en el propóleo son la flora del área donde es recolectado, el tipo de abeja, factores ambientales y la época de recolección,

La capacidad antioxidante y antimicrobiana de los extractos de propóleos se atribuye a la presencia de un alto contenido de compuestos fenólicos, principalmente flavonoides y ácidos fenólicos, y a la posible interacción individual o sinérgica de cada una de las estructuras que los conforman. Estos metabolitos son considerados indicadores de calidad por los entes reguladores de la producción de propóleos en países, como Brasil, Argentina, entre otros.

Es importante que en México se fomente la producción de propóleos mediante sistemas de producción que permitan una recolección y procesamiento de manera estandarizada, para garantizar que su composición química no se altere en perjuicio de sus propiedades y sea un beneficio económico para el sector apícola.

A escala mundial, la venta anual de propóleos alcanza unos seis mil millones de dólares. Los principales exportadores de esta resina son los países latinoamericanos, pero México no forma parte de este bloque (aunque sus productos son de calidad y superan los parámetros internacionales) debido a la falta información, capacitación y producción nacional.

El costo promedio de un kilogramo de propóleos en nuestro territorio es de 750 pesos, mientras que su precio internacional es de 100 dólares, por lo que un apicultor por cada kilogramo obtendría un beneficio de hasta cinco mil pesos, en promedio, lo que representaría una ganancia de poco más de 4 mil pesos.

Agradecimientos

A los proyectos PAPIIT IT200915, PIAPI1632, PIAPI1618 y beca CONACYT por el apoyo recibido.

Referencias

Bankova, V. (2005). Chemical diversity of propolis and the problem of standardization. *Journal of Ethnopharmacology*, 100:114–117.

CLSI (*Clinical and Laboratory Standards Institute*) (2008). Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Filamentous Fungi. Approved Standard-Second Edition. *CLSI Document M38-A.,* 28 (16): 5-15.

Farré, R., Frasquet, I., Sánchez, A. (2004). El propolis y la salud. *Ars Pharmaceutica*. 45(1): 23-43.

González G. A. (1997). Propóleos: un camino hacia la salud. 1ª Ed. Pablo de la Torriente, 94-117.

Gutiérrez E. (2011). Actividad antibacteriana y perfil químicos de propóleos mexicanos sobre cepas de *Pasteurella multocida* aisladas de conejos. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Kuropatnicki, A., Szliszka E., Wojciech, K. (2013). Historical Aspects of Propolis Research in Modern Times. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2013: 1 - 11.

Londoño O. A.; Ávila A. J.; Canales M. M., Hernández D, C.; Serrano, R.; Flores O, C.; Durán D, A.; Penieres C, J.; García T. C. & Cruz S. T. (2010). Antibacterial comparative study extracts of Mexican propolis and of three plants which use *Apis mellifera* for its production. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9: 1250 - 1254.

Lozina, L.; Peichoto, M.; Acosta, O., Granero, G. (2010). Estandarización y Caracterización organoléptica y Físico-Química de 15 Propóleos Argentinos. *Latin American Journal of Pharmacy,* 29, 102 – 110.

Matsuka, M. (2000). Criteria of propolis in Japan. Japan Propolis Conference. Tokio: *Japan Health Food and Nutrition Food Association*, 4.

Mirzoeva, O.K., Grishanin, R.N. y Calder, P.C. (1997). Antimicrobial action of propolis and some of its components: the effects on growth, membrane potential and motility of bacteria. *Microbiology Research*., 152: 239–46.

Quiñones, M. (2012). Los polifenoles, compuestos de origen natural con efectos saludables sobre el sistema cardiovascular. *Nutrición Hospitalaria*, 27(1): 76 - 89.

Rodríguez B. (2015). Perfil químico de propóleos mexicanos para su aplicación en Medicina Veterinaria. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Sagdic, O., Silici, S., Yetim, H. (2007). Fate of *Escherichia coli* and *E. coli* O157:H7 in apple juice treated with propolis extract. *Annals of Microbiology*, 57(3): 345-348.

Sforcin, J. Bankova, V. (2011). Propolis: Is there a potential for the development of new drugs? *Journal of Ethnopharmacology*, 133: 253 - 260.

Soto V. M. (2015). Metabolitos secundarios, cuantificación de fenoles y flavonoides totales de extractos etanólicos de propóleos de tres localidades del Perú. *In Crescendo. Institucional*; 6(2): 22-32.

Trusheva, B., Trunkova, D., Bankova, V. (2007). Different extraction methods of biologically active components from propolis: a preliminary study. *Chemistry Central Journal*, 1:13.

Vargas-S. R., Torrescano U. G., Mendoza W. A., Vallejo G., Acedo F. E., Sánchez E. J., Peñalba G. M., Sánchez E. A. (2014). Mecanismos involucrados en la actividad antioxidante y antibacteriana del propóleos. *Biotecnia,* XVI (1): 32-37.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química de Alimentos

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QV692

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Determinación del índice de saponificación de cremas de leche comerciales mediante un micrométodo

Rodríguez Arzave Juan Antonio, Hernández Torres Mario Alberto, Estrada Garza Edgar Allan, Santoyo Stephano Martha Alicia

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Química, Av. Pedro de Alba s/n, Ciudad Universitaria, CP 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*Autor para correspondencia: jarzave@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
25/julio/2017

Palabras clave
Índice de saponificación, cremas, micrométodo

Keywords
Milk cream, micromethod, saponification value

RESUMEN

La crema de leche es una emulsión de grasa en agua. Las características y calidad de las cremas lácteas están vinculadas estrechamente al contenido de grasa. Siendo la crema un alimento rico en grasa, los criterios de calidad exigidos por la legislación mexicana para su comercialización, no consideran parámetros químicos como el pH y otras medidas de identidad propios de los lípidos como el Índice saponificación, entre otros. Esta investigación evaluó el Índice de saponificación de cremas de leche regulares y light empleando un micrométodo, basado en la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981 con la finalidad de conocer el peso molecular promedio de los triglicéridos y ácidos grasos libres que poseen estos productos. Las muestras analizadas exhibieron valores entre 66.88 y 111. 99; éstos índices de saponificación señalan que las cremas lácteas contienen una gran proporción de acilglicéridos constituidos por ácidos grasos de cadena larga.

ABSTRACT

Milk cream is a fat-in-water emulsion. Characteristics and quality of the regular and vegetable creams, are closely linked to the fat content. As the cream is a high-fat food, the quality criteria required by Mexican legislation for its marketing not considered chemical parameters such as pH and other measures of identity specific to fatty materials such as the saponification value, among others. This research assessed the saponification value of regular, light and vegetable creams using a small-scale method, based on Mexican Standard NMX-F-174-S-1981, with the purpose of knowing the average molecular weight of acylglycerides and free fatty acids that possess these products. The analyzed samples showed saponification values between 66. 88 y 111.99; these levels of Saponification value indicate that, milk creams contain a large proportion of acylglycerides composed by long chain fatty acids.

Introducción

La crema es un derivado lácteo que se obtiene por concentración natural o inducida del contenido graso y aparece como una capa flotante en la superficie de la leche recién ordeñada (Falder-Rivero, 2003). Este producto posee tonalidad blanca o amarillenta y una textura agradable, características que, aunadas a la riqueza de su sabor, lo convierten en un ingrediente esencial tanto en repostería como en la preparación de una gran variedad de platillos. Por ello, en el mercado se distribuyen cremas en diferentes presentaciones con variados contenidos grasos y distintas texturas, comercializándose como productos en presentación líquida, más o menos viscosa, e incluso con aire inyectado (Díaz-Yubero, 2013). En la cocina mexicana, debido a su versatilidad, la crema se utiliza en la preparación de platillos dulces, salados, fríos o calientes (Revista del consumidor, 2011).

La legislación mexicana vigente establece que la crema debe cumplir ciertos criterios de calidad como son: un porcentaje mínimo de grasa butírica entre 25.0 y 29.9%, un 1.8% de proteína (NOM-193-SCFI-2014), así como tener una acidez titulable no menor a 0.5% expresada como ácido láctico (NOM-243-SSA1-2010). Sin embargo, no considera parámetros químicos propios de los materiales grasos como: el índice saponificación y el índice de yodo, entre otros.

El índice de saponificación (IS) es expresado como el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) requeridos para saponificar los ácidos grasos libres y esterificados, presentes en un gramo de grasa y ofrece una medida del peso molecular promedio de los acilglicéridos que constituye la grasa (Chatterjea y Shinde, 2012; Nielsen, 2003). Las grasas que contienen ácidos grasos de cadena corta consumen más KOH en su saponificación mostrando valores de IS más grandes y las que poseen ácidos grasos de cadena larga consumen menos álcali exhibiendo números pequeños de IS. (Chatterjea y Shinde, 2012).

Tomando en consideración que, en la reacción de saponificación, un mol de triglicérido reacciona con tres moles de KOH, cada mol de grasa consumirá 168,000mg de KOH, por lo tanto, el IS de una grasa= 168,000/Peso Molecular de la grasa. Es decir, el IS de una grasa es inversamente proporcional a su peso molecular (Bahl, 2004). Al dividir por tres el peso molecular promedio de una grasa se obtiene el peso molecular promedio de los ácidos grasos que contiene (Nielsen, 2003).

En ese tenor, en esta investigación se propuso determinar el IS de cremas de leche que se comercializan en la zona metropolitana de Monterrey, y con esta información conocer el peso molecular promedio de los triglicéridos y el de sus ácidos grasos constituyentes. Para cumplir con este propósito se utilizó un micrométodo basado en la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981 (Saucedo Jasso, 2013).

Metodología

Muestra de trabajo

La muestra de estudio estuvo integrada por quince cremas de leche comerciales, once regulares y cuatro light, las cuales se recolectaron mediante un muestreo aleatorio en tiendas comerciales ubicadas en la zona metropolitana de Monterrey, N. L. Las cremas regulares que se adquirieron fueron: Abuelita, HEB premium y Hill Country en tazón de plástico de 450 g; Alpura selecta, Lala, Lala deslactosada, Primavera Chihuahua, Santa Clara y Yoplait en envase plástico de 450 mL; crema Alpura Premium en tazón plástico de 900 mL y crema Norteñita en frasco de vidrio de 450 mL. Las cremas light se consiguieron en recipientes de plástico con contenido de 450 mL para las marcas Lala y Alpura; Lyncott y Hill Country se adquirieron en tazón plástico de 500 y 450 gramos, respectivamente.

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 crema de leche, con precisión de 0.0001 gramo usando una balanza analítica Velab VE-204. Con una pipeta marca Trasferpette® S, se adicionaron cinco mililitros de solución etanólica de KOH 0.71N. El matraz se acopló a un condensador Provitec PVT-MEC-0015 para reflujo 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 con una solución valorada de ácido clorhídrico (HCl) 0.5 N dispuesta en una microbureta para titulometría (Baeza, 2003; figura 1). El punto final de la valoración se detectó cuando el color de la solución viró del rosa al color inicial de la crema de leche 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 etanólica de KOH 0.71 N al procedimiento descrito, realizando cuatro repeticiones. Con los datos de ambas titulaciones se calculó el IS, 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

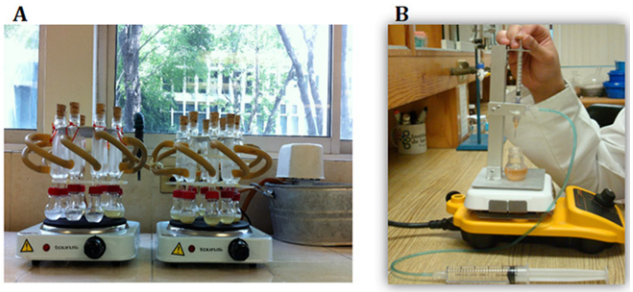


Figura 1. A. Sistema múltiple de reflujo a microescala**, B.** Microbureta para titulometría**.**

Resultados y discusión

El método a microescala empleado en esta investigación, ha sido adaptado y validado en nuestro laboratorio a partir de la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981, para la determinación del IS en aceites comestibles. Sin embargo, los resultados obtenidos con la aplicación de esta técnica, indican que el procedimiento mostró ser efectivo también para la determinación del IS de cremas de leche comerciales analizadas.

El análisis estadístico de los datos obtenidos se presenta en la Tabla 1, en ella se observa que los Índices de saponificación variaron entre 66.88 mg de KOH/g para la crema Hill Country light hasta 111.99 mg/KOH/g para la crema Santa Clara regular; las desviaciones estándar para todos los registros fueron inferiores a 7.40. Por otra parte, los coeficientes de variación mostraron un valor máximo de 8.98, lo que indica una aceptable reproducibilidad del micrométodo utilizado para la determinación analítica.

Tabla 1. Análisis estadístico de los registros obtenidos durante la determinación del IS de diferentes cremas de leche comerciales.

Cremas de leche	n*	Índice de saponificación ± DS mg KOH/g
Regulares		
Abuelita	12	100.25 ± 2.80^{g}
Alpura Premium	11	$95.88 \pm 1.76^{f,g}$
Alpura Selecta	11	$95.50 \pm 3.18^{e,f,g}$
HEB Premium ácida	11	$92.63 \pm 6.36^{e,f}$
Hill Country ácida	11	81.15 ± 2.05^{d}
Lala	11	110.71 ± 4.54^{h}
Lala Deslactosada	12	81.62 ± 3.02^{d}
Norteñita	12	$92.11 \pm 3.08^{e,f}$
Primavera Chihuahua	12	82.46 ± 7.40^{d}
Santa Clara	11	111.99 ± 3.08^{h}
Yoplait	11	89.98 ± 2.93^{e}
Light		
Alpura	12	$78.98 \pm 2.65^{c,d}$
Lala	11	$74.05 \pm 3.30^{b,c}$
Lyncott	10	72.56 ± 3.83^{b}
Hill Country	11	66.88 ± 3.43^{a}

IS promedio en la misma columna, seguido por la misma letra, no son significativamente diferentes (F= 132.226, P<0.01); n*, = número de repeticiones.

El análisis de varianza unifactorial (ANOVA) aplicado a estos datos señaló una alta diferencia significativa (F=132.226, p<0.01) entre los IS exhibidos por las cremas de leche. La prueba de Tukey reveló la existencia de ocho grupos, siendo la crema Hill Country light estadísticamente diferente a todas (ver tabla 1).

En una investigación realizada en Venezuela con cinco cremas de leche comerciales se encontró que, los IS exhibidos por tales productos lácteos fluctuaron entre 102.72 y 114.70 mg KOH/g (Pacheco-de Delahaye *et al*, 2008). Los IS determinados en nuestro estudio para las cremas regulares Abuelita, Lala y Santa clara se ubicaron dentro del rango reportado en la literatura.

Por otra parte, los datos registrados señalan que los triglicéridos presentes en las cremas de leche analizadas, poseen pesos moleculares promedio que oscilan entre

1,517 a 2,511 g/mol, mientras que los ácidos grasos constituyentes presentan pesos moleculares promedio entre 506 a 833 g/mol, es decir, son moléculas de cadena larga con un alto peso molecular.

Conclusiones

El micrométodo adaptado permitió evaluar el índice de saponificación de las quince cremas de leche comerciales con una aceptable reproducibilidad. Los IS fluctuaron en un rango comprendido entre 66.88 a 111.99 mg de KOH/g de producto lo que refleja que las cremas contienen gran proporción de ácidos grasos de cadena larga.

Consideramos pertinente que la legislación mexicana dirija su atención a esta alternativa analítica, para su inclusión en la normativa de cremas de leche, dado que ha demostrado ser precisa, rápida, económica y amigable con el ambiente.

Referencias

Baeza, (2003). Microbureta a microescala total para titulometría. Revista Chilena de Educación Científica, (1):2, pp. 4-7.

Bahl,(2004). Organic Chemistry for Competitive Examination. First Edition. S. Chand & Company LTD, pp. 382-383.

Chaterjea M.N. and Shinde R. (2012). Textbook of Medical Biochemistry. Eighth Edition. Jaypee Brothers Medical Publishers, pp. 54-55.

Díaz-Yubero, I. (2013): Leche y productos Lácteos. *Distribución y Consumo*, (126), 58-66.

Fálder-Rivero, A. (2003): Leche y productos Lácteos. *Distribución y Consumo*, (67), 117-133.

Nielsen, S. S. (2003). *Análisis de los alimentos*. Zaragoza,España: Acribia.

NMX-F-174-S-1981. Alimentos para humanos. Determinación del Índice de Saponificación en Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Foods for Humans. Determination of the Saponification Index in Oils and Vegetal or Animal Fats. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

NOM-243-SSA1-2010, Productos y Servicios. Leche, fórmula láctea, producto lácteo combinado y derivado de lácteos. Disposiciones y Especificaciones Sanitarias. Métodos de prueba.

NOM-193-SCFI-2014, Crema-Denominaciones, especificaciones, información comercial y métodos de prueba.

Pacheco-de Delahaye, E., Rojas, A., y Salinas, N. (2008). Caracterización fisicoquímica de cremas de leche. *Revista de la Facultad de Agronomía,* 25(2): 303-317.

Revista del Consumidor. (2011). Estudio de Calidad de Cremas. Procuraduría Federal del Consumidor. Secretaría de Economía, México.

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.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Evaluación de pH, acidez total e índice de peróxidos de cremas lácteas y vegetales

Rodríguez Arzave Juan Antonio*, Miranda Velásquez Lylia Graciela, Méndez Hernández Andrés Abisaí, Santoyo Stephano Martha Alicia

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Química, Av. Pedro de Alba s/n, Ciudad Universitaria, CP 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*Autor para correspondencia: jarzave@hotmail.com

Recibido:
18/junio/2017

Aceptado:
25/julio/2017

Palabras clave
Cremas, acidez, índice de peróxidos

Keywords
Creams, acidity, peroxide value

RESUMEN

La crema es la sustancia grasa que flota en la superficie de la leche recién ordeñada cuando se deja reposar en estado natural entre 1 y 2 días. En esta investigación se analizaron cremas de leche comerciales regulares y reducidas en grasa, así como de cremas vegetales con la finalidad de conocer sus parámetros químicos como pH, acidez titulable e índice de peróxidos al momento de su apertura. El pH promedio exhibido por las cremas se ubicó entre 4.37 a 6.52. Siete de las cremas estudiadas mostraron un índice de acidez menor al establecido en la norma. Sólo en dos de las cremas se detectaron peróxidos con índice de 0.75 y 2.21 miliequivalentes de O_2/kg de crema. Los resultados encontrados reflejan que, en general, las cremas comerciales cumplen con lo especificado en la normatividad vigente respecto a la acidez titulable, observando que en dos de ellas se ha iniciado el proceso de oxidación de las grasas conocido como rancidez.

ABSTRACT

The cream is the fat substance that floats on the surface of freshly milked raw milk when allowed to stand in the natural state between 1 and 2 days. In this research, we analyzed regular and reduced fat commercial milk cream as well as vegetable cream, in order to know their chemical parameters such as pH, titratable acidity and peroxide value at the time of purchase. The pH exhibited by the creams ranging from 4.37 to 6.52. Seven of the creams studied showed a titratable acidity lower than that established in the standard. Only in two of the creams were detected peroxides with a value of 0.75 and 2.21 milliequivalents of O_2 / kg of cream. Results found for the analyzed variables reflect that, in general, commercial creams comply with specified in the current regulations regarding titratable acidity, noting that in two of them the process of oxidation of fats known as rancidity has started.

Introducción

Debido al aporte de lípidos, proteínas, carbohidratos y elementos minerales, la leche es considerada como un alimento natural casi completo (Enb et al., 2009; Gasmalla et al., 2013), tanto la leche como sus productos derivados son los principales constituyentes de la dieta diaria para grupos vulnerables como infantes, escolares y personas de la tercera edad; por su alto valor nutritivo se le ha definido como el "alimento natural casi perfecto" (Gemechu et al., 2015; Kajal et al., 2012).

En los diferentes países del mundo la leche es empleada como base para la fabricación de una gran variedad de productos lácteos (Uddin et al., 2013) como son las leches fermentadas, leches concentradas, leche en polvo, productos desecados por calor, productos ácidos coagulados por calor y otros productos derivados ricos en grasa como la mantequilla, helados, cajeta, chongos zamoranos y la crema (Badui-Dergal, 2012; Mehta, 2015). La crema y la mantequilla están constituidas principalmente por grasa y otros componentes menores como agua, minerales, vitaminas y enzimas; la materia grasa incluye ácidos grasos saturados e insaturados, triglicéridos y colesterol (Kwak et al., 2013); por lo cual, su consumo debe ser moderado ya que las altas ingestas de ácidos grasos saturados se asocian directamente con un aumento en los niveles de colesterol plasmático y mortalidad por enfermedades cardiovasculares (Torrejón y Uauy, 2011).

En el año 2014, durante la celebración del Día Mundial de la Leche, se informó que México ocupó el vigésimo lugar a nivel mundial y el segundo de América Latina en consumo de productos lácteos líquidos con una ingesta de 53.9 litros por persona durante el año 2013. Sin embargo, el consumo total de lácteos en sus diferentes presentaciones ascendió sólo a 134 litros per cápita al año, valor por debajo de los 170 litros por persona recomendado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (Redacción Énfasis Packaging, 2014).

La crema láctea es la sustancia grasa que se recupera de la superficie de la leche recién ordeñada cuando se deja en reposo y en estado natural (Hart y Fisher, 1991). Por su consistencia espesa, coloración blanca o amarillenta y sabor delicioso, suele ser un ingrediente muy apreciado en la gastronomía nacional e internacional; sin embargo, es un alimento con muchas calorías lo que la hace inadecuada para personas que cuidan su dieta.

Las características y calidad de la crema de leche están vinculadas estrechamente al contenido de grasa (Fox y Cameron, 2007; Milke García, 2011). De acuerdo a la legislación mexicana, la crema debe cumplir con un porcentaje mínimo de grasa butírica entre 25.0 y 29.9%, un 1.8% de proteína (NOM-193-SCFI-2014), así como tener una acidez titulable no menor a 0.5% expresada como ácido láctico (NOM-243-SSA1-2010).

En el comercio también se ofertan las cremas vegetales en cuya elaboración se utilizan grasas o aceites vegetales que se emulsifican con leche o sus sólidos, mostrando propiedades análogas a las cremas lácteas tradicionales (Badui-Dergal, 2012; López-Pérez, 2012; Revista del consumidor, 2014).

En la actualidad los consumidores demandan leche y productos lácteos seguros y de alta calidad, por lo que los productores de lácteos, se han visto obligados a tomar las medidas necesarias para poner en el mercado productos que cumplan con dichas demandas (Gemechu, et al., 2015). No obstante, algunos productos como las cremas durante la vida en anaquel pueden sufrir alteraciones en sus propiedades debido a diversos factores, entre ellos, el manejo inadecuado o control inapropiado de la temperatura de almacenamiento lo que ocasiona un deterioro en la calidad. Por ello, esta investigación fue emprendida con la finalidad de evaluar ciertos parámetros químicos como son el pH, acidez titulable e índice de peróxidos, exhibidos por cremas de leche que se comercializan en el área metropolitana de Monterrey y con esta información conocer el estado de calidad de dichos productos al momento de su apertura.

Metodología

Muestra de trabajo

La muestra de trabajo estuvo formada por un total de 20 cremas: 16 cremas de leche (13 regulares y tres light) y 4 cremas vegetales, las cuales fueron adquiridas mediante un muestreo aleatorio en tiendas comerciales ubicadas en el área metropolitana de Monterrey, N. L. Las cremas lácteas regulares adquiridas fueron: Abuelita, HEB premium y Hill Country Fare en tazón de plástico de 450 g mientras que para las cremas Lyncott premium y premium ácida el envase fue de 500 g; Alpura selecta, Lala, Lala deslactosada, Primavera Chihuahua, Santa Clara y Yoplait se adquirieron en envase plástico de 450mL; crema Alpura Premium en tazón plástico de 900mL y crema Norteñita en frasco de vidrio de 450 mL. Las cremas de leche bajas en grasa se consiguieron en recipientes de plástico con contenido de 450 mL para las marcas Lala y Alpura; Hill Country Fare se adquirió en tazón 450 gramos. Las cremas vegetales Camelia, Lupita y Sello dorado se consiguieron en bolsas plásticas de 1

kilogramo, mientras que, la crema Temazcal se obtuvo en presentación de bolsa plástica con un contenido de 850 gramos. Todas las muestras analizadas se mantuvieron bajo refrigeración a 4°C hasta su evaluación química.

Determinación potenciométrica del pH

El pH de las cremas se determinó conforme lo señala la norma mexicana NMX-F-317-S-1978, para ello en un vaso de precipitados de 250 mL se pesaron 100 gramos de la muestra con precisión de 0.01 gramos, usando una balanza granataria, digital traveler Ohaus modelo TA302. Luego, se añadieron 20 mL de agua destilada hervida y fría, la mezcla se homogenizó mediante agitación con una varilla de vidrio y se distribuyó en 6 vasos redondos de plástico desechables No. 0. El pH se determinó mediante el empleo de un medidor de pH de mesa, digital marca Science Med, modelo SM-3BW, Finlandia, equipado con un electrodo de vidrio combinado; el cual fue calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4.0 y 7.0, mostrando una eficiencia electromotriz de 0.97. Se registró el pH promedio de las seis repeticiones.

Método para la Determinación de la Acidez Titulable

La acidez titulable (AT) de las cremas se determinó conforme al método establecido en la norma mexicana NOM-243-SSA1-2010, Apéndice Normativo B, numeral B.21. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesaron 18 gramos de la muestra con precisión de 0.0001 gramos, usando una balanza analítica Velab VE-204. Enseguida, se añadieron 50 mL de agua destilada hervida y fría usando una probeta graduada Pyrex® de 100 mL, la mezcla se agitó manualmente hasta disponer de una suspensión homogénea. En ese momento se adicionó 1 mL de solución indicadora de fenolftaleína al 1 % p/v en etanol, utilizando una pipeta serológica Pyrex con capacidad de 1 mL. Se depositó en el interior del matraz una barra magnética de 39 x 7 mm y el frasco se colocó sobre una base magnética Thermo Scientific/Cimarec[â], la agitación se encendió manteniéndose a una velocidad moderada. Enseguida, la mezcla homogénea se valoró frente a una solución estandarizada de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N dispuesta en una bureta Kimax® de 25 mL con llave de teflón; en la proximidad del punto de equivalencia el matraz se agitó manualmente, en forma vigorosa y el punto final de la titulación se estableció cuando se observó el vire al color rosa tenue dado por la fenolftaleína y éste se mantuvo durante un minuto. Para cada muestra se realizaron 7 repeticiones.

La AT expresada cómo % de ácido láctico se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$Acidez\ titulable\ (\%\ Ácido\ lactico) = \frac{(V)(N)(9)}{M}$$

Donde:

V: mililitros de la solución de NaOH 0.1N, gastados en la titulación de la muestra
N: Normalidad de la solución de NaOH utilizada en la titulación de la muestra
9: factor
M: masa de la muestra en gramos

Método para la Determinación del Índice de Peróxidos

El índice de peróxidos (IP) de las cremas se determinó de acuerdo al procedimiento señalado en la norma mexicana NMX-F-154-1987. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesaron cinco gramos de la muestra con precisión de 0.01 gramos, usando una balanza granataria, digital traveler Ohaus modelo TA302. Luego, se adicionaron 30 mL de una solución de ácido acético-cloroformo en proporción 3:2 y se agitó manualmente hasta la disolución completa de la muestra. Con una pipeta Transferpette® S marca Brand se adicionaron 500 mL de solución saturada de yoduro de potasio (KI). La solución se mantuvo en reposo durante un minuto, agitando vigorosamente por lo menos tres veces durante el minuto. Al término de dicho lapso, se agregaron 30 mL de agua hervida y fría usando una probeta graduada Pyrex® de 100 mL y 1 mL de solución indicadora de almidón al 1% p/v utilizando una pipeta serológica Pyrex con capacidad de 2 mL. El matraz se agitó vigorosamente y luego se depositó en su interior una barra magnética de 39 x 7 mm, el frasco se colocó sobre una base magnética Thermo Scientific/Cimarec[â], la agitación se encendió manteniéndose a una velocidad moderada. Enseguida, la mezcla homogénea se valoró frente a una solución estandarizada de tiosulfito de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0.01 N dispuesta en una bureta Kimax® de 25 mL con llave de teflón, en la proximidad del punto de equivalencia el matraz se agitó manualmente, en forma vigorosa y el punto final de la titulación se estableció cuando se observó el vire del color azul al blanco y éste se mantuvo durante un minuto. Se corrió un blanco sometiendo 30 mL de la solución ácido acético-cloroformo en proporción 3:2 al procedimiento descrito. Para cada muestra se realizaron 7 ensayos.

El IP expresado como los miliequivalentes de peróxido contenidos en un kilogramo de muestra se calculó mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$Índice\ de\ peróxidos = \frac{(A - A_1)(N)(1000)}{M}$$

Donde:

A: mililitros de la solución de tiosulfato de sodio gastados en la titulación de la muestra
A_1: mililitros de la solución de tiosulfato de sodio gastados en la titulación del blanco
N: normalidad de la solución de tiosulfato de sodio
M: masa de la muestra en gramos

Resultados y discusión

En la familia mexicana, la leche y sus derivados son consumidos habitualmente como una fuente de proteínas debido a su disponibilidad y precio accesible. La crema láctea por su riqueza en materia grasa suele ser afectada por el envejecimiento propio y las condiciones inadecuadas de anaquel, que conducen a la lipólisis, proceso que deteriora el alimento causándole rancidez.

En esta investigación se determinaron algunos parámetros analíticos de cremas lácteas y vegetales, distribuidas en el mercado regiomontano, como son su pH, acidez titulable e índice de peróxidos; con la finalidad de conocer las condiciones del alimento al adquirirlo en el comercio.

El análisis estadístico de los registros obtenidos se presenta en la Tabla 1; en ella, se observa que el pH varió entre 4.37 para la crema Lala light hasta 6.52 para la crema regular Primavera Chihuahua. Investigadores venezolanos en un estudio realizado con cremas de cinco marcas comerciales diferentes, comunicaron que el pH detectado en los productos fluctuó entre 5.10 y 5.70 (Pacheco et al., 2008); un estudio realizado en Francia encontró que las cremas lácteas analizadas exhibieron un pH promedio de 6.78 (Gassi et al., 2008); por otra parte, en una investigación llevada a cabo en Egipto se informó que la crema de leche de vaca mostró un pH de 6.70 y la crema obtenida de leche de búfala exhibió un pH de 6.50 (Enb, et al., 2009). En México, el pH no es un parámetro de calidad requerido por la normativa vigente para este producto. El análisis de varianza (ANOVA) aplicado a los datos reveló diferencia significativa ($F=1051.848$, $p<0.01$) entre los pH exhibidos por las cremas. La prueba de Tukey permitió apreciar 7 grupos diferentes.

Respecto a la determinación de AT expresada como % p/p de ácido láctico, se encontró que las cremas analizadas mostraron valores que fluctuaron entre 0.18% y 0.94%. Conforme a lo establecido en la normatividad mexicana, la acidez para estos productos lácteos no debe ser menor a 0,5%; consecuentemente en nuestro estudio, las cremas de leche Lala, Lyncott, Norteñita, Primavera Chihuahua regulares y las cremas vegetales: Camelia, Sello dorado y Temazcal presentan valores menores a dicho límite, sin embargo, estos productos en su etiqueta no se ostentan como cremas acidificadas. El análisis ANOVA aplicado a estos datos indicó diferencia significativa ($F=7720.228$, $p<0.01$) respecto la AT exhibida por las cremas. La prueba de Tukey reveló la existencia de 14 grupos, de los cuales siete están conformados de manera individual por las cremas, Camelia, Lala regular, Lala deslactosada, Lala light, Lyncott ácida, Santa Clara y Sello dorado, es decir, son estadísticamente diferentes al resto (tabla 1).

Tabla 1. Análisis estadístico de los parámetros químicos evaluados a cremas lacteas y vegetales.

CREMA	pH ± DS	Acidez titulable ± DS (% de Ácido láctico)	Índice de peróxidos ± DS (meq de peróxido/kg)
Abuelita	4.26 ± 0.01^{a}	0.72 ± 0.006^{k}	ND
Alpura premium	$4.41 \pm 0.03^{b,c}$	0.61 ± 0.03^{g}	ND
Alpura selecta	$4.47 \pm 0.01^{b,c,d}$	0.63 ± 0.005^{h}	ND
HEB premium ácida	$4.39 \pm 0.004^{a,b,c}$	0.70 ± 0.004^{j}	ND
Hill Country ácida	$4.41 \pm 0.02^{b,c}$	0.67 ± 0.005^{i}	ND
Lala	6.64 ± 0.05^{g}	0.113 ± 0.003^{a}	ND
Lala deslactosada	4.39 ± 0.09^{a}	0.74 ± 0.005^{l}	ND
Lyncott	6.35 ± 0.16^{f}	0.23 ± 0.005^{e}	ND
Lyncott ácida	$4.40 \pm 0.008^{b,c}$	0.94 ± 0.005^{n}	ND
Norteñita	6.34 ± 0.05^{f}	0.187 ± 0.005^{b}	2.21 ± 0.34
Primavera Chihuahua	6.52 ± 0.11^{g}	0.18 ± 0.004^{b}	ND
Santa Clara	$4.50 \pm 0.03^{c,d}$	0.58 ± 0.002^{f}	ND
Yoplait	4.55 ± 0.12^{d}	$0.62 \pm 0.003^{g,h}$	ND
Alpura light	4.73 ± 0.06^{e}	0.70 ± 0.005^{j}	ND
Lala light	$4.37 \pm 0.01^{a,b}$	0.85 ± 0.005^{m}	ND
Hill Country light	$4.49 \pm 0.03^{b,c,d}$	0.72 ± 0.004^{k}	ND
Camelia	$4.44 \pm 0.06^{b,c,d}$	0.27 ± 0.001^{d}	ND
Lupita	$4.44 \pm 0.03^{b,c,d}$	0.67 ± 0.006^{i}	0.74 ± 0.10
Sello dorado	4.74 ± 0.03^{e}	0.24 ± 0.003^{c}	ND
Temazcal	4.57 ± 0.04^{d}	0.31 ± 0.003^{a}	ND

AT e IP promedio en la misma columna, seguido por la misma letra, no son significativamente diferentes ($P<0.01$); ND*, = No detectado.

En algunas cremas comerciales analizadas en Venezuela su acidez varió entre 0.29% y 0.85% (Pacheco et al., 2008); por otra parte, la crema de leche de vaca analizada en Egipto reveló valores de acidez de 0.19%, mientras que, la crema de leche de búfala mostró valores de 0.20% (Enb et al., 2009). La acidez de la crema es un reflejo del contenido de ácido láctico, caseína, anhídrido carbónico y otros constituyentes ácidos; además, está relacionada con el contenido de grasa de una manera inversamente proporcional, por consiguiente, se infiere que las cremas de leche regulares Lala, Lyncott, Norteñita y Primavera Chihuahua, así como las cremas vegetales Camelia, Sello dorado y Temazcal podrían contener una alta proporción de triglicéridos o ácidos grasos libres.

Por otro lado, el nivel de peróxidos en un alimento suele estar relacionado con el grado de oxidación y el nivel de rancidez (Tello-Santillán, et al., 2010); en este

estudio se encontró que, de las 20 cremas analizadas, sólo en dos de ellas fue posible detectar peróxidos, la crema de leche marca Norteñita exhibió un IP de 2.21 miliequivalentes de peróxido/kg de crema mientras que la crema vegetal marca Lupita presentó un IP de 0.74 miliequivalentes de peróxido/kg, revelando que, durante su estancia en anaquel han desarrollado bajos niveles de rancidez, sin que esto haya alterado aún sus propiedades organolépticas.

Conclusiones

La información obtenida en este estudio reveló que, las cremas analizadas exhibieron un pH promedio de 4.87, que es menor a los valores registrados para estos productos en otros países. 13 de las 20 cremas bajo estudio cumplieron con el porcentaje de AT señalada en la legislación mexicana vigente. Sólo una crema de leche regular y una vegetal mostraron un contenido bajo de peróxidos revelando que estos productos se encuentran en un proceso de lipólisis el cual no ha afectado aún sus atributos organolépticos.

Referencias

Badui-Dergal, S. (2012). La Ciencia de los alimentos en la Práctica. 5ª Ed. Pearson Educación. pp.629-637

Enb, A., Abou Donia, M.A., Abd-Rabou, N.S., Abou-Arab, A.A.K. and El-Senaity, M.H. (2009). Chemical Composition of Raw Milk and Heavy Metals Behavior During Processing of Milk Products. *Global Veterinaria*. 3(3):268-275.

Fox, B. A., Cameron, A. G., (2007), Ciencia de los Alimentos, Nutrición y Salud. Editorial Limusa, S.A. de C.V. pp. 945.

Gassi, H.I., Famelart, M. H., & Lopez, C. (2008). Heat treatment of cream affects the physicochemical properties of sweet buttrer milk. *Dairy Science & Technology*, 88:369-385.

Gasmalla, M.A.A., Khadir, K.E., Musa, A., Aboshora, W. and Zhao, W. (2013). Evaluation of some physicochemical parameters of three comercial milk products. *Pakistan Journal of Food Sciences.* 23(2): 62-65.

Gemechu, T., Beyene, F. and Esheu, M. (2015). Physical and chemical quality of raw cow's milk produced and marketed in Shashemene Town, Southern Ethiopia. *Journal of Food and Agricultural Science.* 5(2):7-13.

Hart, F.L., Fisher, H. J., (1991). Análisis Moderno de los Alimentos. 1° Ed. Editorial Acribia. pp. 425.

Kajal, M.F., Wadud, A., Islam, M.N. and Sarma, P.K. (2012). Evaluation of some chemical parameters of powder milk available in Mymensingh town. *Journal of the Bangladesh Agricultural University.* 10(1):95-100.

Kwak, H. S, Ganesan, P. and Al Mijan, M. Butter, Ghee, and Cream Products. (2013). En Y.W. Park y G.F.W. Haenlein (Eds.), *Milk and Dairy Products in Human Nutrition. Production, Composition and Health*. (pp. 390-411). West Sussex, UK: Wiley-Blackwell.

López-Pérez, V. M. (2012). *Composición química de los alimentos*. 1°Ed. Red Tercer Milenio, S.C. pp. 174.

Mehta, B.M. (2015). Chemical Composition of Milk and Milk Products. En P.C.K. Cheung y B.M. Mehta (Eds.), *Handbook of Food Chemistry* (pp. 511-553). Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Milke García M. del P. (Ed.)., (2011.). *El libro Blanco de la leche y los productos lácteos*. 1°Ed. Canilec. Pp. 80-84.

NMX-F-154-1987. Alimentos: Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Determinación del Índice de Peróxido. Foods. Vegetables or Animals Oils and Fats. Peroxide Index Determination. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

NMX-F-317-1978. Determinación de pH en Alimentos. Determination of pH in Foods. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

NOM-243-SSA1-2010, Productos y Servicios. Leche, fórmula láctea, producto lácteo combinado y derivado de lácteos. Disposiciones y Especificaciones Sanitarias. Métodos de prueba.

NOM-193-SCFI-2014,Crema-Denominaciones, especificaciones, información comercial y métodos de prueba.

Pacheco Delahaye, E., Rojas, A., y Salinas, N. 2008. Caracterización fisicoquímica de cremas de leche. *Revista de la Facultad de Agronomía,* 25(2): 303-317.

Páez, R.B., Taverna, M.A., Cuatrín, A.L. y Costabel, L. (2009). Cambios en la concentración de ácidos grasos libres durante el proceso de elaboración de leche en polvo y crema. *Memorias de las Terceras Jornadas Internacionales de Calidad de Leche.* (pp. 251-252). Buenos Aires: Asociación Pro Calidad de la Leche.

Redacción Énfasis Packaging. (2014). México, segundo país en consumo de productos lácteos líquidos en

América Latina. Packaging Revistas Énfasis. Recuperado el 25 de abril del 2017, de http://www.packaging.enfasis.com/notas/69775-mexico-segundo-pais-consumo-productos-lacteos-liquidos-america-latina

Revista del Consumidor. (2014). *Estudio de calidad, Cremas Comestibles*. Procuraduría Federal del Consumidor. Secretaría de Economía, México. No. 453. pp 58-68.

Tello-Santillán, R., Yahuaca-Juárez, B., y Martínez-Flores, H. E. (2010). Evaluación de la calidad oxidativa de tres aceites comerciales en condiciones de almacenamiento acelerado. *Memorias del XII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos.* (pp.121 1 -121 8). Guanajuato, Gto. Universidad de Guanajuato.

Torrejón, C., Uauy, R. (2011). Calidad de grasa, arterioesclerosis y enfermedad coronaria: efectos de los ácidos grasos saturados y ácidos grasos trans. *Revista Médica de Chile*. 139:924-931.

Uddin, M.R., Mazed, M.A., Islam, M.S., Hassan, N. and Khan, M.A.S. (2013). Comparative Study on the Dahi-prepared from Whole Milk, Skim Milk, Reconstituted Milk and Recombined Milk. *Journal of Enviromental Science and Natural Resources*. 6(1):261-266.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Determinación de nitritos en embutidos

Soto López Ismael, Solano Ramírez Nereida, Cruz Hernández Mónica, Aguilar Carrasco Luis Ángel, Castro Lino Alejandra, López Olivares Guadalupe

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica Ext 7376. Avenida San Claudio No. 109 FCQ, Puebla, Puebla, C. P. 72540, México.

*Autor para correspondencia: issolo2015@yahoo.com

Recibido:
27/junio/2017

Aceptado:
01/octubre/2017

Palabras clave
Nitrito, nitrato, ultravioleta visible

Keywords
Nitrite, nitrate, visible ultraviolet

RESUMEN

La transformación de la carne se ha realizado desde tiempos remotos con el fin primordial de conservarla por periodos largos de tiempo. Los nitratos y nitritos son compuestos iónicos que se encuentran en la naturaleza, formando parte del ciclo del nitrógeno, el nitrito fundamentalmente se emplea como aditivo alimentario especialmente en carnes curadas. El nitrato es añadido en ocasiones junto con el nitrito como conservante, ya que sirve como reserva de éste al ir transformándose lentamente en nitrito. En este trabajo se presenta un método que pretende ser innovador para la cuantificación de nitritos por espectroscopia visible, en el que se espera sea suficientemente exacto, barato y desde luego apto para cuantificaciones inmediatas de monitoreo en el control del proceso, principalmente para empresas que no disponen de grandes recursos, éste se realizó en distintos tipos de embutidos de diferentes marcas comúnmente comerciales.

ABSTRACT

The transformation of the meat has been done since ancient times with the primary purpose of preserving it for long periods of time. Nitrates and nitrites are ionic compounds found in nature, being part of the nitrogen cycle, nitrite is mainly used as a food additive especially in cured meats. The nitrate is sometimes added together with the nitrite as a preservative, since it serves as a reserve of this when slowly transforming into nitrite. This work presents a method that aims to be innovative for the quantification of nitrites by visible spectroscopy, in which it is expected to be sufficiently accurate, inexpensive and, of course, suitable for immediate monitoring quantification of process control, especially for companies that do not have great resources, this was made in different types of sausages from different brands commonly commercial.

Introducción

Los embutidos o los famosos fiambres son un alimento que han estado presente por siglos en la humanidad, existen algunos que incluso han alcanzado fama mundial como el jamón serrano y los embutidos, pero también el uso indiscriminado de los conservadores hace que consideremos estos alimentos poco saludables; pero eso no priva de su consumo.

Los nitratos se emplean como aditivos en la fabricación de productos cárnicos curados y, en menor medida, en la conservación del pescado y en la producción del queso (Loera, 1985). Los nitritos tienen otros efectos sobre los alimentos: retrasa el proceso de oxidación de los lípidos, con la consecuente disminución del olor característico de enranciamiento, produce mayor firmeza en la textura, y provee a los alimentos de un importante efecto antimicrobiano (especialmente frente a *Clostridium botilinum* y sus toxinas). Además de proporcionar color adecuado a la carne (Almudena y Lizaso, 2001).

Además de actuar como aditivos, los nitratos como sustancias de origen natural pueden encontrarse en productos cárnicos frescos, leche y productos lácteos, cereales, frutas, bebidas alcohólicas y verduras. En la mayoría de estos alimentos se encuentran en bajas concentraciones, generalmente inferiores a 10 mg/Kg y rara vez exceden los 100 mg/Kg. Sin embargo, las verduras, principal aporte de estos compuestos en la dieta junto con los embutidos, presentan unos contenidos que oscilan entre 200 y 2,500 mg/Kg, variando en función del procesado del alimento, uso de fertilizantes y condiciones de crecimiento (Almudena y Lizaso, 2001).

Resulta difícil estimar un promedio de ingesta de nitratos porque ésta depende de la dieta individual y del contenido de nitratos del agua potable, que también varía según las regiones e incluso según las estaciones. La ingesta total de nitratos de los alimentos oscila normalmente entre 50 y 150 mg/persona/día. Las dietas vegetarianas presentan un valor más elevado, del orden de 200 mg/persona/día, variando en función del tipo de verduras que consuman. En general, la principal fuente de ingestión de nitratos son los vegetales, siempre que el agua de bebida se mantenga en niveles de concentración de nitratos inferiores a 10 mg/l (Almudena y Lizaso, 2001).

Puesto que la toxicidad de los nitratos proviene de su conversión en nitritos y su posible formación endógena en N-nitrosocompuestos, deberá tenerse en cuenta también la Ingesta Diaria Aceptable (IDA) de nitritos, fijada en 0-0.06 mg/kg de peso corporal. El empleo de nitrito como aditivo en alimentos infantiles para niños menores de tres meses no está permitido.

El uso de nitratos y nitritos como aditivos presenta incuestionablemente ciertos riesgos, como es la toxicidad aguda, ya que el nitrito es tóxico al ser capaz de unirse a la hemoglobina de la sangre formándose metahemoglina (Loera, 1985). Esta intoxicación puede ser mortal, se conocen varios casos fatales por ingestión de embutidos con cantidades muy altas de nitritos, producidos por un mal mezclado del aditivo con otros ingredientes durante su fabricación (Gómez, 2013).

Otro riesgo del uso de nitratos y nitritos es la formación de nitrosaminas, sustancias que son agentes cancerígenos. Estos pueden surgir mediante formación exógena (en el caso de alimentos, el más importante es el tratamiento térmico aplicado en el cocinado, fritura, asado, cocción, etc. Las temperaturas relativamente altas facilitan su formación) y/o por síntesis endógena (en el organismo, fundamentalmente en la saliva y estómago), mediante la reacción del nitrito con las aminas (Jacksyn, 2006).

Es por eso que se hace necesario controlar y monitorear que los conservadores (nitritos y nitratos) se encuentren en las concentraciones consideradas como no tóxicas.

Metodología

El cobalto con número de oxidación +2, como por ejemplo $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, tiene electrones *d*, los cuales determinan su comportamiento químico, por lo que forma compuestos de coordinación con diferentes ligandos para dar estructuras características con una coordinación octaédrica o tetraédrica. Algunos de los ligandos más comunes son el agua y los cloruros, entre otros, pero es sabido que los más significativos son los derivados nitrogenados como las aminas, los nitratos y nitritos.

El caso del cobalto (II) es característico ya que, prácticamente ningún otro metal presenta una diferencia tan pequeña en la estabilidad de estructuras octaédricas y tetraédricas, incluso siempre es reportado el equilibrio entre las dos estructuras geométricas del compuesto:

$$[Co(H_2O)_6]^{+2} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]^{+2}$$

Es importante observar que el color de cada compuesto cambia con la coordinación y el tipo de solvente: los compuestos octaédricos dan color rosado; los compuestos

tetraédricos son de color azul. En solventes polares pero anhidros, estos dos tipos de compuestos, están bien definidos y diferenciados, según el tipo de ligante.

Las características espectroscópicas, magnéticas y de color son dadas por los electrones *d*, en la configuración electrónica del Orbital Molecular del compuesto.

El compuesto octaédrico de $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ tiene una distribución electrónica para los orbitales *d*, según la Teoría de campo cristalino, en alto y bajo spin, que resulta ser pequeña, comparada con otros compuestos como los de Fe, Ni, etc., ya que resulta ser de alto spin (tres electrones no apareados; mientras que el de bajo spin tiene un electrón no apareado), por lo tanto, la diferencia de energía entre el compuesto octaédrico y el tetraédrico resulta ser muy pequeña. Pero si se utilizaran ligandos más fuertes que el agua, y con efecto estérico grande, entonces la estructura de coordinación cambia evidentemente de octaédrica a tetraédrica, y por lo tanto de color a simple vista.

Cuando se le agrega al seno de la reacción algún ligante nitrogenado, entonces se enlaza al metal formando el respectivo compuesto, generalmente manteniendo la estructura octaédrica, con su coloración característica, pero si el ligante es grande y con efecto estérico considerable, entonces se podrá observar un compuesto tetraédrico con el cobalto (II), mientras que el metal sobrante se mantendrá en coordinación octaédrica con el agua. Es evidente que las longitudes de onda máxima de los compuestos octaédricos y tetraédricos están bien diferenciadas por aproximadamente 100 nm. Por lo que se puede proponer un diagrama del equilibrio de los compuestos en solución:

$$[Co(H_2O)_6]^{+2} \rightarrow [Co(H_2O)_4]^{+2} \rightarrow [Co(H_2O)(NO_3)_2]^{+2} \rightarrow [Co(NO_3)]^{+2}$$

Color rosa — Color naranja

Una de las ventajas de los métodos espectroscópicos consiste en que se puede determinar con mayor exactitud y de manera simple, trazas de sustancias en cuyo caso los procedimientos gravimétricos y volumétricos darían errores relativamente mayores puesto que las cantidades absolutas de las sustancias que se van a determinar son demasiado pequeñas.

En México existen dos normas que nos indican el método para la determinación de nitritos en productos cárnicos, estas normas son:

1.- NMX-F-097-S-1978. DETERMINACIÓN DE NITRITOS EN EMBUTIDOS

2.- NOM-213-SSA1-2002. Productos y servicios. Productos cárnicos procesados. Especificaciones sanitarias. Métodos de prueba.

Para la determinación de nitritos se escogen marcas reconocidas al azar y de mayor consumo de los embutidos a analizar, evitando que estén próximos de caducar ya que esto podría interferir con el análisis.

Digestión de la muestra

Se cortan 100 g de los diferentes embutidos en trozos pequeños y se agregan en diferentes vasos de precipitados con 200 ml de agua aproximadamente, esto con el fin de que no flocule demasiado. Posteriormente se pesan 0.03 g de acetato de mercurio y se adicionan a los vasos de precipitados, con la finalidad de desproteinizar la muestra. Se calienta con agitación, una vez empezada la ebullición se deja durante 8 minutos. Posteriormente se deja reposar por un día, se filtra y se pasa a un embudo de separación.

Preparación de la curva de comparación

Se realiza una curva de calibración con diferentes soluciones patrón de nitrito de sodio a 0.0025M, 0.005M, 0.0075M y 0.01M. También se prepara la solución del cromóforo correspondiente al $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ a una concentración 1M. Posteriormente se toma 1 ml de cada una de las soluciones preparadas de nitrito de sodio y a cada una se le agrega 0.2 ml de la solución del cromóforo. Enseguida se procede a realizar la lectura en el equipo.

Método de análisis

Una vez hecha la separación de fase de las muestras se toman alícuotas de aproximadamente 1 ml, se agregan 0.2 ml de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 1M dónde se observa un cambio de coloración que va de rosa a naranja, esto es indicativo de la presencia de nitritos o de algún compuesto nitrado, si no presenta coloración indica que no hay presencia. Se continúa con la medición de la absorbancia máxima de cada muestra para conocer la cantidad de nitritos a una longitud de onda de 520 nm.

Para determinar las concentraciones de nitritos de sodio que contiene cada una de las muestras se toma en cuenta la ecuación que se obtiene de la curva de comparación, tomando en cuenta la siguiente ecuación.

$$y = mx + b$$

Dónde:

y = absorbancia promedio
x = concentración de nitrito de sodio en muestra

Resultados y discusión

Al realizar las lecturas correspondientes en las soluciones patrón como en las muestras de estudio se encontraron los siguientes valores.

Curva de calibración y concentraciones

Para graficar la curva de calibración se utiliza los siguientes datos.

Tabla 1. Absorbancias obtenidas de las soluciones patrón utilizadas.

Concentración Molar	Absorbancia (520 nm)
0.0025	0.004
0.005	0.013
0.0075	0.025
0.01	0.037

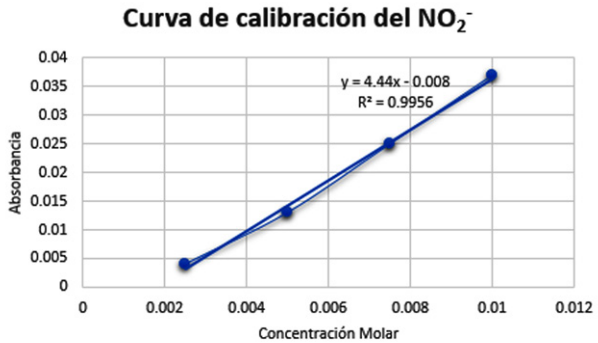


Figura 1. Curva de calibración para la determinación de la concentración de las muestras.

Las concentraciones, resultado del estudio realizado en los diferentes embutidos se muestran en las tablas 2 y 3 para jamón y salchicha respectivamente.

Tabla 2. Concentraciones determinadas del análisis de jamón

Jamón	Absorbancia (520 nm)	Concentración Molar
FUD	0.039	0.006981982
Fritz	0.038	0.006756757
San Rafael	0.018	0.002252252
Swan	0.027	0.004279279
Fede	0.031	0.005180180

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 2, se observa que la marca de jamón comercial con mayor contenido de nitrito de sodio es la marca FUD, mientras que la de menor concentración es la marca comercial San Rafael.

Tabla 3. Concentraciones determinadas del análisis de Salchicha.

Salchicha	Absorbancia (520 nm)	Concentración Molar
Duby	0.018	0.002252252
FUD	0.044	0.008108108
Chimex	0.013	0.001126126
Peñarando	0.035	0.006081081
Sabori	0.040	0.007207207

De acuerdo a los resultados en la tabla 3, se observa que la marca de salchicha comercial con mayor concentración de nitritos es la marca FUD, mientras que para la de menor concentración el estudio arroja que es la marca Chimex.

Conclusiones

De acuerdo a la NOM-213-SSA1-2002 el contenido de nitritos en embutidos debe ser de 156 ppm en 1 Kg de carne, por lo tanto, en 100 g de carne equivale a 15.6 ppm o bien a 0.7176 mol/l. En los resultados que se obtienen del análisis no muestra que se exceda del límite permitido, sin embargo, se detecta la presencia de dicha sustancia en las muestras estudiadas.

Por esto, se puede sugerir que el método espectrofotométrico usado resulta adecuado para la determinación de micro y semimicro cantidades de nitritos.

El método empleado muestra sensibilidad por las sustancias estudiadas, lo que nos hace sugerir que se puede desarrollar el mismo procedimiento para aplicarlo en colorimetría de campo, por ejemplo.

Referencias

Almudena A., Lizaso J. (2001). Nitritos y Nitrosaminas. Fundación ibérica para la seguridad alimentaria.

Jacksyn P. (2006). Nitrosaminas y Riesgo de Cáncer Gástrico. Tesis de Doctorado, Instituto Catalán de Oncología, Barcelona, España.

Gómez S. J. A. (2013). Modelización de las cinéticas de difusión de nitrato de sodio y nitrito de sodio durante el salado de carne. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. España.

Loera G. R. (1985). Nitratos, Nitritos y Compuestos N-nitrosos. Metepec, México. Ed. ECO, p.276-303.

NOM-213-SSA1-2002. Productos y servicios. Productos cárnicos procesados. Especificaciones sanitarias. Métodos de prueba.

NMX-F-097-S-1978. Determinación De Nitritos En Embutidos

Secretaria De Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca Y Alimentación. Elaboración de productos cárnicos. México.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química de Medicamentos y Salud

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QV708

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

La quercetina revierte la dismorfogénesis en un modelo de embriopatía diabética, sin afectar las actividades de las enzimas depuradoras

Serra Rojas de la Barrera Montserrat, Chirino Galindo Gladys, Reyes Mateos Laura Coral, Gaona Uribe Jessica Guadalupe, Palomar Morales Martín

UNAM, Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función, FES Iztacala, Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, C.P. 54090, México.

*Autor para correspondencia: martin_palomar2004@yahoo.com.mx

Recibido:
14/junio/2017

Aceptado:
05/octubre/2017

Palabras clave
Quercetina, embriopatía diabética, estrés oxidativo

Keywords
Quercetin, diabetic embryopathy, oxidative stress.

RESUMEN

Las mujeres con diabetes pregestacional pueden tener hijos con defectos de desarrollo. En modelos experimentales, los antioxidantes revierten parcialmente los efectos embriotóxicos causados por la diabetes in vivo o elevada glucosa in vitro. La quercetina es un antioxidante que en cultivo de embriones de roedor ha logrado revertir el daño causado por moléculas exógenas tóxicas sobre el desarrollo. Para estudiar el efecto de la quercetina en la embriopatía diabética, se cultivaron embriones postimplantacionales de rata en medio suplementado con elevada glucosa y en medio con elevada glucosa y quercetina. Los embriones fueron cosechados al día siguiente, se observaron al microscopio para observar el grado de desarrollo, y posteriormente se homogeneizaron para determinar las actividades de enzimas antioxidantes, así como la lipoperoxidación. Se observó que la quercetina revierte el daño sobre el desarrollo que causa la glucosa en exceso, sin embargo no se demostraron cambios bioquímicos asociados a este efecto embrioprotector.

ABSTRACT

Women with pregestational diabetes can give birth to neonates with developmental defects. In experimental models, antioxidants could partially reverse the embryotoxic effects of in vivo diabetes/hyperglycemia or in vitro high glucose. Quercetin is an antioxidant that in rodent embryo culture has prevents the damage caused by toxic exogenous molecules over development. In order to study the effect of quercetin over diabetic embryopathy, postimplantational rat embryos were cultured with high glucose in medium, and with high glucose plus quercetin. Embryos were harvested the following day, and observed to microscopy to visualize the development, and then were homogenized in order to measure the scavenger enzyme activities and the lipoperoxidation. Quercetin avoids the damage over development produced by the excess of glucose, but there are not biochemical changes associated with the embryoprotective effect.

Introducción

La diabetes mellitus (DM) es una enfermedad sistémica, crónico-degenerativa, caracterizada por un aumento en los niveles de glucosa en sangre (hiperglucemia), causada por una deficiencia relativa o absoluta de la secreción o acción de la insulina. Junto con la hiperglucemia, se sabe que hay un desbalance general del metabolismo de carbohidratos, lípidos y proteínas. De acuerdo a estimaciones de la OMS, en el año 2014, más de 422 millones de personas padecían esta enfermedad (Organización Mundial de la Salud, 2016), y según la Federación Internacional de Diabetes (2015), se estima que en el año 2040, la población mundial afectada con diabetes ascenderá a 642 millones de personas. La hiperglucemia crónica se asocia con las complicaciones a largo plazo que son nefropatía, cardiopatía, neuropatía, retinopatía, pie diabético, etc., que causan una mala calidad de vida de los pacientes.

La interacción de la diabetes preexistente o franca (de tipo 1 ó 2) con la gestación es causa de un espectro amplio de alteraciones, que van desde el retraso del desarrollo, hasta la muerte materno-fetal, pasando por la aparición de factores de riesgo neonatal, malformaciones, óbito y aborto (The Diabetes Control and Complications Trial Research Group, 1996). A esta situación se le denomina embriopatía diabética y resulta de alteraciones metabólicas maternas las primeras seis o siete semanas de la gestación (Freinkel, 1980). Las malformaciones pueden ser mayores, que afectan principalmente los sistemas nervioso central y cardiovascular, y son incompatibles con la vida; o menores, que afectan principalmente a los sistemas óseo, muscular, renal o digestivo, y no ponen en riesgo la vida postnatal. A pesar de los esfuerzos clínicos encaminados a mejorar la condición de vida y el pronóstico del embarazo de las mujeres con diabetes franca, el índice de malformaciones congénitas continua elevado en comparación con la población abierta (Eriksson y Wentzel, 2016).

Con el uso de químicos diabetógenos sobre hembras de roedores preñadas, se ha logrado obtener fetos o embriones con retraso del desarrollo, malformaciones y reabsorciones, y se han tratado de dilucidar los mecanismos responsables de estas alteraciones. Aun cuando los resultados obtenidos son diversos y a menudo contradictorios, es posible, a partir de los estudios realizados en animales, inferir con cautela sobre las causas y mecanismos teratogénicos de la DM. Los roedores no abortan los fetos muertos, en lugar de eso, los embriones que mueren dentro del útero son reabsorbidos. Además, durante el primer trimestre del embarazo humano, el feto de una madre diabética es menor que el de una madre sana. Con éstas consideraciones, el tamaño reducido y la tasa de reabsorciones obtenidas en experimentos realizados en roedores, mimetizan los efectos de aborto/óbito y bajo peso al nacer observados en humanos (Simán y Eriksson, 1997). Esta estrategia, sin embargo, no permite el estudio fino de posibles factores involucrados en la patogénesis de la embriopatía diabética, por lo cual se ha utilizado otro modelo, el estudio de cultivo de embriones postimplantaciones, o WEC, por sus siglas en inglés (Whole-embryo culture).

Este modelo consiste en obtener embriones postimplantacionales de roedor, generalmente rata o ratón, durante la fase de organogénesis-neurulación, y cultivarlos en un medio basado en suero homólogo, o sintético; durante 24 ó 48 horas (New, 1978). Mediante alteraciones del medio de cultivo, se puede estudiar con más detalle el mecanismo por el cual una sustancia o factor puede causar el daño teratogénico, así como introducir en el cultivo fármacos, extractos vegetales o en general sustancias de las que se sospeche un posible efecto embrioprotector (antiteratógeno). El modelo de cultivo permite el estudio del desarrollo y metabolismo a través de la organogénesis, así como introducir manipulaciones que en sistemas *in vivo* serían imposibles de realizar, aunque los resultados obtenidos deben ser considerados con cautela (Ellington, 1997).

Con el uso de ambas estrategias, se ha logrado dilucidar en parte el mecanismo por el cual la embriopatía diabética toma lugar: el principal teratógeno es la glucosa, y el segundo teratógeno en importancia son los cuerpos cetónicos, producto del metabolismo incompleto de las grasas. La glucosa y los cuerpos cetónicos, mediante un mecanismo complejo, producen estrés oxidativo, hipóxico, de retículo endoplásmico y de hexosaminas; hay glicosilación de proteínas, cambio en velocidad de flujo glucolítico, activación de genes apoptóticos y/o inactivación de genes proliferativos y reguladores de ciclo celular, que llevan finalmente a aparición de malformaciones (Eriksson y Wentzel, 2016).

Por el otro lado, se han empleado numerosas sustancias para tratar de evitar, o por lo menos, de reducir la severidad y frecuencia de malformaciones o retraso del desarrollo. De este modo, se ha logrado encontrar que la N-acetil-cisteina (Gäreskog y Wenztel, 2007; Roest et al. 2007), el resveratrol (Singh et al. 2011; Wentzel y Eriksson, 2005); el ácido alfa-lipoico (Ghafli et al. 2004; Sugimura et al. 2009); la vitamina E (Cederberg et al. 2001; Gäreskog et al, 2006; Simán y Eriksson, 1997; Wentzel y Eriksson, 2005; Zaken et al. 2001); la vitamina C (Cederberg et al. 2001; Zaken et al, 2001), el ácido fólico (Gäreskog et al. 2006; Wentzel y Eriksson, 2005;

Zabihi et al. 2007), las poliaminas (Chirino-Galindo et al, 2009, 2012; Méndez y Palomar-Morales, 1999), y el ácido alfa-linolénico (Chirino-Galindo et al. 2017) poseen propiedades embrioprotectoras.

La quercetina es un flavonoide distribuido ampliamente en el reino vegetal: se halla en alimentos como manzana, fresas, cebolla, brócoli, té, té verde, y otros. Se le han atribuido propiedades antiinflamatorias, anticancerígenas, antihistamínicas, antialergénicas, entre otras; además de que se sabe que es un potente antioxidante (Asla et al. 2006; Khaki et al. 2010).

En ratones albino macho inducidos a diabetes con aloxana, se encuentra una disminución de las actividades de las tres enzimas antioxidantes catalasa (Cat), superóxido dismutasa (SOD) y glutatión peroxidasa (GPx) en hígado, páncreas, riñón y músculo esquelético, así como incremento en la lipoperoxidación tisular. La suplementación oral de quercetina por tres semanas, además de mejorar las manifestaciones clínicas del estado diabético, restaura las actividades enzimáticas y los niveles de malondialdehído a niveles similares a los encontrados en ratones sanos (Alam et al. 2014).

La diabetes inducida por estreptozotocina en rata causa disminución de la actividad de Cat, aumento en actividad de GPx y aumento de lipoperoxidación en hígado; aumento de SOD y GPx renales; incremento en actividad de GPx en cerebro; y aumento de Cat, GPx y glutatión reductasa cardiacas. La terapia con quercetina por dos semanas normaliza las actividades de GPx en hígado y cerebro, pero intensifica los efectos de la diabetes en la lipoperoxidación hepática, la GPx renal y cardiaca y Cat cardiaca, a la par que reduce la severidad del estado diabético (Sanders et al. 2001).

La quercetina revierte el efecto teratogénico de la teofilina, evaluado como disminución del peso fetal y alto índice de reabsorciones en ratas Wistar; además de los efectos del desarrollo, la teofilina reduce la actividad de GPx en suero materno y causa incremento de malondialdehido sérico, efectos que la quercetina revierte por lo menos parcialmente (Karampour et al. 2014).

En un sistema de cultivo de embriones potimplantacionales de ratón, se demostró que la quercetina, en concentraciones micromolares, es capaz de reducir las malformaciones embrionarias provocadas por la hidroxiurea, de manera dependiente de dosis (Pérez-Pastén et al. 2010).

Nuestro grupo de trabajo ha reportado que sustancias con posible actividad antioxidantes como las poliaminas (Chirino-Galindo et al. 2009, 2012) y el ácido alfa-linolénico (Chirino-Galindo et al. 2017) pueden reducir la frecuencia y severidad de las malformaciones embrionarias producidas por exceso de glucosa en el medio de incubación de embriones postimplantacionales de rata, por lo que el presente estudio pionero se diseñó con el fin de verificar si el efecto observado por Pérez-Pastén et al. (2010) podía extenderse a otras especies, y a otras situaciones, además de ampliar el espectro de sustancias con efecto antiteratogénico en la embriopatía diabética.

Metodología

Reactivos

La quercetina y la glucosa fueron obtenidas de Sigma-Aldrich Chemical Co, St. Louis, Mo. El resto de los reactivos fue de marcas de elevada calidad.

Sujetos experimentales

Se obtuvieron en el bioterio de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, tres ratas hembra, nulíparas, sexualmente maduras, de la cepa Wistar, 10 a 12 semanas de edad, con un peso de 220 a 250 g, que se mantuvieron en el mismo bioterio a temperatura de 22-24º 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.

Las hembras se aparearon con un macho sano, fértil, 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.

Cultivo de embriones

Los medios de cultivo testigo y glucosa se prepararon como ha sido descrito (Chirino-Galindo et al. 2009, 2012), pero se suplementaron con 1 µL/mL de dimetil-sulfóxido (DMSO). El medio con glucosa y quercetina se suplementó además con éste flavonoide para dar una concentración final de 30 µM en el medio (Pérez-Pastén et al. 2010), disuelta en 1 µL de DMSO por mL de medio de cultivo.

El día 10.5 de gestación se obtuvieron los embriones, y se cultivaron de acuerdo al método de New (1978) modificado por Chirino-Galindo et al. (2009). Se

cultivaron un total de 24 embriones, que se asignaron al azar en tres grupos de 8 individuos cada uno: Testigo, Glucosa, Gluc+Quer); El procedimiento de cultivo se llevó a cabo como se ha descrito previamente (Chirino-Galindo et al. 2009, 2012, 2017).

Análisis morfológico y morfométrico

Al término de la incubación los embriones fueron examinados, con ayuda de un microscopio estereoscópico Leica, se tomaron imágenes fotográficas con una cámara Moticam 5.0, y se les realizó un análisis morfológico que incluyó conteo de somitas, medición de la longitud cefalocaudal, medición del diámetro del saco vitelino, tamaño de cabeza, presencia o ausencia de latido del corazón, además de la obtención de un índice o score morfológico (Klug el al. 1985). Se tomaron fotografías de todos los embriones, mientras conservaban el latido cardiaco.

Determinaciones bioquímicas

Cuatro embriones por grupo fueron homogenizados en 500 µL de solución salina, en el cual se determinaron la actividades de superóxido dismutasa (SOD), glutatión peroxidasa (GPx) y glutatión-S-transferasa (GST), así como la lipoperoxidación.

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 Unidades McCord-Fridovich/mg proteína (una Unidad McCord-Fridovich 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).

La 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 dinucleótido de nicotinamida y adenosina fosfato reducido (NADPH). La reacción mide la disminución de la absorbancia a 340 nm debido a la desaparición de NADPH. Para cuantificar la actividad de la GST, se midió la formación de un complejo entre glutatión y el dinitro-cloro-benceno, que absorbe a 340nm (Tsuchida, 1999). Ambas enzimas se reportan como UI/mg de proteínas (una UI es la cantidad de proteina que consume 1 µmol de sustrato por minuto).

La lipoperoxidación se cuantificó mediante la reacción de los lipoperóxidos (malondialdehído) con ácido tiobarbitúrico a pH 3.5, en presencia de butanol y piridina. Se forma un complejo rosado que tiene una absorción máxima a 532 nm (Ohkawa et al. 1979).

Análisis histológico

Los restantes cuatro embriones de cada grupo se fijaron en paraformaldehído al 4%, por 24 h. Posteriormente fueron deshidratados, aclarados, embebidos e incluidos en Paraplast Plus; 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 y se tomaron fotografías.

Análisis estadístico

Los resultados paramétricos se analizaron por medio de la prueba de ANOVA simple. Los resultados no paramétricos se analizaron por medio de la prueba de Kruskall-Wallis, con el paquete STATISTICA 8.0.

Resultados y discusión

Efecto de quercetina sobre el desarrollo de embriones en presencia de elevada glucosa

Los embriones cultivados en medio testigo muestran un desarrollo menor que el reportado previamente por nuestro grupo, es posible que sea debido a la adición de DMSO al medio de cultivo, ya que a pesar de ser considerado como “solvente universal”, se ha reportado que causa aparición de malformaciones leves en embriones de rata en cultivo (Augustine-Rauch et al. 2004). No fue sorprendente que los embriones cultivados en presencia de glucosa muestran anomalías de desarrollo severas. En todos los casos, el desarrollo se ve alterado profundamente (Figura 1), como ha sido reportado previamente por nuestro grupo (Chirino-Galindo et al. 2009, 2012, 2016, 2017). Por último, la adición de quercetina al medio de cultivo con glucosa en exceso revierte casi en su totalidad el retraso de desarrollo y la dismorfogénesis que causan tanto carbohidrato como el solvente (Figura 1).

El análisis morfológico y morfométrico se muestra en la tabla 1. El daño que la glucosa produce sobre la morfología se ve reflejado en los valores morfométricos (longitud cefalocaudal, tamaño de cabeza y diámetro de saco vitelino), y en el número de somitas, que es

un indicador directo del desarrollo, así como en el estimado de desarrollo total (score), que es un valor obtenido mediante la asignación de valores numéricos a la formación, completa o incompleta, de estructuras embrionarias. Esto no es sorprendente ya que nuestro grupo ha reportado que la glucosa causa estos efectos (Chirino-Galindo et al. 2009, 2012, 2016, 2017).

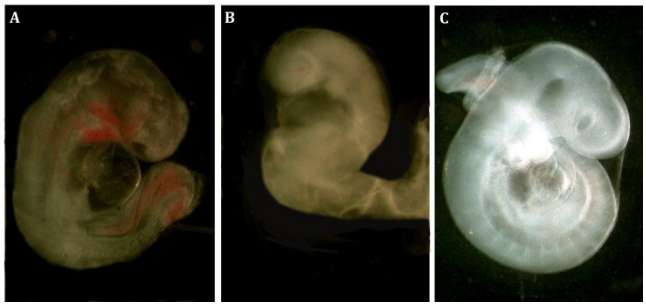


Figura 1. Desarrollo de embriones *in vitro* por efecto de glucosa y quercetina. A: embrión cultivado en medio Test. B: embrión cultivado en medio Gluc. C: embrión cultivado en medio Gluc+Quer. Como puede observarse, el desarrollo alterado por la glucosa se revierte por la quercetina.

La adición de quercetina en el medio con glucosa causa una reducción del daño que ésta causa a los embriones, como se observa de los valores de los parámetros morfológicos y morfométricos (Tabla 1). Fue sorprendente el hecho de que los valores obtenidos fueron aún mayores que los observados para el grupo testigo; sin embargo, esto refuerza las observaciones directas porque los embriones cultivados en en medio Glu+Quer muestran un mejor aspecto que los cultivados en medio testigo. La significancia o valor de "P" nos indica que la diferencia entre grupos es elevada, y no debida al azar.

Tabla 1. Parámetros morfológicos y morfométricos de embriones cultivados en medio con elevada glucosa, por efecto de quercetina.

	Testigo	Glucosa	Gluc+ Quer
Score morfológico	36.00 ± 0.60	33.75 ± 0.62[a]	39.25 ± 0.42[b]
Longitud cefalocaudal (mm)	3.33 ± 0.05	2.68 ± 0.12[a]	3.61 ± 0.04[b]
Número de somitas	25.25 ± 0.53	22.88 ± 0.61[a]	28.13 ± 0.35[b]
Tamaño de la cabeza (mm)	1.31 ± 0.04	0.86 ± 0.09[a]	1.61 ± 0.02[b]
Diámetro de saco vitelino (mm)	4.32 ± 0.04	3.65 ± 0.12[a]	4.64 ± 0.04[b]

Promedio ± error estándar de 8 determinaciones. [a]P < 0.001 con respecto al grupo Testigo (Kruskall-Wallis); [b]P < 0.001 con respecto al grupo Glucosa .

En cuanto a la actividad de las enzimas antioxidantes, se puede observar que la adición de glucosa o la suplementación con quercetina no causan efecto sobre la actividad de SOD (Figura 2), GPx (Figura 3) o GST (Figura 4), ni sobre la lipoperoxidación (Figura 5). Nuestro grupo de trabajo ha encontrado que la actividad de catalasa en embriones de esta edad gestacional no es detectada por tres métodos espectrofotométricos distintos (Chirino-Galindo et al. 2012); y aunque se trató de nuevo de detectarla, no fue posible, aún con el método más sensible.

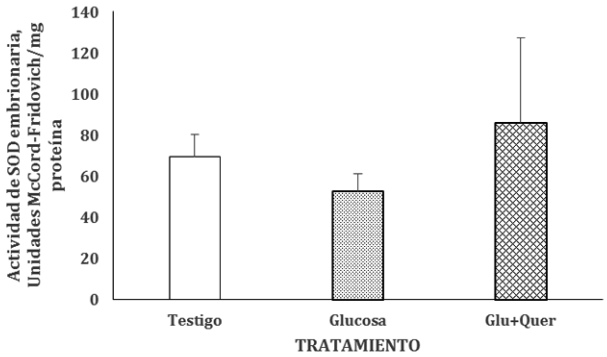


Figura 2. Actividad de SOD en embriones de rata incubados en presencia de glucosa elevada y quercetina. Promedio ± error estándar de 4 determinaciones. No hay diferencias entre grupos (ANOVA simple).

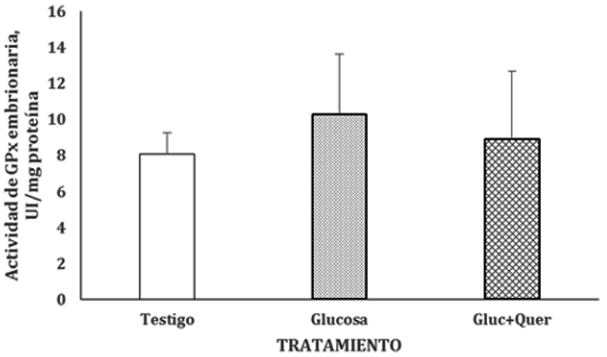


Figura 3. Actividad de GPx en embriones de rata incubados en presencia de glucosa elevada y quercetina. Promedio ± error estándar de 4 determinaciones. No hay diferencias entre grupos (ANOVA simple).

La quercetina es un potente antioxidante, pero su efecto depende del modelo empleado y en ocasiones también del tóxico que se desea contrarreste. En células de carcinoma humano, el diclorvos causa aumento de las actividades de SOD, Cat, y la lipoperoxidacion, efecto que la quercetina revierte de manera dependiente de dosis (Ben Salem et al. 2016). En fibroblastos de aorta de *Psammommus obesus* en cultivo, el H_2O_2 causa incremento de las actividades

de Cat, SOD y lipoperoxidación, la quercetina revierte parcialmente la actividad de Cat y la lipoperoxidación, pero no el efecto del peróxido de hidrógeno sobre la SOD (Boumaza et al. 2016). En cerebro de neonato de rata, el cromo trivalente causa aumento de la actividad de GST y reducción de la lipoperoxidación sin afectar la actividad de Cat, y la administración de quercetina disminuye la actividad de Cat, pero no afecta la actividad de GST o la lipoperoxidación (Halder et al. 2016).

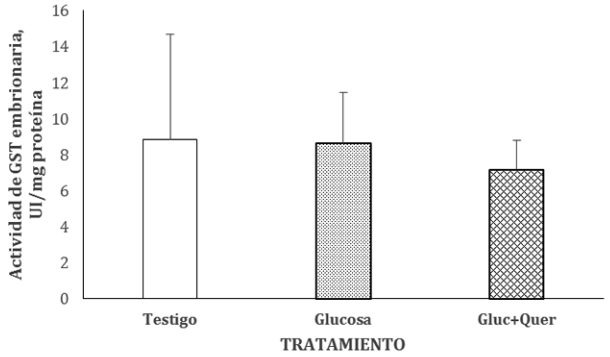


Figura 4. Actividad de GST en embriones de rata incubados en presencia de glucosa elevada y quercetina. Promedio ± error estándar de 4 determinaciones. No hay diferencias entre grupos (ANOVA simple).

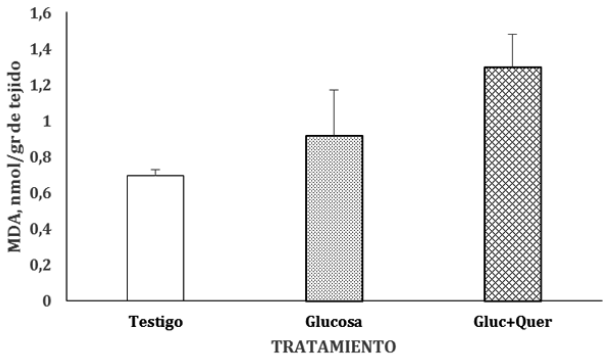


Figura 5. Lipoperoxidación total, determinada como malondialdehído (MDA) en embriones de rata incubados en presencia de glucosa elevada y quercetina. Promedio ± error estándar de 4 determinaciones. No hay diferencias entre grupos (ANOVA simple).

En contraste, en otros sistemas, la quercetina causa aumento de las actividades enzimáticas reducidas por otros agentes, como por ejemplo la disminución de las actividades de SOD y Cat en eritrocitos de rata, y el aumento de la lipoperoxidación en plasma, causados por la homocisteína (Celik et al. 2017), así como disminución de la actividad de SOD y aumento de lipoperoxidación sin afectar la actividad de Cat, en eritrocitos humanos por benzoato de sodio (Yetuk et al. 2014); la disminución de las actividades enzimáticas de Cat y SOD intracelulares, y aumento de lipoperoxidación, causadas por ciprofloxacina (Elbe et al. 2016) o metotrexato (Erboga et al. 2015); disminución de la actividad de GST y aumento en lipoperoxidación inducida por hemorragia intracerebral en estriado de cerebro de rata (Galho et al. 2016); disminución de las actividades de Cat y SOD, sin efecto en lipoperoxidación, en corteza frontal, estriado y núcleo acumbens de rata por manganismo (Gawlik et al., 2013); disminución de la actividad de Cat y SOD en tejido cardiaco de rata causado por golpe de calor (Lin et al. 2017) o miocardio agudo inducido (Yang et al. 2015); disminución de las actividades de Cat, SOD y GPx y aumento en la lipoperoxidación en útero de rata por efecto de $CdCl_2$ (Nna et al. 2017); reducción de las actividades de Cat, SOD y GST y aumento de lipoperoxidación por procarbazina en hígado de rata (Olayinka et al. 2015), así como disminución de las actividades de GST y GPx y aumento de lipoperoxidación causados por glucósidos tóxicos de *Tripterygium* en hígado de ratón (Wang et al. 2015); y disminución de las actividades de Cat, SOD, GPx y GST y aumento en la lipoperoxidación por ascorbato ferroso en espermatozoides de bovino (Tvrdá et al. 2016).

La quercetina revierte la toxicidad del óxido de zinc sobre testículo de rata, sin mostrar un claro efecto sobra las actividades de SOD, Cat o CPX, o los niveles de lipoperoxidación (Hussein et al. 2016), lo que refuerza lo encontrado en el presente trabajo, ya que la quercetina revierte la embriotoxicidad que la glucosa causa, pero que no hay efecto sobre el sistema depurador de especies reactivas o la lipoperoxidación.

Con respecto a la ultraestructura del embrión, se observa que la glucosa causó que el tubo neural anterior no se cerrara (Figura 6B), lo cual no es sorprendente, y ha sido reportado previamente por nuestro grupo (Chirino-Galindo et al. 2009, 2017); mientras que la quercetina revierte el daño que causa la glucosa (Figura 6C). Estos hallazgos corroboran los resultados observados en la morfología embrionaria total.

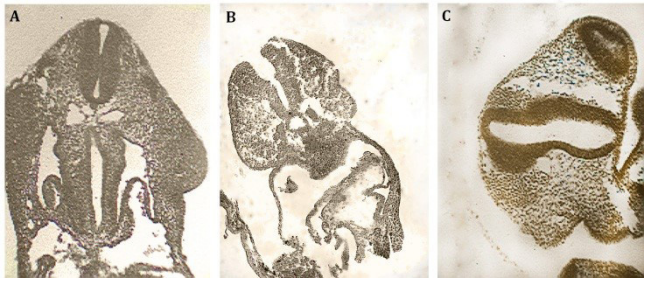


Figura 6. Corte histológico total de embriones post-cultivo. A: embrión cultivado en medio Test, se observa un correcto cierre de neuroporo anterior. B: embrión cultivado en medio Gluc, el neuroporo anterior permanece abierto. C: embrión cultivado en medio Gluc+Quer, el cierre de neuroporo anterior se llevó a cabo de manera normal.

La quercetina revierte el daño histológico causado por la ciprofloxacina o el metotrexato en glomérulos y túbulos renales (Elbe et al. 2016; Erboga et al. 2015), así como el daño que el óxido de zinc produce en la histología testicular (Hussein et al. 2016). También revierte el daño que causa el choque de calor sobre la histología del miocardio de rata (Lin et al. 2017), y los daños que causa el cloruro de cadmio sobre la histología ovárica y uterina de rata (Nna et al. 2017). Sin embargo, la quercetina no afecta la histología de tejido cardiaco de rata preñada tratada con teofilina (Karampour et al. 2014). Estos resultados son consistentes con lo encontrado en este trabajo, donde la quercetina revierte el daño al proceso de cierre de tubo neural que causa la glucosa.

Por último, se ha reportado que la quercetina, al igual que otros antioxidantes, puede actuar como prooxidante (revisado por Sak, 2014) dependiendo del modelo y de la dosis empleada. En base a los resultados presentados aquí, no podemos concluir que la quercetina haya actuado como prooxidante o como antioxidante, pero sí que puede revertir la embriotoxicidad causada por la glucosa. Se requieren estudios posteriores para descartar o discriminar posibles mecanismos bioquímicos o celulares de la acción de la quercetina contra la dismorfogénesis causada por la glucosa en embriones en cultivo.

Conclusiones

La quercetina, a dosis de 30 µM, revierte las malformaciones causadas por la glucosa en embriones de rata en cultivo.

El efecto embrioprotector de la quercetina no se correlaciona con cambios en las actividades de enzimas antioxidantes ni con la lipoperoxidación.

El defecto en cierre de tubo neural se puede observar adicionalmente en corte histológico de embriones.

El mecanismo mediante el cual la quercetina manifiesta su efecto embrioprotector se desconoce.

Agradecimientos

Se agradece al personal del bioterio, M.V. Z. Leticia Flores, Biól. Tomás Villamar y M. en C. Fernando Barrón, su ayuda para la realización de procedimientos sobre los sujetos experimentales.

Se agradece a la M. en C. Antonia Trujillo Hernández, jefa de las asignaturas de Laboratorio de Investigación II y V de la Carrera de Biología, la generosa donación de la quercetina.

Referencias

Alam M.M., Meerza D., Naseem I. (2014). Protective effect of quercetin on hyperglycemia, oxidative stress and DNA damage in alloxan induced type 2 diabetic mice. *Life Sci.,* 109: 8-14.

Asla BH, Delazarb A., Assadyb M. (2006). Effects of quercetin and ACTH on morphine-induced tolerance and dependence in mice. *Iran J. Pharm. Sci.,* 2: 137-142.

Augustine-Rauch K.A., Zhang Q., Kleinman M., Lawton R., Welsh M. (2004). A study of vehicles for dosing rodent whole embryo culture with non aqueous soluble compounds. *Reprod. Toxicol.,* 18: 391-398.

Beauchamp C., Fridovich I. (1971). Superoxide dismutase: improved assays and assay applicable to acrylamide gels. *Analyt. Biochem.,* 44: 276-287.

Ben Salem I., Boussabbeh M., Graiet I., Rhouma A., Bacha H., Abid E.S. (2016). Quercetin protects HCT116 cells from dichlorvos-induced oxidative stress and apoptosis. *Cell Stress Chap.,* 21: 179-186.

Boumaza S., Belkebir A., Neggazi S., Sahraoui H., Berdja S., Smail L., Benazzoug Y., Kacimi G., Aouichat B.S. (2016). Therapeutic role of resveratrol and quercetin on aortic fibroblasts of *Psammomys obesus* after oxidative stress by hydrogen peroxide *Am J. Ther.,* doi: 10.1097/MJT.0000000000000392.

Cederberg J., Simán C.M., Eriksson UJ. (2001). Combined treatment with vitamin E and vitamin C decreases

oxidative stress and improves fetal outcome in experimental diabetic pregnancy. *Pediatr. Res.,* 49: 755-762.

Celik N., Vurmaz A., Kahraman A. (2017): Protective effect of quercetin on homocysteine-induced oxidative stress. *Nutrition*, 33: 291-296.

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: Develop. Reprod. Toxicol.*, 86: 58-64.

Chirino-Galindo G., Barrera-Argüelles J.I., Trejo-Gonzalez N.L., Mejía-Zepeda R., Palomar-Morales M. (2017). Biphasic effect of alpha-linolenic acid on glucose-induced dysmorphogenesis and lipoperoxidation in whole rat embryo in culture. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 484: 878-883.

Chirino-Galindo G., Delgado-Contreras F., González-Ríos A.R., Liera-Carranza R., Palomar-Morales M. (2016). Embrioprotección por ácido fólico en ratas SHR tratadas con nifedipino. *Rev. Tend. Doc. Inv. Quím.* 7: QV92-QV99.

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. Dev. Biol. An.*, 48: 570-576.

Elbe H.; Dogan Z.; Taslidere E.; Cetin A.; Yurkoz Y. (2016). Beneficial effects of quercetin on renal injury and oxidative stress caused by ciprofloxacin in rats: A histological and biochemical study. *Hum. Exp. Ther.*, 35: 276-281.

Ellington S.K.L. (1997). Effects of excess glucose on mammalian post-implantation embryos. *Int. J. Dev. Biol.,* 41: 299-306.

Erboga M.; Aktas C.; Erboga Z.F., Bozdemir D.Y.; Gurel A. (2015). Quercetin ameliorates methotrexate-induced renal damage, apoptosis and oxidative stress in rats. *Ren. Fail.,* 37: 1492-1497.

Eriksson U.J., Wentzel, P. (2016). The status of diabetic embryopathy. *Upps. J. Med. Sci.,* 121: 96-112.

Federación Internacional de Diabetes (2015). Atlas de la Federación Internacional de Diabetes. Disponible en: http://www.diabetesatlas.org/

Freinkel N. (1980). The Banting lecture 1980: of pregnancy and progeny. *Diabetes,* 29: 1023-1035.

Galho A.R., Cordeiro M.F., Ribeiro S.A., Marques M.S., Antues M.F.D., Luz D.C., Hädrich G., Mucillo-Baisch A.L., Barros D.M., Lima J.V., Dora C.L., Horn A.P. (2016). Protective role of free and quercetin-loaded nanoemulsion against damage induced by intracerebral haemorrhage in rats. *Nanotechnology,* 27:174107.

Gäreskog M., Eriksson U.J., Wentzel P. (2006). Combined supplementation of folic acid and vitamin E diminishes diabetes-induced embryotoxicity in rats. *Birth Def. Res. Part A: Clin. Molec. Teratol.,* 76: 483-490.

Gäreskog M., Wentzel P. (2007). N-Acetylcysteine and α-cyano-4-hydroxycinnamic acid alter protein kinase C (PKC)-δ and PKC-ζ and diminish dysmorphogenesis in rat embryos cultured with high glucose *in vitro*. *J. Endocrinol.,* 192: 207-214.

Gawlik M., Gawlik M.B., Smaga I., Filip M. (2017). Manganese neurotoxicity and protective effects of resveratrol and quercetin in preclinical research. *Pharmacol. Rep.,* 69: 322-330

Ghafli M.H.M., Padmanabhan R., Kataya H.H., Berg B. (2004). Effects of α-lipoic acid supplementation on maternal diabetes-induced growth retardation and congenital anomalies in rat foetuses. *Mol. Cell. Biochem*., 261: 123-135.

Halder S., Kar R., Mehta A.K., Battacharya S.K., Mediratta P.K., Banerjee B.D. (2016). Quercetin modulates the effects of chromium exposure on learning, memory and antioxidant enzyme activity in F1 generation mice. *Biol. Trace. Elem. Res.*, 171: 391-398.

Hussein M.M.A., Ali H.A., Saadeldin I.M., Ahmed M.M. (2016). Querectin alleviates zinc oxide nanoreprotoxicity in male albino rats. *J. Biochem. Mol. Toxicol.,* 30: 489-496.

Karampour N.S., Arzi A., Varzi H.N., Mohammadian B., Rezaei M. (2014). Quercetin preventive effects on theophylline-induced anomalies in rat embryo. *Jund. J. Nat. Pharm. Prod.,* 9:e17834.

Khaki A., Fathi A.F., Ahmadi Ashtiani H.R., Rezazadeh S., Rastegar H., Imani AM. (2010) Compartments of quercetin & *Allium cepa* (onion) on blood glucose in diabetic rats. *J. Med. Plants.,* 9 Suppl 6: 107-112.

Klug S., Lewandowski C., Neubert D. (1985). Modification and standardization of the culture of early

postimplantation embryos for toxicological studies. *Arch. Toxicol.,* 58: 84-88.

Lin X., Lin C.H., Zhao T., Zuo D., Ye Z., Liu L., Lin M.T. (2017). Quercetin protects against heat stroke-induced myocardial injury in male rats: Antioxidative and antiinflammatory mechanisms. *Chem. Biol. Inter.,* 265: 47-54.

New D.A.T. (1978). Whole-embryo culture and the study of mammalian embryos during organogenesis. *Biol. Rev.,* 53: 81-122.

Nna V.U., Usman U.Z., Ofutet E.O., Owu D.U. (2017). Quercetin exerts preventive, ameliorative and prophylactic effects on cadmium chloride-induced oxidative stress in the uterus and ovaries of female Wistar rats. *Food Chem. Toxicol.,* 102: 143-155.

Ohkawa H., Ohishi N., Yagi K. (1979). Assays for lipid peroxides in animal tissues for thiobarbituric acid reaction. *Analyt. Biochem.,* 95: 351-358.

Olayinka E.T., Ore A., Adeyemo O.A., Ota O.S., Olotu O.O., Echebiri R.C. (2015). Quercetin, a flavonoid antioxidant, ameliorated procarbazine-induced oxidative damage to murine tissues. *Antioxidants,* 4: 304-321.

Organización Mundial de la Salud (2016). Informe mundial sobre la diabetes. Disponible en: http://www.who.int/diabetes/global-report/es/

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.

Pérez-Pastén R., Martínez-Galero E., Chamorro-Ceballos G. (2010). Quercetin and narigenin reduce abnormal development of mouse embryos produced by hydroxyurea. *J. Pharm. Pharmacol.,* 62: 1003-1009.

Roest P.A., van Iperen L., Vis S., Wisse L.J., Poelmann R.E., Steegers-Theunissen R.P., Molin D.G.M., Adriana C. (2007). Exposure of neural crest cells to elevated glucose leads to congenital heart defects, an effect that can be prevented by N-acetylcysteine. *Birth Def. Res. Part A: Clin. Molec. Teratol.,* 79: 231-235.

Sak K. (2014). Dependence of DPPH radical scavenging activity of dietary flavonoid quercetin on reaction environment. *Mini Rev. Med. Chem.* 14: 494-504.

Sanders R.A., Rauscher F.M., Watkins III J.B. (2001). Effects of quercetin on antioxidant defense in streptozotocin-induced diabetic rats. *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 15: 143-149.

Simán, C.M., Eriksson, U.J. (1997). Vitamin E decreases the occurrence of malformations in the offspring of diabetic rats. *Diabetes,* 46: 1054-1061.

Singh C.K., Kumar A., Hitchcock D.B., Fan D., Goodwin R., LaVoie H.A., Nagarkatti P., DiPette D.J., Singh U.S. (2011). Resveratrol prevents embryonic oxidative stress and apoptosis associated with diabetic embryopathy and improves glucose and lipid profile of diabetic dam. *Mol. Nutr. Food Res.,* 55: 1186-1196.

Sugimura Y., Murase T., Kobayashi K., Oyama K., Hayasaka S., Kanou Y., Oiso Y., Murata Y. (2009). α-Lipoic acid reduces congenital malformations in the offspring of diabetic mice. *Diab. Metab. Res. Rev.,* 25: 287-294.

The Diabetes Control and Complications Trial Research Group. (1996). Pregnancy outcomes in the Diabetes Control and Complications Trial. *Am. J. Obstet. Gynecol.,* 174: 1343–1353.

Tsuchida S. (1999). Glutathione transferase. En: Taniguchi N., Gutteridge J.M.C. (editors): experimental protocols for reactive oxygen and nitrogen species. Oxford University Press, Oxford, Nueva York. pp. 83-85.

Tvrdá E., Tusímova E., Kovácik A., Paál D., Libova L., Lukác N. (2016). Protective effects of quercetin on selected oxidative biomarkers in bovine spermatozoa subjected to ferrous ascorbate. *Reprod. Dom. Anim.,* 51. 524-537.

Wang L., Miao M., Zhang Y., Liu R., Li X., Cui Y., Qu L. (2015). Quercetin ameliorates liver injury induced with *Tripterygium* glycosides by reducing oxidative stress and inflammation. *Can. J. Physiol. Pharmacol..* 93: 427–433

Wentzel P., Eriksson U.J. (2005). A diabetes-like environment increases malformation rate and diminishes prostaglandin E2 in rat embryos: Reversal by administration of vitamin E and folic acid. *Birth Def. Res. Part A: Clin. Molec. Teratol.,* 73: 506-511.

Yang L.M., Liu J.W., Yin G.T. (2015). Protective mechanism of quercetin on acute myocardial infarction in rats. *Gen. Mol. Res.,* 15: DOI http://dx.doi.org/10.4238/gmr.15017117.

Yetuk G., Pandir D., Bas H. (2014). Protective role of catechin and quercetin in sodium benzoate-induced lipid peroxidation and the antioxidant system in human erythrocytes in vitro. *Sci. World J.,* Doi: http://dx.doi.org/10.1155/2014/874824

Zabihi S., Eriksson U.J., Wentzel P. (2007). Folic acid supplementation affects ROS scavenging enzymes, enhances Vegf-A, and diminishes apoptotic state in yolk sacs of embryos of diabetic rats. *Reprod. Toxicol.,* 23: 486-498.

Zaken V., Cohen R., Ornoy A. (2001). Vitamins C and E improve rat embryonic antioxidant defense mechanism in diabetic culture medium. *Teratology,* 64: 33-44.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2017

Año 3
Número 3

Química de Productos Naturales

Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México
QV719

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Estudio de la actividad antioxidante y antiinflamatoria de *Dracocephalum moldavica. L y Agastache mexicana ssp*. en ratones CD1

Ochoa Bernal Thalía, Bautista Ramírez Esther, Franco Hernández Olivia, Gómez y Gómez Yolanda*

Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento Bioprocesos, Av. Acueducto s/n Barrio La Laguna Ticomán, Del. Gustavo A Madero. CDMX México. C.P. 07343. México.

*Autor para correspondencia: ygomezipn@hotmail.com

Recibido:
19/julio/2017

Aceptado:
30/septiembre/2017

Palabras clave
Actividad-antiinflamatoria, planta-medicinal, antioxidante

Keywords
anti-inflammatory activity medicinal-plant, antioxidant activity

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la actividad antiinflamatoria de Dracocephalum moldavica. L y Agastache mexicana ssp. De esta segunda planta se estudió por separado su flor, hoja y tallo; utilizando extractos de hexano, metanol y acetona. Se realizó el preliminar fitoquímico, la actividad antioxidante por el método DPPH; la actividad antiinflamatoria por el método de edema inducido por aceite de crotón. Los extractos fueron positivos a fenoles, esteroides, alcaloides, flavonoides, cianogénicos, glucósidos-cardíacos, saponinas, cumarinas, taninos, quinonas y sesquiterpenlactonas. Para la actividad antioxidante de D. moldavica. L y A. mexicana ssp., la mejor actividad antioxidante fue el extracto de metanol 85.25% y 86.52%-flor, 81.48%-hoja, 84.78%-tallo respectivamente. La actividad antiinflamatoria del extracto de hexano de A. mexicana ssp. flor, presentó un 56.94% de inhibición del edema y un 5.63% de inhibición de la inflamación. El extracto de hexano de ambas plantas disminuye la inflamación un 50% en el edema auricular.

ABSTRACT

In this work the anti-inflammatory activity of Dracocephalum moldavica L. was evaluated and Agastache mexicana ssp. of this second plant was studied separately its flower, leaf and stem; using hexane, methanol and acetone extracts. The preliminary phytochemical, the antioxidant activity by the DPPH method; the anti-inflammatory activity by the croton oil-induced edema method. The extracts were positive for phenols, steroids, alkaloids, flavonoids, cyanogenics, cardiac glycosides, saponins, coumarins, tannins, quinones and sesquiterpenlactones. For the antioxidant activity of D. moldavica L and A. mexicana ssp., the best antioxidant activity was the extract of methanol 85.25% and 86.52% -flower, 81.48% -leaf, 84.78% stem respectively. The anti-inflammatory activity of the hexane extract of A. mexicana ssp. flower, presented a 56.94% inhibition of edema and a 5.63% inhibition of inflammation. The hexane extract from both plants decreases inflammation by 50% in the external ear edema.

Introducción

La inflamación se define como la respuesta local de los tejidos de mamíferos que sufren una lesión debido a cualquier agente. Es una reacción de defensa del cuerpo para evitar la propagación del agente perjudicial y para eliminar las células necrosadas. La inflamación puede ser causada por bacterias, virus, hongos, parásitos, reacción antígeno-anticuerpo, trauma mecánico, venenos orgánicos e inorgánicos y cuerpos extraños. Los signos de la inflamación incluyen enrojecimiento, hinchazón, calor, dolor y pérdida de la función, en la lesión se liberan un gran número de sustancias en las que los radicales libres de oxígeno y nitrógeno se ven involucrados en el proceso inflamatorio para el daño tisular. La inflamación es una de las manifestaciones más comunes de muchas enfermedades que afectan a millones de personas en el mundo y aunque existe un gran número de tratamientos, existe aún la necesidad de nuevas moléculas que pudieran tener menos efectos adversos a los tratamientos ya existentes. (Gómez-Estrada et al., 2011; Zaa et al., 2012).

Dracocephalum moldavica (toronjil azul) planta anual aromática que alcanza un tamaño de 15-30 cm de altura, generalmente ramificados desde cerca de la base, hojas oblongo-ovadas, crenadas a dentadas, flores dispuestas en racimos terminales de color azul-violeta. *Agastache mexicana ssp mexicana* (toronjil morado) es una hierba de unos 40 a 60 cm de altura. Sus tallos son cuadrados. Sus hojas tienen forma de lanza, los bordes de las hojas son dentados y con pelos por el envés. Tiene las flores dispuestas en racimos terminales, en número de 5 hasta 20, con forma tubular, de color rojo vivo o rojo-morado; es una planta aromática (Estrada-Reyes et al., 2004).

La Organización Mundial de la Salud estima que más del 70% de la población mundial tiene que recurrir a la medicina tradicional para mejorar su calidad de vida. (OMS, 2014). Pese a que más de 1200 plantas en el mundo son empleadas en el control empírico de algunas enfermedades, la gran mayoría no han sido investigadas farmacológicamente. El objetivo de este trabajo es la caracterización fitoquímica y evaluar la actividad antiinflamatoria de *D. moldavica. L* y *A. mexicana ssp mexicana* en ratones CD1.

Metodología

Los toronjiles *D. moldavica. L* y *A. mexicana ssp mexicana* se obtuvieron del Estado de México, se separaron las hojas, tallo y flor, se secaron durante 72 h a 35 °C ± 2 °C, una vez secas, se maceraron en un mortero; muestras de 5 g se mezclaron en 15 mL de hexano y metanol, se sonicó durante 15 minutos, se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. Se realizó el tamiz fitoquímico de cada uno de los extractos de ambas plantas (Lock, 1994; Soto-Vásquez, 2015)

Actividad antioxidante con radical DPPH

Se preparó una solución con el radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) $6*10^{-5}$M en metanol, protegiéndolo contra la luz; posteriormente se midió la absorbancia del radical a 517 nm. Para realizar la prueba se añadieron 2 mL del radical DPPH y 50 µL de la muestra sin dilución; se agitó y a los 30 minutos se leyeron las muestras a una longitud de 517 nm en un espectrofotómetro Perkin-Elmer. La curva tipo se realizó con Vitamina C con concentraciones de 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.2, 0.22 y 0.24 mg/mL (Brand-Williams et al., 1995; Kuskoski et al., 2005; Puertas et al., 2009).

Actividad Antiinflamatoria

Se usaron ratones CD1 de 20 a 25 g alimentados con alimento para roedores y agua *ad limitum,* con luminosidad de 12 horas diarias y temperatura promedio de 28 °C. Se distribuyeron aleatoriamente en lotes de 5 animales cada uno, y se administraron 100 µL Tween 80 /120 mg/Kg ratón del extracto cetónico de la hoja, tallo y flor de verdolaga en cada uno de los grupos experimentales, el fármaco de referencia fue la indometacina (10 mg/kg ratón), una hora después de administrado el extracto y el fármaco se produce el edema auricular. En el pabellón auricular derecho se inyectan 50 µL de aceite de crotón al 5%. Tres horas después de la inducción de la inflamación, los animales son sacrificados por dislocación cervical y se toman muestras de 5 mm de diámetro de cada oreja, se pesan en una balanza analítica y posteriormente se calcula la diferencia entre el peso de la oreja tratada y el de la oreja control. La actividad antiinflamatoria se expresa a través del porciento de inhibición del edema con respecto al grupo control. (Gómez-Estrada et al., 2011).

El porcentaje de inhibición de la inflamación se calcula con la ecuación 1.

Ecuación 1

$$\%de\ inhibición\ de\ la\ inflamación = \left(\frac{C-T}{C}\right) x\ 100$$

Donde:

C= Control-aceite de crotón-sin tratamiento
T= Tratado extracto/ Fármaco
El porcentaje de inflamación se calcula con la ecuación 2.

Ecuación 2

$$\% \, de \, inflamación = \left(\frac{T \, x \, 100}{ST}\right) - 100$$

Donde:

T= media del peso de orejas tratadas
ST= media del peso de orejas sin tratamiento

Resultados y discusión

En el análisis fitoquímico de *D. moldavica. ssp mexicana* resultó positivo a fenoles, esteroides, alcaloides, flavonoides, glucósidos cardíacos, saponinas, cumarinas, taninos y azúcares reductores mientras tanto *A. mexicana ssp. mexicana* (toronjil morado) hoja , tallo y flor, presentó los doce metabolitos secundarios estudiados en este trabajo, fenoles, esteroides, alcaloides, flavonoides, cianogénicos, glucósidos cardiacos, saponinas, cumarinas, taninos, quinonas, azúcares reductores y sesquiterpenlactonas que pueden ser responsables de la actividad biológica que presentan las plantas.

Actividad antioxidante

Para la curva estándar de DPPH se utilizó la vitamina C. La linealidad de la curva fue de 0.997. El % de inhibición se determinó despejando la ecuación de la recta. La mayor capacidad antioxidante con el extracto de metanol la presento el tallo de toronjil morado 86.52% de inhibición y el toronjil azul con 85.24% de inhibición. Por otro lado en el extracto con hexano el tallo y la hoja de toronjil morado presentaron el mayor % de inhibición 14.15 y 5.18 respectivamente. Al realizar la determinación con Vitamina C los resultados obtenidos de la actividad antioxidante, se han expresado en equivalentes de vitamina C (VEAC).

Tabla 1. Capacidad antioxidante de los extractos de toronjil con el radical DPPH.

	Metanol		Hexano	
Muestra	% Inhibición	Capacidad antioxidante VEAC (mg de eq. de vitamina C/100g de muestra	% Inhibición	Capacidad antioxidante VEAC (mg de eq. de vitamina C/100g de muestra
Toronjil Azul	85.25	503.10	4.16	74.61
Toronjil morado Flor	86.52	474.33	5.18	74.61
Toronjil morado Hoja	81.44	468.42	14.15	124.07
Toronjil morado Tallo	84.78	483.16	1.92	47.52

Los datos son el promedio de una n=3

En la tabla 2 se observa que *A. mexicana ssp. mexicana* (toronjil morado flor hexano) presentó un mayor porcentaje de inhibición aproximadamente del 57% así como un porcentaje de inflamación menor del 6% aproximadamente, por lo que es un excelente antiinflamatorio comparado con el fármaco indometacina usado como referencia el cual solo inhibió la inflamación un 49% y presentó un porcentaje de inflamación de 22.5%.

Tabla 2. Actividad antiinflamatoria de *D. moldavica. L* (toronjil azul) y A. mexicana ssp. mexicana (toronjil morado).

Extracto	% de inhibición	% de inflamación
Indometacina	49.41	22.54
Toronjil Azul hexano	37.64	19.92
Toronjil Azul metanol	37.06	9.83
Toronjil Morado Flor hexano	56.94	5.64
Toronjil Morado Flor metanol	43.55	15.73

Los datos son el promedio de una n=3

Conclusiones

La mayoría de las plantas usadas en México en los procesos inflamatorios son por testimonios empíricos, por lo que es importante su estudio. Los tres extractos estudiados de los toronjiles, presentaron actividad antiinflamatoria en el modelo de edema auricular en ratones CD1.

El estrés oxidativo ha sido asociado a varias enfermedades como quemaduras, artritis, bronquitis, colitis, demencia, cáncer, etc. es por ello que el uso de antioxidantes es estudiado en el tratamiento de enfermedades que cursan con procesos inflamatorios. *D. moldavica. L* y *A. mexicana ssp. mexicana*, son plantas con gran actividad antioxidante

que puede ser utilizada en el tratamiento de varias enfermedades que presenten un proceso inflamatorio. Los toronjiles estudiados son plantas comestible usadas en la medicina tradicional que puede ser una alternativa como auxiliar en los procesos inflamatorios.

Agradecimientos

Proyecto apoyado por COFFA y SAPPI del Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT- *Food Science and Technology,* 28: 25-30.

Estrada-Reyes R., Aguirre-Hernández E., García-Argáez A., Soto-Hernández M., Linares E., Bye R., Heinze G., Martínez-Vázquez M. (2004). Comparative chemical composition of *Agastache mexicana subsp mexicana and A. mexicana* subsp. *Xolocotziana. Biochem System Ecol*., 32: 685-694.

Gómez-Estrada H. A., González-Ruiz K. N., Medina J. D. (2011). Actividad Antiinflamatoria de Productos Naturales. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas.,* 10: 182-217

Kuskoski M., Asuero A., Troncoso A. (2005). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Cienc Tecnol Aliment Campinas.,* 25: 726-732.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017

Año 3
Número 3

Efecto potenciador del sueño de los extractos totales de toronjil morado y toronjil azul

Hurtado Mariles Alejandro Jonathan*, Jiménez Zúñiga Marcos Ignacio,
Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes

Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento de Bioprocesos, Laboratorio de Farmacología. Av. Acueducto de Guadalupe S/N, Gustavo A Madero, Barrio La Laguna Ticoman, Ciudad de México. 07340. México.

*Autor para correspondencia: alejandroj_hm@hotmail.com

Recibido:
19/julio/2017

Aceptado:
16/octubre/2017

Palabras clave
Sueño
Toronjil
Extractos

Keywords
Sleeping
Toronjil
Extracts

RESUMEN

El toronjil morado (*Agastache mexicana ssp. mexicana*) y el toronjil azul (*Dracoccephalum moldavica L.*) conocidos así en la medicina tradicional mexicana, se utiliza en el tratamiento de la ansiedad, estrés y recientemente en el tratamiento de enfermedades relacionadas con el Sistema Nervioso Central. En el presente trabajo se prepararon extractos totales metanólicos de ambas especies, se extrajeron los metabolitos secundarios por sonicación y se realizaron pruebas cuantitativas de los metabolitos. La mayor concentración de metabolitos secundarios la presentó el toronjil morado. Se prepararon los extractos con Tween 80% y se administraron en una concentración de 20 mg/Kg a cada ratón de la cepa CD-1, se ocuparon como control pentobarbital, cafeína, magnesio y clonazepam, después de 30 min se administró por vía intraperitoneal pentobarbital como inductor de sueño dando como resultado, 86.22 ± 2.4888 y 97.66 ± 2.1213 [min] de tiempo de sueño del toronjil morado y toronjil azul respectivamente.

ABSTRACT

The toronjil morado (*Agastache mexicana ssp. mexicana*) and the toronjil azul (*Dracoccephalum moldavica L.)* known in traditional Mexican medicine are used in the treatment of anxiety, stress and recently in the treatment of diseases related to the Nervous System Central. In the present work, total methanolic extracts of both species were prepared, the secondary metabolites were extracted by sonication and quantitative tests were performed on the metabolites. The highest concentration of secondary metabolites was presented by toronjil morado. The extracts were prepared with 80% Tween and administered at a concentration of 20 mg/Kg to each mouse of the CD-1 strain, Were dealt with pentobarbital, caffeine, magnesium and clonazepam as control, after 30 min was administered intraperitoneally pentobarbital as a sleep inducer resulting in 86.22 ± 2.4888 and 97.66 ± 2.1213 [min] sleep time of toronjil morado and toronjil azul respectively.

Introducción

El sueño es el estado de inconsciencia reversible durante el cual se observa una disminución de los niveles de la actividad fisiológica y el individuo se encuentra en situación de extrema vulnerabilidad (Drucker-Colin et al., 1979).

Existe una dificultad para dormir, por lo que el sistema inmunológico se ve afectado lo que expone al individuo a contraer enfermedades y causa de fatiga, lo que incide significativamente en las actividades diarias, disminuye la concentración mental, causa de cefaleas, artralgias y depresión, entre otros padecimientos (Drucker-Colin et al., 1979).

En la literatura se encuentran un gran número de reportes de plantas medicinales pertenecientes a diferentes familias, que muestran tener algún efecto a nivel del Sistema Nervioso Central (SNC); se han reportado efectos psicoanalépticos, psicolépticos y psicodislépticos (Carlini, 2003).

En la medicina tradicional mexicana, Dracocephalum moldavica L. se conoce como "Toronjil chino", "Toronjil extranjero" o "Toronjil azul". Se utiliza como tranquilizante y como agente sedante. Esta especie tiene un agradable olor a limón y se le atribuyen propiedades de relajación, los análisis de su aceite esencial revelaron la presencia de Geraniol y Citral, lo que podría explicar sus propiedades tranquilizantes (Carlini, 2003).

De acuerdo con Santillan et al. (2008) Agastache mexicana ssp. mexicana, conocida en México con los nombres de toronjil, olotillo, abejera, cidronela y melisa, es una hierba de 40 a 50 cm de largo, muy aromática al estrujarse. Esta especie se encuentra distribuida en los estados de Chihuahua, Durango, Guerrero, Jalisco, Michoacán, Estado de México, Puebla, Veracruz y Morelos (Reyes et al., 2005). Esta especie de Agastache ha sido usada en la medicina mexicana para el tratamiento de hipertensión, ansiedad y estrés.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la actividad potenciadora del sueño de los extractos metanólicos de toronjil morado (*Agastache mexicana* ssp. mexicana) y del toronjil azul (Dracocephalum moldavica L.) en ratones CD-1.

Metodología

Extracción de metabolitos secundarios

Se obtuvieron los extractos totales de las plantas de toronjil morado (*Agastache mexicana* ssp. mexicana) y toronjil azul (*Dracocephalum moldavica L.*), ocupando todas las partes aéreas: flor, tallo y hoja. Tras haber obtenido polvos finos de las plantas, se pesaron 45 g de cada una de las plantas y se adicionaron 200 mL de metanol, para obtener por sonicación los extractos totales de cada uno de los toronjiles, estos extractos se utilizaron para la cuantificación de fenoles y flavonoides; así como para el modelo in vivo .

Se cuantificaron fenoles y flavonoides de los extractos totales por métodos espectrofotométricos UV (Singleton y Rossi, 1965; Chang et al., 2002), debido a que estos extractos presentan metabolitos secundarios cuya propiedad farmacológica están relacionada con un efecto sedante (Estrada et al., 2014).

Inducción del sueño en modelo *in vivo*

Se utilizaron ratones hembra *Mus musculus* de la cepa CD-1 de 25 a 35 g de peso. Los ratones se dividieron en grupos de n=11 para formar 6 lotes como se muestra en la tabla 1, con libre acceso al agua y alimento, manteniendo un ciclo de luz/oscuridad invertido de 12 h/12 h a una temperatura entre 20-22 °C.

Tabla 1. Tratamientos experimentales.

Grupo	Tratamiento	n
Experimental	*Agastache mexicana ssp. mexicana* extracto total 20 mg/Kg de peso	11
	Dracocephalum moldavica L. extracto total 20 mg/Kg de peso	11
Control	Clonazepam 0.5 mg/Kg de peso	11
	Cafeína 7.5 mg/Kg de peso	11
	Magnesio 1.53 mg/Kg de peso	11
	Pentobarbital 42 mg/Kg de peso	11

El uso y cuidado de los animales se llevó a cabo siguiendo los lineamientos establecidos en la norma NOM-062-ZOO-1999 que establece las especificaciones técnicas para la producción, cuidado y uso de los animales de laboratorio.

La concentración de los extractos metanólicos totales de toronjil morado y toronjil azul administrados fue de 20 mg/Kg de peso de ratón los cuales se disolvieron en tween al 80%.

Se prepararon clonazepam, cafeína y magnesio a una concentración de 0.5, 7.5, 1.53 mg/Kg de peso de ratón respectivamente disueltas en solución salina.

La administración de los extractos totales y controles se realizó por vía oral 100 µL, para el extracto;

mientras que los controles se le administraron las dosis correspondientes de acuerdo al peso promedio de los ratones 30 min antes de administrar el pentobarbital.

Para medir esta actividad se observa el lapso que tardaron en despertar, desde su administración del pentobarbital y hasta el tiempo final de la prueba.

Resultados y discusión

Utilizando el método de cuantificación de Singleton y Rossi (1965) y Chang et al. (2002), observamos que el toronjil morado es quien tiene una mayor concentración de fenoles y flavonoides respecto al otro toronjil (Tabla 2).

Tabla 2. Cuantificación de metabolitos secundarios, flavonoides y fenoles totales.

Prueba	Flavonoides [mg eq. de quercetina /g de muestra]	Fenoles [mg eq. de ácido gálico /g de muestra]
Extracto de toronjil morado	3.6311±0.0160	2.1186±0.0025
Extracto de toronjil azul	2.5462±0.0019	1.6657±0.0034

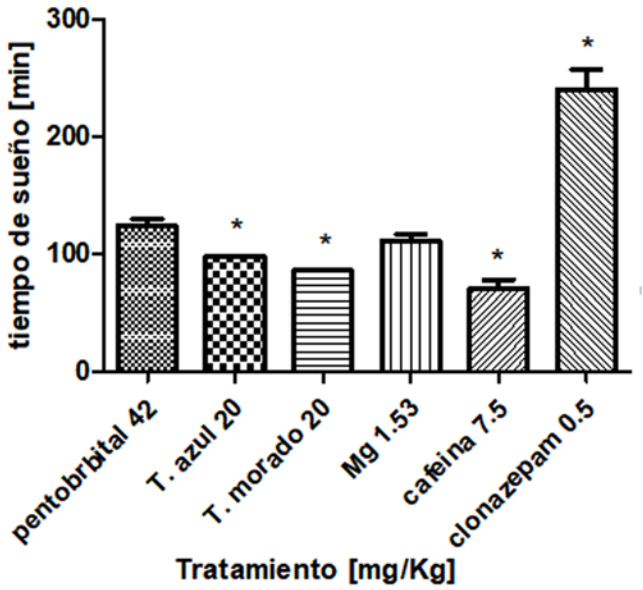


Figura 1. Tiempo de sueño del extracto de toronjil azul y del extracto de toronjil morado a 20 mg/Kg, pentobarbital a 42 mg/Kg, magnesio a 1.53 mg/Kg, cafeína a 7.5 mg/Kg y clonazepam a 0.5 mg/kg, los valores indican la media ± DS de una n= 11 en cada grupo con p< 0.05 *, en relación con el pentobarbital, ANOVA de una vía DUNNETT.

El extracto de ambos toronjiles a una dosis de 20 mg/Kg tiene un comportamiento similar al pentobarbital a 42 mg/Kg siendo este el inductor de sueño, lo indica que tiene un comportamiento sedante, tranquilizante o inductor de sueño, más no alarga el tiempo de sueño como se aprecia con el clonazepam (Figura 1), esto se puede deber a la interacción con los diferentes metabolitos presentes en el extracto, principalmente los flavonoides como se puede observar en la tabla 2.

Si se aumenta la dosis de los extractos se podríamos llegar a un efecto similar al clonazepam; lo que indicaría que a demás de tener efecto inductor de sueño potencializaría el tiempo de sueño.

Estrada et al. (2014) mencionaron que los flavonoides tienen actividades como ansiolítico, sedante y antidepresivo; mientras que Reyes et al. (2005) descubrieron que tienen más propiedades como fortalecimiento de los capilares sanguíneos, mejoradores de las funciones de oxigenación en los tejidos y como antiinflamatorio.

Estos flavonoides pueden ser los responsables de la actividad potenciadora del sueño, ya que se ha reportado que los flavonoides ejercen cierto efecto sobre el Sistema Nervioso Central (SNC), ayudando en diversas patologías que se generan en este sistema (Estrada et al., 2014).

Conclusiones

La mayor concentración de metabolitos secundarios derivados de los flavonoides y fenoles la presentó el extracto del toronjil morado, los flavonoides son importantes para la actividad de sueño ya que se ha demostrado que inducen el sueño de manera natural

Ambos extracto presentaron una diferencia significativa respecto al tratamiento con clonazepam, por lo que ambos extractos inducen el sueño; más no lo potencian.

El magnesio no presentó diferencia significativa contra el pentobarbital por lo que podemos decir que se puede utilizar como inductor en lugar de éste ya que se comportan igual.

Agradecimientos

A la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional, por el apoyo al proyecto SIP 20164789.

Referencias

Carlini E. A. (2003). Plants and the central nervous system. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 75: 501-512.

Chang C., Yang M., Wen H., Chern J. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *Journal of Food and Drug Analysis*, 10: 178-182.

Drucker-Colin R., Shkurovich M., Sterman M. (1979). The functions of sleep. New York: Academic Press.

Estrada-Reyes R., López-Rubalcava C., Ferreyra-Cruz O. A., Dorantes-Barrón A. M., Heinze G., Aguilar J. M., Martínez-Vázquez M. (2014). Central nervous system effects and chemical composition of two subspecies of *Agastache mexicana*; an ethnomedicine of Mexico. *Journal of Ethnopharmacology*, 153: 98-110.

NORMA Oficial Mexicana NOM-062-ZOO-1999, Especificaciones técnicas para la producción, cuidado y uso de los animales de laboratorio.

Reyes R. S., Rojas I., Arvizu G., Muñoz D., Pérez D., Sucilla M. (2005). Caracterización del potencial fitotóxico de *Agastache mexicana* (kunth.) Lint et epling. *Investigación universitaria multidisciplinaria: Revista de Investigación de la Universidad Simón Bolívar*, 2: 14-20.

Santillán Ramírez, M. A., López Villafranco M. E., Aguilar Rodríguez S., Aguilar Contreras A. (2008). Estudio etnobotánico, arquitectura foliar y anatomía vegetativa de *Agastache mexicana* ssp mexicana y *A. mexicana ssp. xolocotziana. Revista mexicana de biodiverisdad* 79: 513-524.

Singleton V., Rossi. J. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal Enology Viticulture*, 16: 144-158.

Índice de Autores

A

Acevedo Afanador Laura María 228
Acevedo Trejo Dulce Belen 248
Acosta Slane Damaris 163
Acosta Zepeda Adrian 363, 387
Aduna Espinosa Enrique 329, 622
Aguilar Carrasco Luis Ángel 703
Aguilar Pliego Julia 355
Aguilera Martínez Luis Erasmo 49
Aguirre Cabrera Carla 274
Aguirre Jones Martha Patricia 115
Alarcón Ángeles Georgina 659
Alatriste Trejo Kiichi 669
Alfaro Fuentes Ricardo 62, 174
Almanza Hernández Fernando 20
Álvarez Feregrino Ruth 449
Álvarez Rodríguez Carmen 73, 78, 100
Alvarez Toledano Cecilio 305
Ángeles Beltrán Deyanira 203, 509, 514, 529
Aragón Alberto Lizbeth 62
Arce Estrada Elsa Miriam 437, 443
Arellano Martínez Luis Antonio 49
Ariza Ramírez Jorge Luis 274
Arredondo Martínez Gabriela Verenice 566
Arroyo Carranza Sandra Luz Maribel 269
Avalos Bravo Armando Tonatiuh 35, 617
Avendaño Gómez Juan Ramon 549
Ávila Jiménez Miguel 490, 676
Ayala Sánchez Daniel 560

B

Baché Ortega Emely 62
Barceló Quintal Icela Dagmar 210, 221, 262
Barrera Calva Enrique 455
Bartolo Zarate Alfonso 669
Bautista Hernández Claudia Isbeth 339, 601
Bautista Ramírez María Esther 665, 720
Brígido Martínez Jorge Alberto 256

C

Cabrera Sierra Román 443
Cabrera Vivas Blanca Martha 269, 274
Callejas Fernández José 543
Camacho Gamiño Ana Fabiola 62
Camargo Ortiz Verónica 184
Campero Celis Antonio 572
Canales Martínez Margarita 687
Carranza Escárcega Adriana Paola 589
Carranza Valencia Estela 287
Carreto Cortés Enrique 400
Castañeda Briones María Teresa 676
Castañeda Ramírez Aldo Arturo 520, 529
Castro Lino Alejandra 703
Castro Sotelo Laura Verónica 320, 549
Cerón Montes Genaro Iván 26
Cervantes Cuevas Humberto 583, 589
Colín Luna José Antonio 455
Collins Martínez Virginia Hidolina 509
Contreras Contreras Ricardo 195, 287
Contreras Larios José Luis 203
Contreras Ruiz José Luis 256
Corona Alonso Adriana 279
Corral López Elpidio 480
Corrales Luna Mónica 443
Correa Basurto José 632
Correa Martinez Maria Del Rocio 622
Cortez Mercado Elizabeth 184
Cortezano Arellano Omar 612
Cruz Alejandro 665
Cruz Colín María del Rocío 490, 676
Cruz Hernández Mónica 703
Cruz Sánchez Tonatiuh Alejandro 687
Chávez García María de Lourdes 400, 406, 425
Chávez Martínez Margarita 471, 480, 490, 676
Chávez Rivas Fernando 312, 463
Chávez Sandoval Blanca Estela 471
Chilpa Navarrete Arturo 237
Chirino Galindo Gladys 78, 89, 125, 709

D

De la Cruz Morales Karla 659
Delgado R. Francisco 632
Díaz Fonseca Alfonso 683
Díaz-Barriga Arceo Lucia 395, 431
Dinorín Arrieta Julieta 683
Domínguez Esquivel José Manuel 325
Domínguez Soria Víctor Daniel 355

E

Espinoza Tapia Julio César 455
Espinoza-Castañeda Marisol 676
Estrada Garza Edgar Allan 693
Ezeta Mejía Araceli 437, 443

F

Farrera Borjas Ismael del Angel 348
Flores Bustamante Jesús Antonio 554, 560

Flores Castillo Zabdi Ahlai 274
Flores Moreno Jorge Luis 329, 622
Flores Valverde Erasmo 203, 228, 256
Franco Hernández Olivia 720
Fregoso Padilla Martha María de Lourdes 73, 100

G

Galindo Pérez Ezel Jacome 471
Gaona Uribe Jessica Guadalupe 89, 709
Gárate Morales José Luis 683
Garay Rodríguez Maritza E. 418
García Albortante Julisa 210, 221, 262
García Estrada José Guadalupe 49
García Franco Francisco 471
García Martínez Magdalena 210
García Mejía Tania Ariadna 400, 425
García Sánchez Miguel Ángel 42
Garfias García Elizabeth 20
Garibay Febles Vicente 395, 431
Garza Olguín Jorge 345
Gaviria González Llaraí Carolina 56
Godínez Fernández José Rafael 652
Gómez Hernández Martín 659
Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes 26, 665, 720, 724
González Arias Erika 676
González Benítez Lino Francisco 355
González Castil Alejandra 195
González Díaz Francisco 20
González García Federico 572
González González José Tenoch 210
González Reyes Leonardo 395, 431, 455
González Sánchez Guillermo 163
González Santiago Berenice 42
Goñi Cedeño Hermilo 480
Guevara Balcázar Gustavo 632
Guevara Villa María del Rayo Graciela 669
Gutiérrez Arzaluz Mirella 381, 413, 418
Gutiérrez Carrillo Atilano 348, 351
Gutiérrez Herrera Salvador 78
Gutiérrez-Ruiz Margarita 139, 146

H

Haro Pérez Catalina 543
Hernández Aguayo Diego 305
Hernández Aguilar Jorge 637
Hernández Alcalá Alejandro 595
Hernández Alcantar Carlos 189
Hernández Martínez Leonardo 471, 480, 490
Hernández Moreno Edgar Josafat 203
Hernández Pérez Isaías 312, 431, 455, 463
Hernández Torres Mario Alberto 693
Holguín Quiñones Saúl 67, 566
Hurtado Mariles Alejandro Jonathan 724
Hurtado Y De la Peña Marcela 659

I

Isidro Hernández Karina 395
Iuga Cristina 178, 189

J

Jiménez Barrera Humberto 345
Jiménez Hernández Marcos 583
Jiménez Zúñiga Marcos Ignacio 724
José Tapia Luisa 449
Juárez Lucero Jorge Jaime 669
Juárez Pérez Isac 560
Juárez Robles Diana Elizabeth 406

K

Kaziev Garry Z. 566

L

Lara Corona Víctor Hugo 348
Ledesma Motolinía Mónica 543
Lomas Romero Leticia 345, 348, 351, 607
López Cortes José Guadalupe 299, 305
López Escobedo José Reginaldo 287
López Medina Ricardo 376, 387, 509, 520
López Olivares Guadalupe 703
López Pérez Lidia 503
López Sánchez Felipe 279
López Santiago Norma Ruth 139, 146
López Urrutia Yolanda Gabriela 139
López Urrutia Roberto Eduardo 125
Lozoya Marquez Luis Armando 163
Luna Paz Ricardo 395
Luna Velasco María Antonia 163

M

Mandujano Piña Manuel 73
Manríquez Ramírez María Elena 320, 437, 443
Marcos May Lozano 372
Martínez Arroyo Ricardo 583
Martínez Cortés Dulce Maribel 26
Martínez Cruz Ivonne Karina 607
Martínez Delgadillo Sergio 178, 189
Martínez García Martha 73, 78, 100, 125
Martínez Paz Karen Edith 146
Maubert Franco Ana Marisela 363, 387, 520, 529

May Lozano Marcos 376, 387
Medina López José Raúl 659
Medina Mendoza Manuel 509
Meléndez Balbuena Lidia 269, 274
Meléndez Estrada Jorge 279
Méndez Hernández Andrés Abisaí 697
Mendoza Escamilla Víctor 143, 178
Miranda Olvera Alma Delia 325
Miranda Velásquez Lylia Graciela 697
Molina González María Graciela 73, 100
Monroy del Angel Samuel 437
Morales Mora Miguel 178, 189
Morales Sánchez Leticia Andrea 67, 108, 566
Morales Sánchez Virginia 67, 108
Morales Serna José Antonio 345, 348, 351, 607
Morales Zamudio Enrique 139, 146
Morán Velázquez Adrián 329
Mugica Álvarez Violeta 381, 413, 418

N

Naranjo Castañeda Felix Antonio 471, 480, 490
Negrete Mendoza Fernanda Angelita 174
Negrón Silva Guillermo Enrique 345, 601, 607, 612
Nicolás Antúnez Javier 520
Nieto Velázquez Silvia 154
Nolasco Fidencio Juan Jesús 632

O

Ocotitla Rojas Nancy 35
Ochoa Bernal Thalía 720
Olayo González Roberto 652
Olguín López Bary Sarahy 20
Orea Flores L. 274
Ortega Alfaro María del Carmen 299, 305
Ortega Jiménez Fernando 49, 299, 305, 632
Ortiz Gutiérrez Felipe 669
Ortiz Romero Vargas María Elba 184, 595
Osornio Berthet Luis Jesús 210

P

Pablo Alvarado Mayra Karina 683
Padilla Ramírez Amando 554, 560
Páez Hernández María Elena 154
Palma Aramburu Felipe 418
Palomar Morales Martin 89, 125, 709
Panamá Armendáriz Mauricio 554, 560
Penieres Carrillo José Guillermo 49, 299, 305, 687
Peña Rosas Ulises Angel 683
Perales Vela Hugo Virgilio 56
Pérez Martínez Diego 345, 351
Pérez Silva Irma 154

Q

Quezada Cruz Maribel 26
Quirino Flores Luis 554

R

Ramirez Cortina Clementina Rita 228, 248
Ramírez Cuevas Brenda 320
Ramírez Monroy Armado 269
Ramírez Pérez Julia Helena 549
Ramírez Quirós Yara 184, 595
Ramos Villaseñor José Manuel 299
Rangel Núñez José Luis 20
Rangel Reyes David A. 35
Rangel Zamudio Luis Ignacio 115
Recova Cruz Mónica Elizabeth 387
Reyes Mateos Laura Coral 709
Ríos G. Hulme 632
Rocha Chiu Luis 554
Rodríguez Arzave Juan Antonio 693, 697
Rodríguez Carrasco Estefania 381
Rodríguez Flores Tatiana 376
Rodríguez Pérez Betsabé 687
Rojas García Elizabeth 363, 387, 520, 529
Rojas Ochoa Luis Fernando 543
Romero Hernández Adrián 443
Romero Lujambio Silvia Idalia 56
Romo Toledano Jesús Humberto 237
Rubio Romero Rubith 503

S

Salas Avalos Nayely Selene 406, 425
Salas Téllez Enrique 665
Salazar Peláez Mónica Liliana 184
Salazar Rojas Víctor Manuel 56, 100
Salazar Salazar Rodrigo 514
Salcedo Álvarez Martha Ofelia 56
Salcedo Luna María Cecilia 480, 490
Sampedro Duran Javier 413
Sanchez Ayala Aleph 189
Sánchez Dolores Miguel Ángel 339
Sánchez Minero José Felipe 617
Sánchez Sánchez Manuel 355
Sánchez Viveros José Manuel 312, 455, 463
Santana Cruz Alejandra 329, 622
Santiago García Dirce 400
Santiago Rueda Luis 560
Santoyo Stephano Martha Alicia 693, 697
Segura Bailón Brenda Anahí 652
Serna Villalobos Lisbeth Joselyn 669

Serra Rojas de la Barrera Montserrat ... 709
Serratos Álvarez Iris Natzielly ... 572, 652
Silva Oliver Guadalupe ... 617
Singh Sidhu Parampal ... 617
Solano Ramírez Nereida ... 703
Solís Correa Hugo Eduardo ... 184, 210, 221
Soria Domínguez Víctor Daniel ... 637
Soriano Santiago Miriam ... 572
Soto Estrada Ana María ... 572, 652
Soto López Ismael ... 703
Soto Portas María Lídice ... 329, 622
Soto Téllez María de la Luz ... 480
Stepnova Anna F. ... 566
Suarez Parra Raúl ... 395, 431

T

Tania Ariadna García Mejía ... 406
Tello Solís Salvador Ramón ... 646
Torres Mentado Dulce María ... 269
Torres Rodríguez Miguel ... 381, 413, 418, 503
Trujillo García Pilar ... 683
Trujillo Hernández Antonia ... 73, 100

U

Urbieta Ubilla Beatriz Rosalia ... 89, 125

V

Valenzuela Castro Gabriela Edith ... 163
Valenzuela Zapata Miguel Ángel ... 376
Valero Rocha Francisco Javier ... 589
Valladares Rodríguez María Rita ... 203, 228, 256
Vázquez Lozano Patricia ... 195
Vázquez Medrano Josefina ... 56
Vázquez Moreno Flavio ... 549
Vázquez Vilchis Rubén Nestor ... 431
Vega Paz Araceli ... 221
Vera Pérez Jonathan ... 26
Vergara Arenas Blanca Ivonne ... 351
Vicente Escobar Jonathan Osiris ... 652
Villanueva Santiago María Guadalupe ... 78, 125
Viniegra Ramírez Margarita ... 572

X

Xrustalev Víctor N. ... 566

Z

Zacahua Tlacuatl Gregorio ... 312, 463
Zamora Celis, Blanca ... 115
Zamora Ibarra Ana ... 178
Zamora Villafranco Erika ... 221
Zariñán Jiménez Martha Georgina ... 325
Zaxárovich Káziev Garry ... 108