ISSN: en trámite
Publicación anual

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2018

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

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

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. Rosa María Espinosa Valdemar
JEFA ENCARGADA DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Dr. Francisco González Díaz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Dr. José Alejandro Reyes Ortíz
JEFE ENCARGADO 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. Felix Antonio Naranjo Castañeda

M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
COMITÉ EDITORIAL

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Año 4, Número 4, enero-diciembre de 2018, 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: 20 de diciembre de 2018. Tamaño del archivo 48.8 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.	Nombre	Institución	País
1	Acevedo Ramírez Perla María del Carmen	Universidad Nacional Autónoma de México	México
2	Aguilar Rodríguez Enrique	Instituto Politécnico Nacional	México
3	Alpízar Ramos Ma. del Socorro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
4	Álvarez Pérez José Raziel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
5	Álvarez Ramírez Miriam	Universidad Vasco de Quiroga	México
6	Arce Estrada Elsa Miriam	Instituto Politécnico Nacional	México
7	Arrizabalaga Reynoso Ana Margarita	Universidad Autónoma del Estado de México	México
8	Ávila Córdova Liliana Ivette	Universidad Autónoma del Estado de México	México
9	Bastos Arrieta Julio Alonso	*Technische Universität Dresden*	Alemania
10	Belandria Vivas Lusbely María	*Universidad de Los Andes*	Venezuela
11	Bencomo Trejo Daniel Gerardo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes	México
12	Bernabe Pineda Margarita	Universidad de la Cañada	México
13	Camacho Díaz Brenda Hildeliza	Instituto Politécnico Nacional	México
14	Camarena Jiménez Teresa María Cristina	Instituto Politécnico Nacional	México
15	Caminal Saperas Gloria	*Institut de Química Avançada de Catalunya*	Spain
16	Carreto Cortés José Martín Enrique	Universidad Nacional Autónoma de México	México
17	Carrillo Chávez Myrna Teresa	Universidad Nacional Autónoma de México	México
18	Carrillo Montes Juan Pablo	Universidad Nacional Autónoma de México	México

19	Castilla Hernández Patricia	Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco	México
20	Castro Arellano José Javier	Instituto Politécnico Nacional	México
21	Chávez Bautista Rosendo	Consultor en Ingeniería Ambiental	México
22	Chávez Castillo Marilú	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
23	Contreras Tapia Jesús	Universidad Nacional Autónoma de México	México
24	Contreras Tinoco Carla Edith	Instituto Politécnico Nacional	México
25	Corona Álvarez Gumercinda	Instituto Politécnico Nacional	México
26	Coronado Maldonado Margarito	Instituto Politécnico Nacional	México
27	Cosio Castañeda Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
28	Crisóstomo Lucas Carmela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
29	Cuevas Díaz María del Carmen	Universidad Veracruzana	México
30	Cuevas García Rogelio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
31	Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio	*Universidad de Los Andes*	Venezuela
32	Díaz Flores Martha	Universidad Autónoma del Estado de México	México
33	Domínguez Patiño Martha Lilia	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
34	Durand Alcántara Carlos Humberto	Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco	México
35	Espejel Montes Juan José	Instituto Politécnico Nacional	México
36	Flores Álamo Marcos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
37	Flores Morales Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
38	Flores Pérez Blas	Universidad Nacional Autónoma de México	México

39	Flores Rodríguez Gregoria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
40	Galicia Luna Luis Alejandro	Instituto Politécnico Nacional	México
41	García Márquez Alfonso Ramón	Universidad Nacional Autónoma de México	México
42	García Ortega Héctor	Universidad Nacional Autónoma de México	México
43	García Ramos Juan Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
44	Gerlach Barrera Luis Ernesto	Universidad de Sonora	México
45	Gómez García José Francisco	Universidad Nacional Autónoma de México	México
46	Gómez Yañez Carlos	Instituto Politécnico Nacional	México
47	Gracia Mora Jesús	Universidad Nacional Autónoma de México	México
48	Gutiérrez Amador María del Pilar	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
49	Hernández Fernández Javier	Instituto Politécnico Nacional	México
50	Hernández Millán Gisela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
51	Ibarra Palos Alejandro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
52	Kú Pech Pedro Pablo	Universidad Autónoma de Campeche	México
53	León Cedeño Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
54	López Balbiaux Nayeli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
55	Maldonado Hermenegildo Ana Laura	Universidad Nacional Autónoma de México	México
56	Márquez López José Alfredo Rutilio	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
57	Mendoza Figueroa José Silvestre	Instituto Politécnico Nacional	México

58	Mendoza Ruiz Carlos Ignacio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
59	Meza Toledo Sergio	Instituto Politécnico Nacional	México
60	Morgado Moreno Jorge	Universidad Nacional Autónoma de México	México
61	Muñoz Colunga Ana María	Instituto Mexicano del Petróleo	México
62	Nieto Calleja Elizabeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
63	Obaya Valdivia Adolfo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
64	Ortega Aguilar Rosa Elena	Instituto Tecnológico del Estado de México	México
65	Palacios Alquisira Joaquín	Universidad Nacional Autónoma de México	México
66	Palma Tirado Ana María	Instituto Tecnológico de Celaya	México
67	Parolo Claudio	*University of California - Santa Barbara*	Estados Unidos
68	Pérez Arrieta María Leticia	Universidad Autónoma de Zacatecas	México
69	Pérez Arrieta María Margarita	Instituto Politécnico Nacional.	México
70	Pérez Camacho Mariano	Universidad Nacional Autónoma de México	México
71	Pérez Godínez Edmundo Arturo	Universidad Autónoma de Chapingo	México
72	Pérez Pineda José de Jesús	Instituto Politécnico Nacional	México
73	Poisot Vázquez Martha Emilia	Universidad del Papaloapan	México
74	Ponce Valadez Mónica	Universidad Nacional Autónoma de México	México
75	Ramírez América M.	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
76	Ramírez Arteaga América María	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
77	Reyes Salas Adela Margarita	Universidad Nacional Autónoma de México	México

78	Reyes Sánchez Laura Bertha	Universidad Nacional Autónoma de México	México
79	Reza San Germán Carmen Magdalena	Instituto Politécnico Nacional	México
80	Rico Arzate Enrique	Instituto Politécnico Nacional	México
81	Rivas Torcates Lourdes	*Institute of Bioengineering of Catalonia*	España
82	Robinson Fuentes Virginia Angélica	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo	México
83	Robles Madrigal Patricia	Instituto Politécnico Nacional	México
84	Rodríguez Sotres Rogelio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
85	Romero Ávila Margarita	Universidad Nacional Autónoma de México	México
86	Rosas Ramírez Daniel Genaro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
87	Ruíz Ruíz Víctor Fabián	Universidad Nacional Autónoma de México	México
88	Ruiz Sánchez Jorge	Universidad Tecnológica de México	México
89	Sánchez González Silvia Gregoria	Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco	México
90	Santacruz Vázquez Claudia	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
91	Shimizu Durán César	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán	México
92	Soriano García Manuel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
93	Sosa Fernández Plinio Jesús	Universidad Nacional Autónoma de México	México
94	Tavizón Alvarado Gustavo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
95	Camarena Jiménez Teresa María Cristina	Instituto Politécnico Nacional	México
96	Urbina Valle Efren	Instituto Politécnico Nacional	México

97	Vázquez Martínez José Alfredo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
98	Velásquez García Ruth	Universidad Pedagógica Nacional Unidad 63	México
99	Zacahua Tlacuatl Gregorio	Instituto Politécnico Nacional	México
100	Zamora Celis Blanca	Instituto Politécnico Nacional	México
101	Zamora Rosete María Kenia	Universidad Nacional Autónoma de México	México

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Ciencias Afines

Otras ciencias

Sección 2. Educación Química

Ambientes de aprendizaje
Estrategias de enseñanza-aprendizaje
Procesos de evaluación educativa

Sección 3. Química Ambiental

Química analítica
Química del agua
Química de suelos
Química verde

Sección 4. Química de Materiales

Catálisis
Cerámicos
Cristalografía
Cristaloquímica
Electroquímica
Ingeniería química
Microscopía
Metalurgía
Mineralogía
Nanoquímica
Polímeros
Química inorgánica
Química orgánica
Química de superficies

Sección 5. Química de la Vida

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

CONTENIDO

CIENCIAS AFINES.....16

Otras ciencias.....17
Inventario de los residuos sólidos no peligrosos (RSNP) generados por empresas e industrias pertenecientes a los principales sectores económicos del estado de Chihuahua.....18
Caracterización física, química y microscópica de un suelo conformado por diatomeas fósiles en la Ciudad de México.....27
Estudio de la microestructura y composición química de dos suelos limo-arcillosos, tratados con nano-sílice.....36
Variación de los límites de consistencia de una arcilla blanda nanomodificada.....43

EDUCACIÓN QUÍMICA.....50

Ambientes de aprendizaje.....51
Taller de preparación en línea para disminuir la reprobación de la materia de Precálculo. Caso ESIQIE–IPN.....52
Construcción de un fotómetro con leds: estudio comparativo.....61
Métodos ópticos en el análisis fisicoquímico del tepache.....71

Estrategias de enseñanza-aprendizaje.....77
Importancia del uso de simuladores educativos para la formación de estudiantes de ingeniería.....78
Construcción y uso de un esquema de conversiones para la enseñanza de la estequiometría.....84
Curva de calentamiento del etanol. Un caso para el manejo de datos experimentales.....90
Una aplicación digital para apoyar la enseñanza de la química.....97
Presentaciones en powerpoint para laboratorio de química.....103
Videos educativos para favorecer el aprendizaje de la química en estudiantes de carreras de ingeniería.....110
Portafolio en la unidad de aprendizaje de química general de la carrera en ingeniería metalúrgica y materiales de ESIQIE-IPN.....116
Actitud de los alumnos hacia la química, en la carrera de ingeniería química petrolera de ESIQIE-IPN.....123
Actividad experimental enfocada en la enseñanza de glucólisis.....130

Procesos de Evaluación Educativa.....135
Relación entre la percepción de aprendizaje personal, la habilidad práctica y el aprendizaje teórico de una actividad teórico-práctica.....136
Relación de estilos de aprendizaje y evaluación de contenidos temáticos de asignatura teórico-práctica en estudiantes de 2º semestre de la carrera de Biología.....142
¿Por qué y para qué estudiar Biología? Percepción de estudiantes universitarios.....150

QUÍMICA AMBIENTAL.....157

Química analítica.....158
Evaluación del proceso de coagulación de los ácidos húmicos (AHs) en presencia de Fe^{3+}.....159

Ventajas analíticas de las técnicas de vapor frío por borohidruro de sodio (NMX-AA-051-SCFI-2016) y por cloruro de estaño (ISO12846:2012) en el análisis de mercurio..... 166

Química del agua..... 170
Water quality indices in a lagoon system with screens in Mexico.....171
Bioremediación de disoluciones con permanganato de potasio para generar birnesita..... 178
Caracterización hidroquímica de cenotes del Estado de Yucatán, México..... 183
Evaluación del efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de cromo hexavalente a escala piloto.....194
Determinación del campo de velocidad de un tanque agitado utilizando velocimetría por imágenes de partículas.....199
Tratamiento de aguas grises mediante procesos combinados: aerobio humedal.....204
Perspectiva de la agenda hídrica y parlamento abierto en México. Una evaluación del proyecto de iniciativa de la Ley General de Aguas Nacionales..... 209

Química de suelos.....218
Superficial sediment evaluation of a dam in the state of Mexico, Mexico as deposit of Cd, Cu and Pb metals.....219

Química verde.....227
Síntesis de paladaciclos tipo pinza asimétricos bajo un protocolo de Química Verde..... 228
Síntesis verde de nuevas bases de Schiff quirales a partir de 4-Bromobenzaldehído..... 235
Síntesis verde de nueva imina quiral fluorada y su complejo de Pd(II).....239
Síntesis verde de una nueva base de Schiff quiral y su complejo con Pd(II).....244
Síntesis verde de nueva imina quiral con *p*-tolualdehído y su complejo de Paladio (II).....249
Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante el uso de la hierbabuena (*Allium sativum*) como agente reductor..... 254
Reducción de metales con extractos vegetales: una alternativa en la recuperación de metales..... 259
Caracterización espectroscópica de una hidrazona obtenida vía síntesis verde y evaluación cito-tóxica..... 265

QUÍMICA DE MATERIALES..... 271

Catálisis..... 272
Síntesis y evaluación catalítica de un paladaciclo tipo pinza asimétrico en la reacción de Suzuki-Miyaura promovido por irradiación infrarroja..... 273
Nanoestructuras de carbono en redes metal-orgánicas para la reducción fotocatalítica de CO_2 a combustibles.....279
Degradación fotocatalítica de colorantes usando nanopartículas de titania soportadas en materiales metal-orgánicos basados en hierro.....289
Reducción fotocatálitica de CO_2 a combustibles limpios usando NPs de ZnO encapsuladas en el MOF UiO-66 (Zr)..... 300
Estudio comparativo de SiO_2-60-Cu y SBA-15-Cu, como catalizadores en una reacción multicomponentes..... 306
Síntesis multicomponentes (MCR) de propargil aminas asistidas por microondas y catalizada por Cu-SBA-15.....311
Hidrogenación de óxido de estireno con catalizadores Pt/ZrO_2-TiO_2 y su efecto con las propiedades básicas..... 316

Efecto de la temperatura de síntesis del TiO_2 en las reacciones fotocatalíticas.....324
Degradación fotocatalítica de Orange II y Negro reactivo 5 mediante Fe-óxido de grafeno/TiO_2.....328
Evaluación de la actividad catalítica de MCM-41-Zn en la reacción de oxidación de benzaldehído utilizando O_2 como agente oxidante.....333
Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de 2-etinil anilina y 2-etinil piridina para su posible aplicación como ligantes de compuestos de coordinación de metales de transición.....338
Hidrotalcitas a base de cobre como reactivos tipo Fenton en la oxidación húmeda con H_2O_2 para la degradación de fenol.....344
Actividad foto-catalítica y antimicrobiana de nanopartículas de TiO_2 y Ce-TiO_2.....351

Cerámicos.....358
Pruebas *in vitro* de andamios 3D de biomaterial compuesto, formado por hiroxiapatita y ácido poliláctico.....359
Estudio de las condiciones para la síntesis de la hidroxiapatita y el β-fosfato tricálcico.....365
Estudio de las condiciones de síntesis de geopolímeros con escoria de cobre, por activación con hidróxido de sodio.....371
Síntesis de un cemento por el método de activación alcalina de un aluminosilicato.....380
Síntesis de nano-semiconductores de SnO_2 por combustión de geles con adición de iones Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}.....386
Síntesis de nanopartículas luminiscentes $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$.....396

Cristalografía.....406
Estructura cristalina del nuevo semiconductor cuaternario $CuVInSe_3$.....407

Cristaloquímica.....412
Estructura cristalina y molecular de un nuevo *pseudopolimorfo* del ácido 4-metilhipúrico.....413

Electroquímica.....420
Detección electroquímica de adrenalina empleando electrodos modificados con nafión-tms.....421
2’,6’diF2,4diBrDHBIQz como inhibidor de la corrosión del acero API X120.....426
Pd-Ni 2:1 como electrocatalizador para la RRO obtenido por aleado mecánico.....433
Evaluación electroquímica de la estrictosamida como inhibidor de corrosión en la plata sterling 0.925 inmersa en Na_2SO_4 0.05M.....440
Carbohidratos como inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en medio ácido.....445
Estudio comparativo del método de síntesis de nanopartículas de RuPd en la reacción de oxidación de ácido fórmico.....452
Evaluación electroquímica de dihidrobenzo[4,5]imidazo- [1,2c] quinazolinas para el control de la corrosión del acero API 5L X120 en medio ácido.....458

Ingeniería química.....466
Fortran para localizar todos los azeótropos homogéneos de ocho mezclas quinarias.....467
Simulación del proceso de separación de acroleína presente en una mezcla multicomponente vía Aspen Plus.....474
Correlación de viscosidad de metano a n-octadecano en fase líquida a altas presiones utilizando la teoría de Eyring con la ecuación de estado Pc-Saft.....480

Microscopía.....488
Caracterización morfológica por MFA de óxido de aluminio sintetizadas sobre placas de ITO.....489

Metalurgía.....495
Interpretación del flujo plástico suscitado en procesos de conformado mecánico por compresión.....496

Mineralogía.....502
Estudio y caracterización de pedernal del Municipio de Tepalcingo Morelos, México.....503

Nanoquímica.....512
Estructura Metal-orgánica híbrida Fe@CuBTC estable en medio acuoso para una elevada remoción de diclofenaco y naproxeno de agua.....513
$CaFe_2O_4$ nanocristalina preparada por el método del malato-nitrato activa bajo luz solar.....523
Síntesis y caracterización de nanopartículas de SiO_2 mesoporosas por el método sol-gel.....528
Polímero de coordinación de europio: síntesis y caracterización.....534
Producción de H_2 mediante reformado de etanol en fase vapor empleando catalizadores Ni/γ-Al_2O_3 modificados con La_2O_3-CeO_2.....538

Polímeros.....545
Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables.....546
Desarrollo y evaluación de BMC para aplicaciones eléctricas.....553
Evaluación y análisis de la cinética de curado de resinas poliester para pultrusion.....561

Química inorgánica.....566
Síntesis y caracterización de Hexamolibdometalatos(III) de tetraamminozinc.....567
Síntesis y caracterización de Hexamolibdocromato(III) de tetraamminoníquel(II) y tetraamminocobalto(II).....571
Síntesis y caracterización de complejos de níquel (II) con dipirrometanos sustituidos en posición 5.....576

Química orgánica.....581
Síntesis y caracterización de ésteres *α,β*-insaturados derivados del alcohol (*S*)-α-metilbencílico.....582
Síntesis de triazoles utilizando hidroxi-benzaldehídos comerciales catalizados por LDH Cu/Al.....588
Estudio del equilibrio tautomérico y reactividad del colorante Anaranjado Ácido 7 (AA7).....593
Extracción y cuantificación de cafeína en diferentes bebidas empleando HPLC.....599

Química de superficies.....605
Estudio de la reconstrucción del óxido mixto ZnAl, obtenido por método de combustión.....606
Uso de soportes para la producción de aerogeles de sílice.....616
Síntesis de una estructura metal-orgánica con cerio.....621
Adsorción de penicilinas en la red HKUST-1.....625

QUÍMICA DE LA VIDA.....630

Bioquímica.....631
Estudio preliminar del mecanismo de apagamiento de la fluorescencia de la lisozima por tetrakis-para-carboxifenil porfirina.....632

Interacción de albúmina de suero de bovino (BSA) con pirrol sintetizado por plasma (PPPy): estudios computacionales.....639
Recuperación y caracterización de colágeno a partir de escamas de pescado de la especie *Mugil cephalus* (lisa).....645

Biotecnología.....650
Respuesta germinativa de las semillas de *Escontria chiotilla* almacenadas durante cuatro años.....651
Degradación biológica de lignina presente en residuos de nopal para la obtención de celulosa.....656
Evaluación de la actividad ligninolítica de cuatro cepas fúngicas desarrolladas en olote y madera.....662
Desarrollo de un biosensor para el análisis de la inhibición enzimática causada por fisostigmina.....668

Microbiología.....673
Caracterización parcial fenotípica y del 16S rDNA de bacterias promotoras para el desarrollo vegetal.....674
Evaluación de la actividad antimicrobiana de tres chalconas sintéticas frente a *Staphylococcus aureus, Escherichia coli* y *Candida albicans*.....681

Química de alimentos.....687
Vida postcosecha de frutos de jiotilla sometidos a golpeo.....688

Química de medicamentos y salud.....695
Material híbrido a base de hidróxidos dobles laminares ZnAl con ácido ursodesoxicólico y su evaluación como sistemas de liberación controlada *in vitro*.....696

Química de productos naturales.....706
Evaluación de la actividad tóxica de extractos metanólicos de plantas en *Triatoma pallidipennis* (hemiptera: reduviidae), vector de la enfermedad de Chagas.....707
Efecto teratogénico del extracto etanólico de *Glycine max* (soya) en células neurales, hepáticas y cardiacas de ratas Wistar.....713
Alteración del desarrollo embrionario de pollo (*Gallus gallus domesticus*) por tratamiento con extractos acuoso y etílico de guaraná (*Paullina cupana*).....721

ÍNDICE DE AUTORES.....729

Ciencias Afines

Otras ciencias

Inventario de los residuos sólidos no peligrosos (RSNP) generados por empresas e industrias pertenecientes a los principales sectores económicos del estado de Chihuahua

Cuadrado Hernandez Carolina[2], Luna Velasco María Antonia[1], González Sánchez Guillermo[1], Acosta Slane Damaris[1], Lozoya Marquez Luis Armando[1]

[1]Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV), Departamento de Medio Ambiente y Energía. Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua. Chihuahua, Chih. C.P. 31136. México.
[2] Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Quimicas. Czda. Adolfo Ruíz Cortines 455 Edificio A Piso PA Col. Costa Verde C.P. 94294. Veracruz, Veracruz, México.

*Autor para correspondencia: luis.lozoya@gmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
01/agosto/2018

Palabras clave:
composición, estudio de generación, residuos sólidos no peligrosos.

Keywords:
composition, generation study , non-hazardous solid waste

RESUMEN

Se muestra un estudio de los residuos sólidos producidos en las empresas ubicadas en el estado de Chihuahua. El objetivo fue realizar análisis de la información obtenida de las empresas e instituciones de servicios para conocer la tipología, cantidad de los residuos no peligrosos generados y así contar con una base de datos fiable para futuras investigaciones que estén relacionadas a determinar el potencial de aprovechamiento de los residuos. La zona de estudio fueron empresas de varios municipios (24 de los 67 existentes), teniendo mayor número de empresas y servicios en los municipios de Juárez y Chihuahua con un porcentaje de 57.04 % y 26.69 % respectivamente. La metodología utilizada fue recopilación directa y posterior captura-análisis de información de la generación de los residuos de manejo especial (hasta a través de reportes anuales y semestrales que las empresas de los sectores industriales y de servicios presentaban a las autoridades locales.

ABSTRACT

A study of the solid waste produced in the companies located in the state of Chihuahua is shown. The objective was to carry on analysis of the information obtained of the companies and institutions of services to know typology, quantity of the risk-free generated solid wastes and that way having a reliable data base for future investigations that are connected to determining the potential of use. The survey area were companies of several municipalities (24 of the 67 existing), having bigger number of companies and services in the municipalities of Juárez and Chihuahua with 57.04 %'s and 26.69 %'s percentage respectively. The used methodology was direct compilation and subsequent capture and analysis of information of the generation of the residues of special handling through yearly and semiannual reports that the companies of the industrial sectors and of services presented to the state governments.

Introducción

Dentro de las principales preocupaciones de la planeación ambiental se encuentran los residuos sólidos y dentro de éstos son los residuos industriales los que presentan mayor problemática, debido a las grandes cantidades de generación y la composición fisicoquímica, que dificulta su eliminación por procesos naturales. Las instituciones de servicios e industrias son las principales generadoras de residuos sólidos no peligrosos de manejo especial, la causa es que estos no son aprovechados por el alto costo que conlleva el proceso de su recuperación. El objetivo fue realizar análisis de la información obtenida de las empresas e instituciones de servicios para conocer la tipología, cantidad de los residuos no peligrosos generados y así contar con una base de datos fiable para futuras investigaciones que estén relacionadas a determinar el potencial de aprovechamiento de los residuos.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) define como residuos los materiales o productos que el propietario o poseedor desecha, que se encuentran en estado sólido o semisólido, líquido o gaseoso y que son colocados en recipientes o depósitos; pueden ser susceptibles de ser valorizados o requieren sujetarse a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la misma Ley. Los residuos se clasifican en 3 grupos: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y residuos peligrosos (RP).

México ocupa el décimo lugar en la generación de residuos a nivel mundial, generando un aproximado de 110 toneladas al día de acuerdo con el Consejo Veracruzano de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico (COVECYT). Con el aumento de la industrialización en México se incrementó el desarrollo tecnológico, con ello la producción de diversos productos y así también la generación de residuos.

Dentro de las principales preocupaciones de la planeación ambiental se encuentran los residuos sólidos y los residuos sólidos no peligrosos producidos de carácter netamente industrial (es decir, residuos de manejo especial) que presentan una problemática específica, debido a las cantidades de generación y la composición fisicoquímica, que dificulta su eliminación por procesos naturales. El problema es que la mayoría de estos residuos pasaron de ser desechos orgánicos a ser desechos de lenta descomposición.

En el caso del estado de Chihuahua la generación de desechos sólidos domésticos y de manejo especial ha venido siendo un problema para el gobierno estatal ya que son generados en exceso a causa de las diferentes industrias que se encuentran en el área y que no procesan debidamente los residuos.

Dichos residuos son dispuestos en rellenos sanitarios sin recibir un manejo particular. Esto genera riesgos de contaminación al aire, al suelo y al agua, y daña principalmente a la población ocasionando problemas de salud e impactos a los ecosistemas que rodean.

Por lo cual es de suma importancia tener un estudio y composición de estos residuos que se producen para poder llevar un control de lo que generan las industrias y servicios en el estado.

Con el fin de buscar alternativas de disminución de residuos y/o desarrollar tecnologías limpias se realizá una base de datos para que a través de su información se establezca a manera de diagnóstico un conocimiento del tipo y cantidad de residuos producidos por actividad económica; para posteriormente determinar su composición y poder así diseñar estrategias de aprovechamiento.

Delimitación del problema

Los residuos de manejo especial (RME) son aquellos que se generan en procesos productivos, que no reúnen las características para ser considerados residuos sólidos urbanos o residuos peligrosos, o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos según la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos en su artículo 5, fracción XXX (LGPGIR). De acuerdo con el Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos (DOF, 2013)

En México se generan anualmente 84 millones de toneladas de 14 tipos de residuos de manejo especial, por ejemplo: cobre, aluminio, neumáticos, residuos de la construcción, lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales, entre otros, a los que se deben agregar los más de 800 mil vehículos que llegan al final de su vida útil cada año en todo el país, cuya cifra va en aumento. (UANL, 2017).

La heterogeneidad que existe en la estructura industrial en las distintas regiones del país, en lo referente al giro y tamaño de industrias, es un factor importante que incrementa el grado de incertidumbre de los estimados. Por ejemplo, en el Estado de Chihuahua, que es un estado fronterizo con un cierto grado de industrialización, la industria Maquiladora genera el 50% de los empleos del sector industrial, en especial

en las ramas automotriz o electrónica. La participación de la industria química o petroquímica, que predomina en otras regiones y está tradicionalmente asociada a la generación masiva de residuos tóxicos, es mínima. Por esta razón, no se puede asumir que el tipo y cantidad de residuos producidos en determinada región, se comporte en forma similar a la de otra, mucho menos a la de otros países industrializados. (CCA, 2002)

La generación de RSNP no ha sido motivo de suficiente regulación ni control por instancias gubernamentales en Chihuahua. A partir de 2001, la Dirección de Ecología de Gobierno del Estado, inició un proceso de registro de generadores de residuos industriales no peligrosos (RINP), el cual no ha tenido la respuesta esperada de parte de los industriales por ser un procedimiento de carácter voluntario y no estar debidamente regulado.

A raíz de la publicación de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos en el 2003, el Gobierno Estatal de Chihuahua sentó unas bases de mayor peso y se dio a la tarea de realizar un control más completo sobre los residuos sólidos no peligrosos producidos por los grandes generadores.

Al margen de esta ley y de su consecuente reglamento (2006), a partir del 2009 se empezó a recopilar información mensual con una entrega semestral sobre la cantidad y cualidad de los residuos sólidos no peligrosos (RSNP) que se generaban en las empresas del sector industrial. A partir del 2012, se hizo un cambio puntual en la forma de reporte y también se solicitó la conjunción de información de las emisiones a la atmosfera por cada empresa reportadora. En la actualización del formato, el cambio fundamental consistió en presentar un reporte anual de las generaciones de residuos en vez del semestral.

Metodología

La información de la generación de residuos en los reportes recopilados por la Secretaria de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) del estado de Chihuahua, se integró en un sistema de información sobre una hoja de cálculo de Excel para un buen control y manejo de los datos, la cual conjunta información relevante respecto a identificación, clasificación, estimación, etc. La compilación y manejo de esa información permite obtener de manera ágil y confiable, datos de generación de los distintos residuos y su procedencia, en diversos periodos de tiempo. Esto es muy útil para cualquier empresa que desee ejercer una participación activa en la gestión de los residuos sólidos, ya que le permite conocer la disponibilidad y/o limitación de los residuos de interés para su aprovechamiento y valorización.

Los alcances del presente estudio, por lo tanto, están limitados a la información brindada por estas fuentes, así como los directorios industriales que abarcaron la totalidad del Universo contemplado. De igual modo, es conveniente aclarar qué, aunque los listados de las empresas contemplan hasta 39,425 unidades económicas para efectos del estudio siendo desarrollado, solamente se consideraron aquellos giros de las empresas que fueran relevantes para entender la problemática de los residuos industriales, dedicándose básicamente a las empresas de tamaño considerable.

Posteriormente a la creación de la base de datos se realizó un análisis y procesamiento de datos, buscando formular tendencias y generar parámetros de importancia de conformidad a la información presente en esta base de datos, que contiene lo reportado por diversos generadores de residuos sólidos no peligrosos (de los años 2009 al 2016).

En la base de datos consolidada se agruparon las empresas e instituciones por actividades económicas a través del Sistema de Clasificación Industrial de América del Norte (SCIAN) cuyo objetivo es proporcionar un marco único, consistente y actualizado para la recopilación, análisis y presentación de estadísticas de tipo económico, que refleje la estructura de la economía mexicana, se encuentra estructurado por 5 niveles de agrupación.

Una vez que se desarrolló el proceso de recolección de datos, se procedió a convertir los datos en bruto del instrumento de que se usó para tal fin, en una forma legible y entendible para su posterior análisis.

Como un medio de validar la información en la base de datos y de complementar datos faltantes, así como de captar cualquier otro dato que pudiese servir para la delimitación y explicación de las tendencias y comportamientos se diseñó una encuesta que fue aplicada a los generadores.

Resultados y discusión

Se consiguió elaborar una base de datos con información de cerca de 900 empresas de diferentes ámbitos socioeconómicos, esta información contenía los años desde el 2009 hasta el 2016. Esto se logró en base a diversas actualizaciones y capturas de la información reportada por los generadores de RSNP hacia la base de datos al año generadas de la siguiente forma:

Se lograron capturar reportes de empresas (algunas de reciente incorporación al registro, otras que ya venían apareciendo en el mismo), la hoja se dividió en dos partes

esto debido a las diferencias en la forma de reporte acontecido en el 2012. El número de registros logrados de acuerdo a esto fue de 7093 del año 2009 al 2011 que incluye registros solo del municipio de Juárez y cuya principal diferencia está en que presenta información de generación mensual; y son de 11720 para los años 2012 a 2016, alcanzando una diversidad de datos con respecto a las empresas de hasta 959 empresas diferentes. Siendo 547 de Juárez, 256 de Chihuahua (municipio), 33 de Cuauhtémoc, 28 de Delicias, 22 de Hidalgo del Parral, 14 de Casas Grandes y 59 de otros municipios del estado.

TABLA 1. Diseño general y contenido logrado de la base de datos de generadores

Versión	Año de emisión	Acotación	Observaciones del contenido
1	2014	primera emisión	Agrupó datos que correspondieron a reportes entregados de los años acumulados desde que se implementó esta medida en la LGPGIR (2009) hasta el 2011 (Solo Juárez)
2	2015	1ra actualización	Datos correspondientes a los reportes anuales entregados del 2012 al 2014 (Solo Cd. Juárez)
3	2016	2da actualización	Datos correspondientes a los reportes anuales entregados del 2015 (Solo Juárez)
4	2017	3ra actualización	Datos correspondientes a los reportes anuales entregados del 2012 al 2016 (agregando otros 23 municipios)

Alcances y adecuaciones a la información

Es importante mencionar qué para un trabajo como el presente, la existencia y acceso a la información recopilada fue fundamental, sin embargo, con el fin de establecer su confiabilidad se deben destacar sus alcances y limitaciones:

- Los formatos de los años 2009-2011 se encontraron solo en su registro físico, y debido a que se estaba tratando con 3 años de reportes constituyeron una gran labor en cuanto a digitalización se refiere, esta se llevó a cabo por personal de CIMAV y los alumnos a su cargo que fungieron como asistentes de la investigación. Se trabajaron 1024 documentos correspondientes a los reportes de generaciones de estos años.

- En el caso del año 2012-2013 dichos datos ya estaban capturados por Gobierno del Estado y no se brindó el acceso directo a los registros en físico. Debido a que, en las revisiones posteriores de la información por parte de CIMAV se encontraron inconsistencias importantes por lo que se decidió proceder con cautela en la información con fines de reporte hasta constatar esta información contra los originales, actividad que aún no se ha podido realizar.

- El año 2016 se capturo de manera incompleta, ya que no se dio acceso al resto de la información por gestiones de los formatos recopilados por gobierno del estado

- El año 2017 no se brindó por parte del área que resguarda debido a que las entregas de información por parte de las empresas llevan un año de retraso a modo de que la entrega corresponda a lo generado en el año subsecuente. Esta información no se tendrá disponible dicha información hasta el año 2015, muy posiblemente en su segundo semestre.

- Con la captura y el acceso directo a la información, se detectó que existe un faltante extenso de estos registros. Dicha información no se encontró, las razones por las cuales esto posiblemente sucede son:

  - **(1) Nunca se entregó.** Esto es poco probable puesto que es un requisito de ley.

  - **(2) Se perdió ó no se tienen localizados.** El departamento que los almacena sufrió un cambio de instalaciones en el 2011-2012, es posible que con el cambio los registros se hubiesen extraviado de manera definitiva ó se encuentren de momento como no localizables (posiblemente en otro lugar de archivo).

  - **(3) Se deterioraron y se desecharon.** Por visitas al área donde se resguarda esta información, se observó que las características de almacenamiento no son las idóneas. El edificio donde se encuentran es viejo y las condiciones de almacén no garantizan protección a los registros.

Se consiguió información de 390 empresas, sin embargo se tuvo una variación considerable en cuanto a la recuperación de su información a través de los años, tal como lo muestra la Tabla 2

Tabla 2. Análisis de la calidad de información obtenida para estimar generación del sector no domiciliar en base a su disponibilidad

Año de reporte	# de reportes por empresa obtenidos, faltantes ó totales según sea el caso								
	INFORMACIÓN RECOPILADA [1]							REPORTES EXISTENTES [2]	
	1er semestre		2do semestre		Faltante	Solo 1er ó 2do semestre	Completa (anual)	Obtenidos	Totales
	Si	No	Si	No					
2009	370	20	355	35	344	37	9	55	92
2010	295	95	238	152	189	155	46	247	402
2011	161	229	121	269	41	167	182	498	665
2012	A partir del año 2012 solo se reporta de manera anual				415	No aplica	492	492 [3]	
2013					417				
2014	490				622				
2015	417				458				
2016	285 622 449 458 659 248				248				

NOTAS:

1. La información presentada en esta sección es conforme al total de empresas que deberían estar en el padrón del 2012. Bajo este supuesto pudiera ser que en años anteriores se carezca de información, en parte, debido a que: (1) las empresas no hubieran realizado su registro como generadores de residuos sólidos no peligrosos y por consiguiente no exista información; (2) las empresas hubiesen cesado operaciones y por lo tanto no haber generado
2. Por lo dicho en el anterior punto, para efectos prácticos, los reportes faltantes ó no disponibles corresponderán a los reportes faltantes del primero y segundo semestre de los años 2009-2011
3. La nota obedece al hecho de que a raíz del cambio de formato y de la modalidad de reporte en este año, no existió perdida de registros de alguno de los semestres pues solo se reporta una cantidad concreta, sin embargo por poner solo de ejemplo el año 2012 sí existe un faltante de 118 empresas con respecto al total detectado (492 empresas hasta este año)

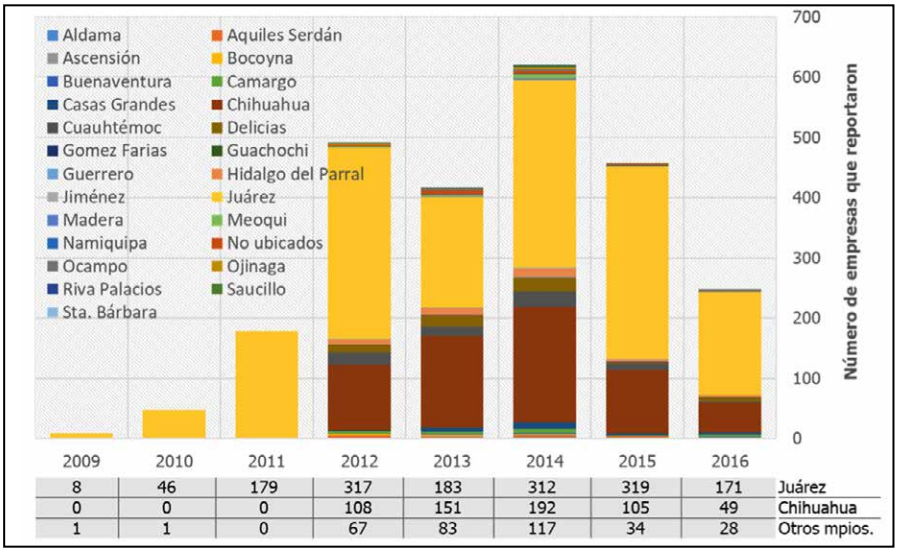


Figura 1. Número de reportes capturados por municipio en la última actualización de la base de datos de los residuos generados en el estado de Chihuahua

De la actualización obedecida según la captura de datos en el año 2015 (solo Juárez), se observó que los generadores en el estado reportan residuos sólidos reportan hasta 294 categorías diferentes de materiales cuya diferenciación (en la mayoría de los casos) no era específica, es decir se reportaba el estado o forma del material en lugar del material específico del que se trataba. Se contribuyó así con 2502 nuevos reportes de materiales distribuidos, donde prácticamente el 44% de estas nuevas capturas corresponden a potenciales: los lignocelulosicos (cartón, madera y papel), los plásticos y los textiles. En base a esta actualización se obtuvo que el total de residuos reportados fue de 44,428,398.4 ton, de las cuales prácticamente el 95% lo constituyeron residuos orgánicos, mientras que la generación correspondiente a los posibles FROEE en estos reportes corresponde a 117,208.3 toneladas tan solo en el año 2015.

Con la actualización del 2017 (que incluye la información de otros 23 municipios incluyendo a Juárez), se incorporaron 3543 registros nuevos. Los datos para fines de análisis se dividieron en 2 grupos, uno del año 2009-2011(Figura 2) y otro del año 2012-2016 (Tabla 3 y Figura 3).

Con esto se pudo observar que la principal generación reportada se encuentran en Juárez y en Chihuahua (Tabla 3).y que el tipo de residuo que más se generó con un potencial de aprovechamiento fueron los desechos orgánicos y metales (por estas dos categorías constituir su mayor porcentaje en peso), seguidos por las descargas residuales, aceites y grasas, los residuos mezclados (asimilables a RSU), papel y cartón, madera y el plástico. No se tomó en cuenta OTROS (mezcla de materiales e inorgánicos) debido a que su mezcla disminuye su posibilidad de reaprovechamiento.

Se observó que los residuos en los datos del año 2009-2011 se concentraron 14 categorías: aceites y grasas, basura electrónica, cartuchos (impresora), descarga residual, madera, materia orgánica, metal, otros (materiales en mezcla e inorgánicos), papel y cartón, plástico, residuos de construcción, residuos mezclados (asimilables a RSU), sin determinar material, textiles; mientras que en los años 2012-2016 se concentraron en 16 categorías diferentes: desechos orgánicos (cocina y cafetería), metal, descargas residual, aceites y grasas, papel y cartón, residuos mezclados (asimilables a RSU), madera, Otros, plástico, residuos de construcción, varios, sin determinar material, cartuchos (impresora), vidrio, textil, residuos electrónicos.

La actividad económica de conformidad al análisis de sus números SCIAN (Figura 4) se observa que industria manufactura ocupa el 78% de las empresas que reportan residuos, seguidos por comercio al por menor (con un 5.75 %) y Otros servicios excepto actividades gubernamentales (4.89 %) es la que más incluye sectores productivos, presentando mayor diversidad de residuos.

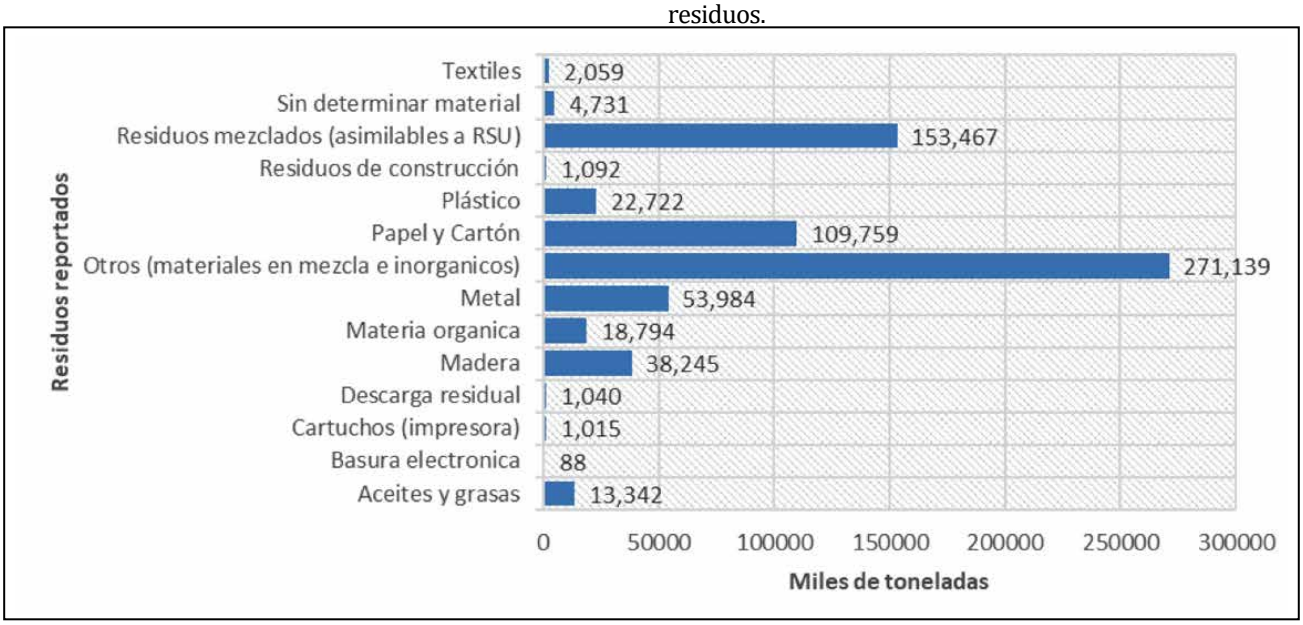


Figura 2. Resultados de los tipos de residuos generados del año 2009-2011

Tabla 3. Cantidad de residuos (en toneladas) del año 2012-2016 según categorías según los municipios en que empresas e instituciones reportaron generación

Categoría	Municipios más grandes		Municipios con ciudades de más de 100 mil hab. [1]	Resto de municipios [2]
	Chihuahua	Juárez		
Aceites y Grasas	174,686.00	5,734,900.60	1,692.26	21,498.61
Cartuchos (impresora)	842.32	25,004.41	0.97	2.75
Descargas residual	28,758.67	3,032,265.93	0.11	242.52
Desechos Orgánicos (cocina y cafetería)	204,642.83	45,357,941.78	20,932.66	14,245.77
Madera	430,451.10	445,938.00	9,590.24	42,274.86
Metal	1,651,998.60	33,774,148.44	1,274,542.08	428,355.86
Otros	382,940.15	90,776.65	11,238.84	1,930.72
Papel y cartón	768,537.58	1,175,817.11	14,178.68	9,973.17
Plástico	214,007.25	270,833.58	5,149.01	2,774.20
Residuos de construcción	165,907.77	17,409.63	No reportados	297.82
Residuos electrónicos	963.30	9,353.91	1,375.24	548.19
Residuos Mezclados (asimilables a RSU)	120,310.73	986,625.72	71,708.94	504,044.50
Sin determinar material	71,412.49	43,232.00	417.83	918.37
Textil	2,060.90	8,163.24	4,813.35	4,412.02
Vidrio	5,962.75	14,736.20	1,505.20	65.70

NOTAS:

1. Los municipios que cuentan con ciudades con más de 100 mil habitantes son: Cuauhtémoc, Delicias e Hidalgo del Parral
2. El resto de los municipios comprenden: Aldama, Ascención, Buenaventura, Goméz Farias. Guerrero, Jiménez, Madera, Namiquipa, Nuevo Casas Grandes, Ocampo, Sta Barbara, Aquiles Serdán, Bocoyna, Camargo, Meoqui, Ojinaga y Saucillo

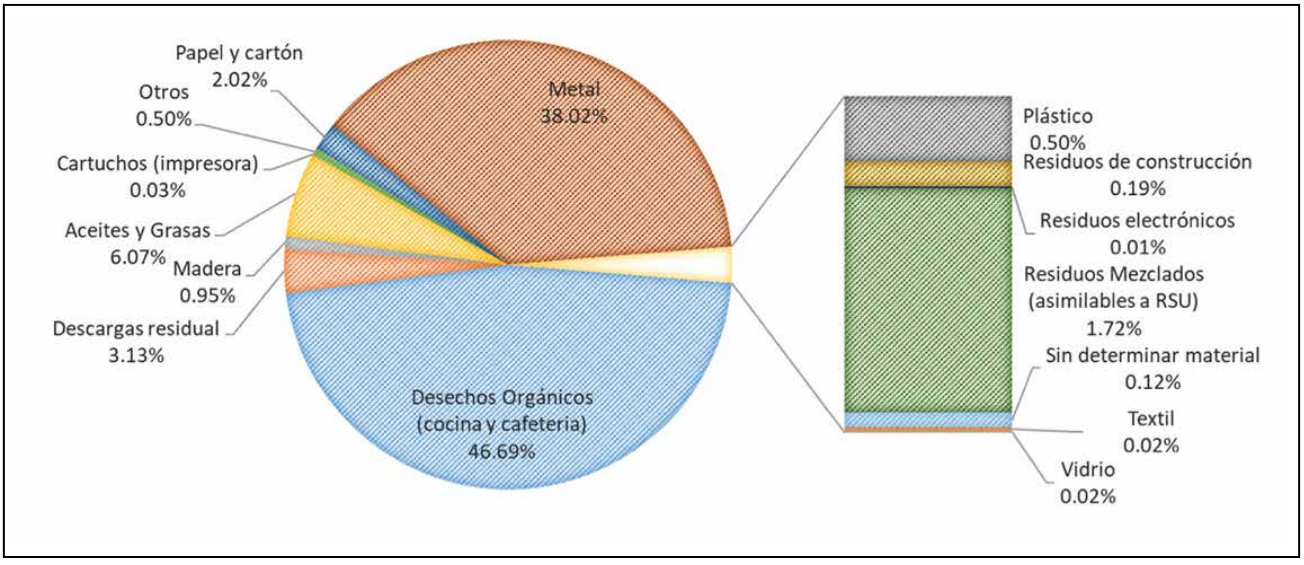
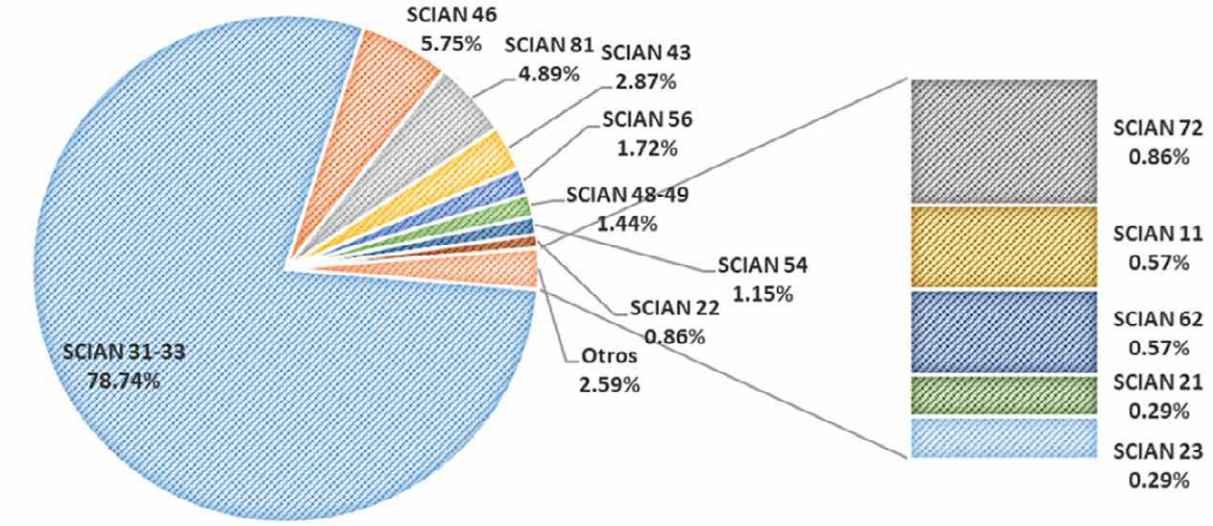


Figura 3. Composición porcentual total de los residuos reportados generados entre los años 2012-2016

Conclusiones

Durante la primera etapa se identificaron las instituciones de servicios e industrias en el estado y se redujeron empresas a examinar. Se encontró información muy útil que puede ser fundamental para especificar tratamientos y/o mejoras en los ciclos de gestión. Sin embargo, en el proceso de captura y el acceso directo a la información, se detectaron algunos datos faltantes en base a los registros, posiblemente por falta de entrega por parte de los generadores o por falta de almacenamiento y correcto control.

En los reportes también se notaron algunas fallas con respecto a la tipificación de los residuos de acuerdo con el requisito normativo y formatos establecidos a partir del 2012. Este formato de cierto modo clasifica en categorías los residuos producidos (de conformidad a definiciones de la ley y/o su reglamento), se deja a libertad del generador el reporte de información clave. Esto causa errores de apreciación, ambigüedad en algunos datos e insuficiencia de información, lo cual demerita la calidad de los datos recopilados con fines de su manejo posterior y/o de poder definir el posible reaprovechamiento ó valorización de los residuos reportados, lo cual es (o debería), en últimas instancias el espíritu técnico de la LGPGIR:



31-33 - Industrias manufactureras
46 - Comercio al por menor
81 - Otros servicios excepto actividades gubernamentales
43 - Comercio al por mayor
56 - Servicios de apoyo a los negocios y manejo de residuos y desechos, y servicios de remediación
48-49 - Transportes, correos y almacenamiento
54 - Servicios profesionales, científicos y técnicos
22 - Generación, transmisión y distribución de energía eléctrica, suministro de agua y de gas por ductos al consumidor final
72 - Servicios de alojamiento temporal y de preparación de alimentos y bebidas
11 - Agricultura, cría y explotación de animales, aprovechamiento forestal, pesca y caza
62 - Servicios de salud y de asistencia social
21 - Minería
23 - Construcción

Figura 4. Representatividad de empresas en la base de datos según su número SCIAN

A corto plazo se está buscando aplicar una encuesta para obtener datos específicos sobre los residuos generados en las principales actividades económicas (generar así índices de generación homólogos a la generación per carpita). Para esto ya se cuenta con el diseño de la encuesta donde se recopilará información básica de la empresa, los procesos productivos, cantidad de residuos generados por tipo y manejo actual o tratamiento dado a los residuos y el numero SCIAN. Para esto se está haciendo una prueba piloto de la encuesta para examinar la formulación correcta de las preguntas y la confiabilidad de los datos recolectados.

La aplicación de esta encuesta busca además validar los datos obtenidos y solventar deficiencias e inconsistencias detectadas

Este proyecto es de gran magnitud debido a que casi no se han elaborado estudios para determinar el número de los residuos que generan las empresas en las ciudades, estados o países. Por su parte una evaluación de impacto ambiental de los residuos con mayor número de generación seria de suma utilidad para la investigación y así estar más completa. Debe de darse mayor énfasis a estos temas para obtener más apoyo de las empresas e instituciones gubernamentales y así retribuir a una mejor calidad ambiental y ahorro de recursos

Referencias

Centro de Calidad Ambiental (CCA), (2002). "Situación de los Residuos Industriales en la Ciudad de Chihuahua, durante el año 2000". Instituto Tecnológico de Monterrey, Campus Chihuahua

Couto I. Hernández A. y Sarabia Cecilia (2012). "La gestión integral de los residuos sólidos urbanos en Juárez: lecciones innovadoras para otros municipios" Artículo publicado en la "Revista Pueblos y Fronteras Digital". Volumen 7, n. 13, Págs. 178-209

Couto Benítez Ismael, 2008. Evaluación de la Gestión Integral de Residuos Sólidos Urbanos en La Frontera Norte: Los Casos de Juárez, Reynosa Y Tijuana. Tesis presentada para obtener el grado de maestro en administración integral del ambiente, Colegio de la Frontera Norte (COLEF).

Diario Oficial de la Federación. 2003. (8 de octubre de 2003). LEY GENERAL PARA LA PREVENCIÓN Y GESTIÓN INTEGRAL DE LOS RESIDUOS. México.

Hoyos,D.A, Hincapie,M, Marin,J.M, Jimenez,L.M, y Valencia,G.M. 2013. Inventario de los residuos sólidos generados en las empresas antioqueñas pertenecientes a los principales sectores económicos del departamento. Ing. USBMed,4(1), 27-36

Instituto Nacional De Estadística y Geografía (INEGI). 2013 Estructura del Sistema de Clasificación Industrial de América del Norte. México 2013. English Version. Versión en español. Versión Español-inglés.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN. UANL. 2017. Residuos de Manejo Especial (RME) (20 de octubre de 2017). Obtenido de http://sds.uanl.mx/residuos-de-manejo-especial-rme/

Caracterización física, química y microscópica de un suelo conformado por diatomeas fósiles en la Ciudad de México

Almanza Hernández Fernando*, Ramírez Calderón Omar Gabriel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
01/agosto/2018

Palabras clave:
Campylodiscus, Diatomea, MEB .

Keywords:
Campylodiscus, Diatom, MEB

RESUMEN

En este trabajo se presentan las propiedades físicas, químicas y microscópicas de un suelo conformado por diatomeas fósiles en el subsuelo de la Ciudad de México, utilizando pruebas convencionales de la mecánica de suelos como el contenido de agua, límites de consistencia, granulometría por método del hidrómetro entre otras; y complementado con el uso de microscopio electrónico de barrido para su caracterización morfológica y química de estos suelos. Los resultados obtenidos de las pruebas de mecánica de suelos muestran que en un principio esté suelo está formado principalmente por limos de alta plasticidad (MH), con un contenido de agua de 269 %, gravedad especifica de 2.32, pH 6.5 y una alta relación de vacíos del orden de 5.28. Por microscopia electrónica de barrido (MEB), se observaron diatomeas *Campylodiscus Clypeus* en gran proporción, así como en menor cantidad *Stephanodiscus Excentricus*, *Surirella*, y *Anomoeoneis* Sphaerophora cuyos tamaños varian de 18 a 127 µm formadas por silice hidratado y observándose framboides de pirita de forma aislada, indicando que las condiciones del lago donde se formarón existia un ambiente azufroso y abundante materia orgánica.

ABSTRACT

In this paper we present the physical, chemical and microscopic properties of a soil made up of fossil diatoms in the subsoil of Mexico City, using conventional tests of soil mechanics such as water content, consistency limits, granulometry by soil method. hydrometer among others; and complemented with the use of scanning electron microscopy for its morphological and chemical characterization of said soils. The results obtained from the soil mechanics tests show that initially soil is mainly formed by high plasticity (MH) silts, with a water content of 269%, specific gravity of 2.32, pH 6.5 and a high ratio of vacuums of the order of 5.28. By scanning electron microscopy (SEM), *Campylodiscus Clypeus* diatoms were observed in a large proportion, as well as in smaller quantities *Stephanodiscus Excentricus*, *Surirella*, and *Anomoeoneis Sphaerophora* whose sizes vary from 18 to 127 µm formed by hydrated silica and observed pyrite framboides isolated, indicating that the lake conditions where there was a sulfur environment and abundant organic matter.

Introducción

La cuenca de México, donde se sitúa la Ciudad de México, ocupa un área de 9,600 km^2, donde predomina una planicie lacustre, localizada a 2,250 m sobre el nivel medio del mar (Figura 1).

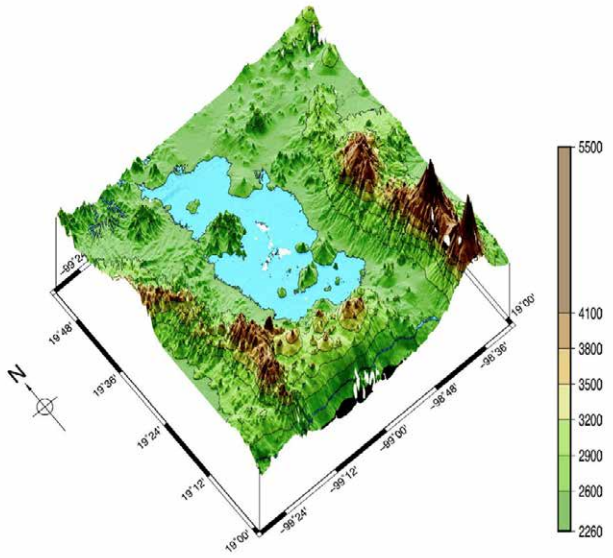


Figura 1. Topografia del Valle de México. (Ruiz y López, 2015)

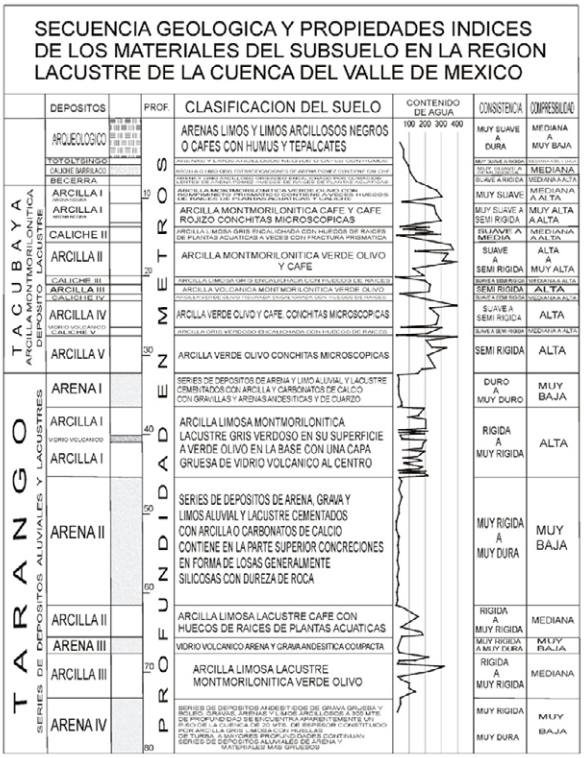


Figura 2. Perfil estratigráfico del centro de la ciudad de México. (Zeevaert, 1952).

Existe una diversidad de estudios sobre el subsuelo de la ciudad de México, destacándose el trabajo "*Estratigrafía y Problemas de la ingeniería de los depósitos de arcilla lacustre de la ciudad de México*" (Zeevaert, 1952), con el cual propone la estratigrafía del centro de la Ciudad de México (Figura 2), posteriormente se presenta el trabajo "*El subsuelo de la ciudad de México*" (Marsal y Mazari, 1959), donde se propone el modelo estratigráfico de la ciudad de México, dando a conocer una gran parte de la caracterización del subsuelo en las diferentes zonas de la Ciudad de México (Figura 3 y 4), destacándose que la presencia de la parte de la fracción fina está constituida por materiales amorfos, volcánico, montmorillonitas, ostrácodos y fragmentos de diatomeas. En estudios posteriores, se encuentra que el mineral dominante son las esmectitas y microfósiles como los ostrácodos y diatomeas (Mesri et al., 1975); e igualmente en investigaciones recientes, se determina con muestras a distintas profundidades que los minerales constituyentes son: esmectitas, montmorillonitas, ilitas, cloritas, caolinitas, micas, nontronitas y microfósiles (Peralta y Fabi, 1989).

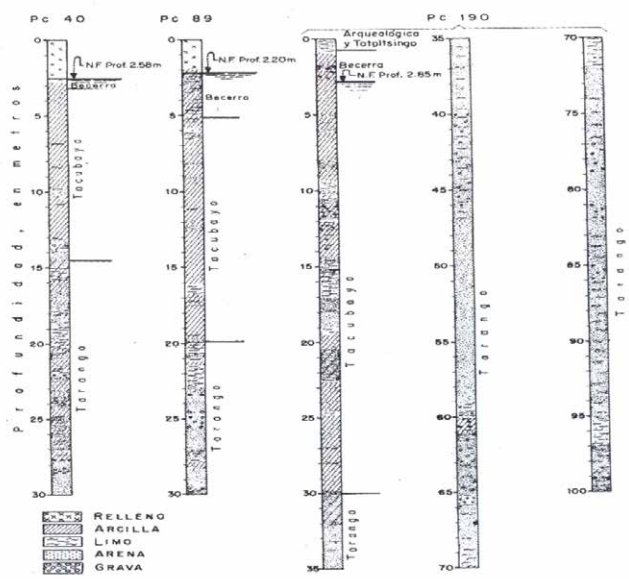
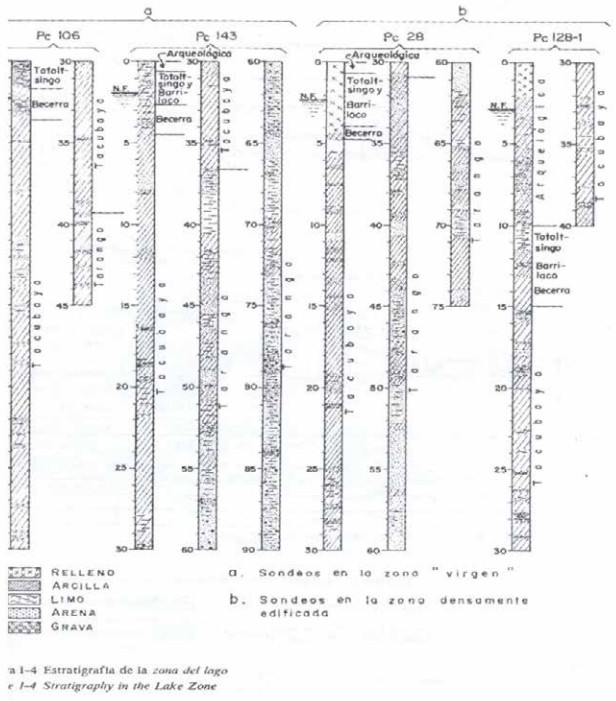


Figura 3. Estratigrafia de la zona de transición de la Ciudad de México. (Marsal y Mazari, 1959).



a 1-4 Estratigrafía de la *zona del lago*
e 1-4 *Stratigraphy in the Lake Zone*

Figura 4. Estratigrafia de la zona del lago de la Ciudad de México. (Marsal y Mazari, 1959).

Si bien todos estos autores coinciden que el subsuelo de la Ciudad de México contiene arenas, limos y arcillas es importante hacer notar la presencia de diatomeas en diferentes zonas del subsuelo de la Ciudad de México. Varios investigadores sugieren que la existencia de la gran cantidad de fósiles entre las partículas sólidas, es la responsable de las propiedades elásticas y de deformaciones importantes en el subsuelo que exhiben un gran número de arcillas de la Ciudad de México debido a la proporción de vacíos y una gran capacidad de absorción y una extensa área superficial (Antonides, 1998).

Las propiedades mecánicas de los suelos se fundamentan en la composición química de los mismos y en las propiedades físicas de las partículas que los constituyen. El subsuelo de la Ciudad de México, presenta propiedades atípicas comparándolo con otros suelos del mundo, las que destacan grandes contenidos naturales de agua, límites de consistencia y relación de vacíos elevados.

Un aspecto interesante sobre la composición de los suelos del Valle de México, y que ha llamado la atención de diversos investigadores no solo desde el punto de vista técnico sino también estético, ha sido la presencia de las diatomeas.

En su investigación (Díaz et al., 1998) concluyen que los sedimentos de la Ciudad de México es uno de los geomateriales más fascinantes, siendo mezclas complejas de minerales cristalinos y amorfos con una gran variedad de microorganismos.

Las diatomeas son microorganismos unicelulares de una extraordinaria pequeñez, las cuales adoptan una gran variedad de formas y estructuras, con ornamentación o decorado muy vistoso (Figura 5), y hasta podría decirse elegantes; las hay de forma redonda (Figura 6), ovaladas, elípticas, triangulares, alargadas en forma de barra etc.

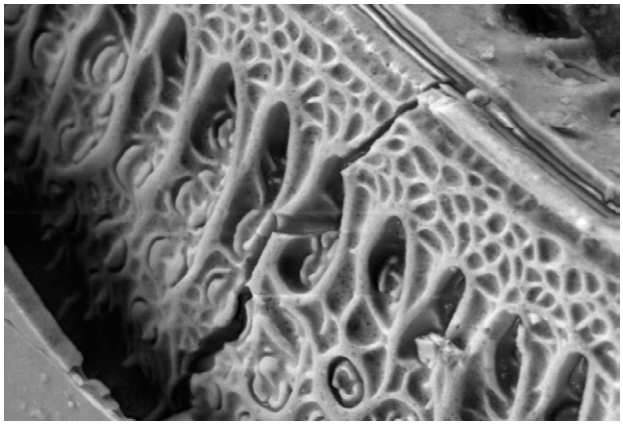


Figura 5. Ornamentación en la cara valvar de una diatomea, 25 Kx. (Fuente propia).

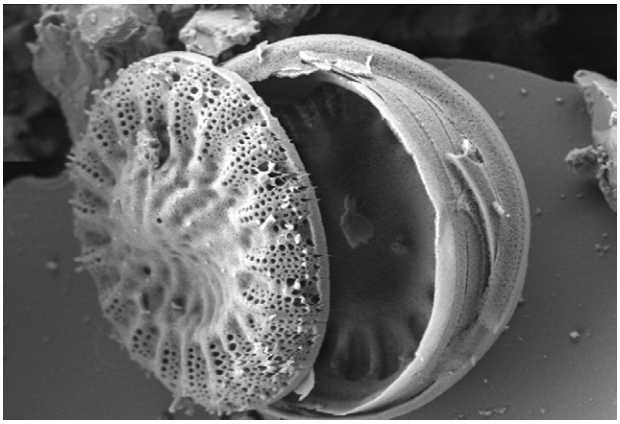


Figura 6. Diatomea circular, 8 Kx. (Fuente propia).

Es indudable que las diatomeas como microorganismos, no fueron conocidas sino hasta después del descubrimiento del microscopio, pero sus yacimientos fósiles como tierra de naturaleza especial fueron conocidas mucho tiempo atrás.

En México existen grandes depósitos de tierra de esta naturaleza, conteniendo gran variedad de diatomeas entre las capas de los depósitos lacustres. Los antiguos

mexicanos ya hacían uso industrial de estas tierras designando con la palabra *Tizatl,* que en lengua indígena quiere decir tierra blanca, de la cual hacían uso los mexicanos para designar una tierra ligera blanca que empleaban como material colorante.

La existencia de estos microorganismos se remonta a tiempos bastantes remotos de la vida de la tierra, desde el periodo Jurásico, Cretácico y aun en el Cámbrico. En cuanto a su carácter general, una diatomea es una célula formada de dos partes penetradas una dentro de otra a manera de caja y su tapa denominadas valvas, estos esqueletos están conformados por sílice siendo resistentes a la disolución y ataque bacteriano, preservándose en muy buen estado.

En la mecánica de suelos la microestructura determina el comportamiento ante cargas estáticas y dinámicas. Los fósiles interrumpen la continuidad de propiedades entre los minerales, ya que generalmente estos no se adhieren a ellos y tomando en cuenta que las propiedades de un material como es el suelo dependen en gran medida del tamaño de sus componentes, por lo que el comportamiento mecánico puede variar drásticamente según el tamaño y distribución de las partículas del cual esté formado el suelo (Peralta y Fabi, 1989).

Como parte del primer objetivo de esta investigación es mostrar los resultados del estudio de caracterización microestructura y química de estos suelos formados en su mayoría por diatomeas fósiles las cuales son vegetales fotosintéticos, es decir, obtienen su energía principalmente de la luz solar. Sin embargo, en ausencia de luz, algunas de ellas son capaces de alimentarse temporalmente de materia orgánica, por lo que cuando encontramos una gran cantidad de éstas, podemos suponer con toda confianza que el lago donde se desarrollaron contenía una gran cantidad de sales y materia orgánica. La morfología de las diatomeas es de gran interés en los estudios paleolimnológicos, ya que estas características pueden ayudar a reconstruir la naturaleza y/o variabilidad ambiental de un lago o de su entorno en el pasado a partir de sus sedimentos acumulados durante cientos o miles de años (Caballero et al., 2013).

Un aspecto interesante de la composición de los suelos de la Ciudad de México ha sido la presencia en el suelo de microfósiles como las diatomeas deben tener una gran influencia sobre las propiedades mecánicas como son la compresibilidad y la resistencia al esfuerzo cortante en los suelos.

El área de estudio se localiza al sur poniente de la Ciudad de México, en prolongación división del norte esquina con la calle 20 de noviembre, colonia jardines del sur, en la delegación Xochimilco de la Ciudad de México. (Figura 7), con cercanía a la estación del tren ligero Francisco Goitia.

Figura 7. Localización de la zona de estudio.

Metodología

Para el estudio de estos suelos se recuperaron muestras inalteradas de suelo empleándose una perforadora Acker N5W con un muestreador tipo Shelby hasta una profundidad de 8.0 a 9.0 m. recuperándose 0.80 m de muestra. Posteriormente la muestra fue llevada al laboratorio de Geotecnia de la Universidad Autónoma Metropolitana plantel Azcapotzalco, para su extracción en tramos de 20 cm y realizar las pruebas convencionales de la mecánica de suelos.

En la tabla 1 se indican las pruebas realizadas aplicando la normativa de la American Society of Testing Materials, ASTM para suelos.

Del material restante se separó y se secó por 16 horas en horno de temperatura constante a 105 °C, para posteriormente cribarse por la malla número 200, del material que paso la malla 200 se seleccionaron muestras aleatorias para el estudio de Microscopía Electrónica de barrido (MEB) y Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

El estudio de la morfología de las diatomeas fósiles se realizó utilizando el microscopio electrónico de barrido ZEISS (Figura 8) del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la División de Ciencias Básicas e

Ingeniería, plantel Azcapotzalco, modelo SUPRA 55 VP a una distancia focal variable de 2.0 a 4.5 mm y con un kilo voltaje de 1.5 a 2.0 para evitar la carga de electrones en muestras no conductivas, esto debido a que no se recubrieron con oro, utilizando para la toma de imágenes en alta definición el detector de electrones secundarios SE2.

Tabla 1. Pruebas realizadas a la muestra de suelo y su normativa correspondiente.

PRUEBA DE LABORATORIO	NORMA ASTM
Determinación de los tamaños de las partículas de los suelos.	D422
Determinación de la gravedad específica de las partículas sólidas de los suelos, empleando un picnómetro con agua.	D854
Determinación del contenido de agua en suelos y rocas.	D2216
Consolidación unidimensional de los suelos.	D2435
Límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad de suelos.	D4318
Prueba de compresión triaxial no drenada para suelos cohesivos.	D4767
pH de los suelos	D4972

Figura 8. Microscopio Electrónico de BarridonSUPRA 55 VP.

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 existentes en la muestra de suelo en estudio, con una distancia de trabajo de 8.5 mm y 20 Kv y una abertura de 60 mm, esto con el fin de obtener buenos resultados en la cuantificación de elementos presentes en la muestra.

Resultados y discusión

Propiedades Físicas y Mecánicas

En la tabla 2 se presentan los resultados de las pruebas convencionales de la mecánica de suelos para la muestra en estudio,

Tabla 2. Propiedades Físicas y Mecánicas realizadas a la muestra de suelo.

Contenido de agua (%)	269
Limite líquido (%)	294
Limite plástico (%)	108
Indice plástico (%)	186
Gs	2.32
Gravas (%)	0.0
Arenas (%)	1.0
Arenas finas (%) – (0.2 a 0.02 mm)	20
Limos (%) – (0.02 a 0.002 mm)	75
Arcillas (%) – (0.002 a 0.0002)	4
Cohesión (T/m^2)	4
Ángulo de fricción interna (°)	7.5
pH	6.5
Relación de vacios	5.28
Indice de compresibilidad	6.25
Sistema de clasificación de suelos	MH

Los resultados confirman varias características semejantes a una arcilla o limo típico del Valle de México, lo que sugiere un desacuerdo entre el sistema de clasificación de suelos (SUCS) ya que no contempla la clasificación de suelos de origen diatomea dentro de la gama de tipos de suelos existentes; la proporción mayor por tamaño indica que el suelo está conformado por el 75% de partículas entre 0.02 a 0.002 mm lo que nos sugiere a primera instancia de un suelo conformado por partículas de limo, pero en la realidad son diatomeas con alto contenido de agua muy cercano a su límite líquido y un índice de compresibilidad y relación de vacíos alto lo que implica deformaciones por asentamiento al ser sometidos a sobrecargas en la superficie por la construcción de obras de infraestructura. El pH y el tipo de diatomeas fósiles encontradas sugiere que el ambiente del lago donde se

desarrollaron era salino y el cambio de acides elimino gran parte de la actividad biológica en el lago.

Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS)

En la figura 9 se puede observar el espectro 1 y en la tabla 3 el contenido de elementos químicos presentes en una sección de una diatomea.

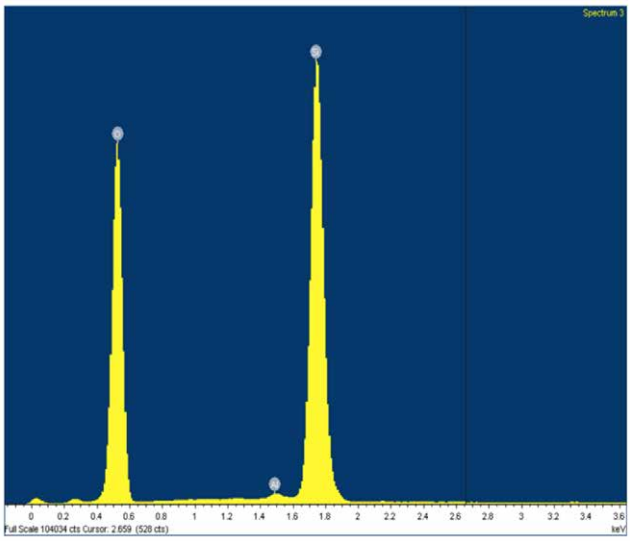


Figura 9. Espectro 1 de EDS realizada sobre la superficie de una diatomea.

Puede observarse que dichas diatomeas están conformadas en su totalidad por sílice que interviene en la constitución de los esqueletos que es obtenido por estos organismos directamente de la que se halla disuelta en el agua en que vivieron o por la acción de ellos mismos sobre las arcillas.

Tabla 3. Porcentaje en peso y % atómico de los elementos químicos encontrados en el espectro 1.

Elemento	% en peso	% atómico
O	63.25	75.13
Al	0.31	0.22
Si	36.43	24.65
Total	100	100

De igual manera en la figura 10 se observa el espectro 2 y en la tabla 4 los elementos quimicos encontrados en la muestra representativa del subsuelo del Valle de México.

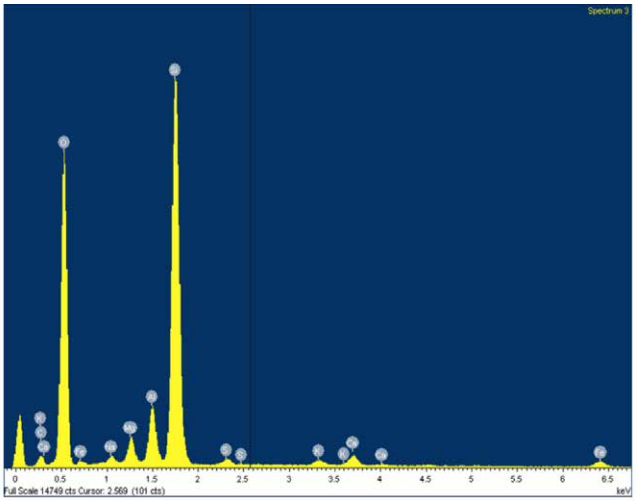


Figura 10. Espectro 2 de EDS realizada sobre la muestra general del suelo.

Los materiales que conforman el subsuelo del Valle de México son principalmente minerales arcillosos de composición química muy variable, con proporción elevada de agua y sales en solución, como suele suceder en los suelos de origen lacustre, es decir, aquellos que se forman por la sedimentación en los lagos. Tambien es importante hacer notar la presencia de carbonato de calcio originado por la presencia e ostracodos o por la presencia de arenas basáltica y posteriormente pumitica debido a la actividad volcánica que se presento en diferentes epocas.

Tabla 4. Porcentaje en peso y % atómico de los elementos químicos encontrados en el espectro 2.

Elemento	% en peso	% atómico
C	8.84	13.72
O	53.40	62.26
Na	0.56	0.46
Mg	1.63	1.25
Al	3.29	2.28
Si	26.76	17.77
S	0.56	0.33
K	0.68	0.33
Ca	1.42	0.66
Fe	2.84	0.95
Total	100	100

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

De la figura 11 a 16 se muestran las micrografías mostrando las diatomeas presentes y framboides de pirita en el subsuelo de la Ciudad de México, siendo las más abundantes las diatomeas del género Campylodiscus Clypeus con diámetros promedio que van desde 18 µm hasta las más grandes de 127µm y en menor cantidad Stephanodiscus Excentricus, Surirella y Anomoeoneis Sphaerophora todas ellas de ambiente salino, encontrandose de forma aislada framboides de pirita los cuales se formarón apartir del contenido de azufre disuelto en el lago en combinación con la acides de la misma agua.

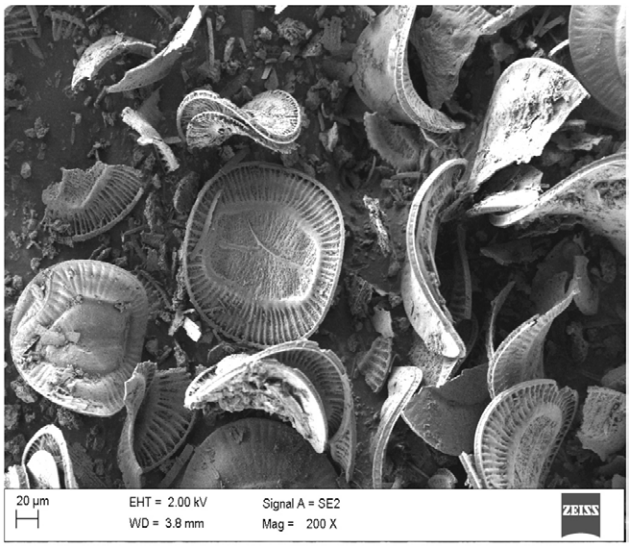


Figura 11. Diatomeas predominantes en el subsuelo de la Ciudad de México.

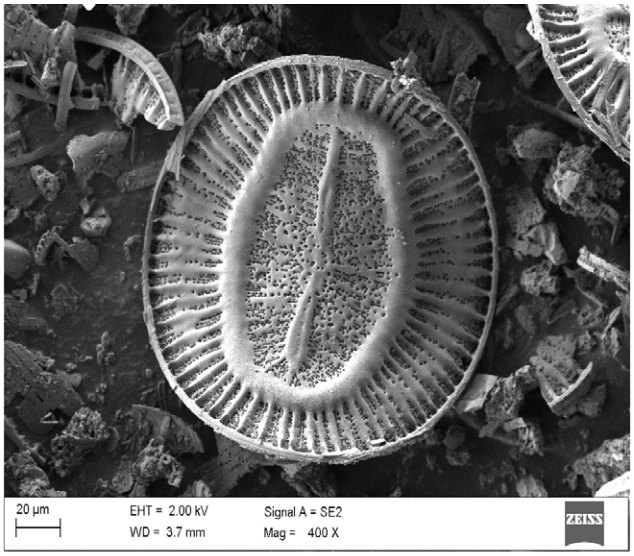


Figura 12. Diatomea *Campylodiscus clypeus* con diámetro de 127 µm.

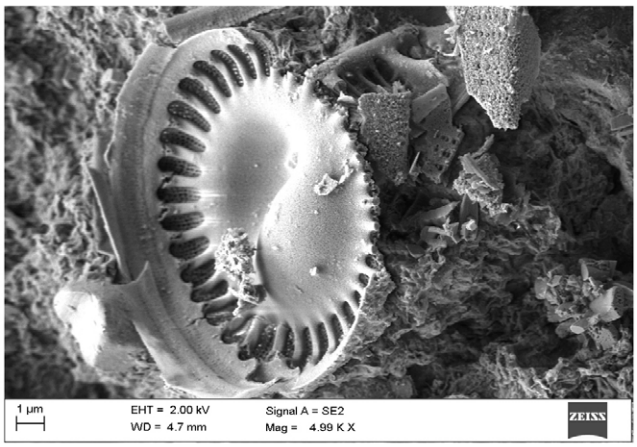


Figura 13. Diatomea *Stephanodiscus excentricus* con diámetro aproximado de 18 µm

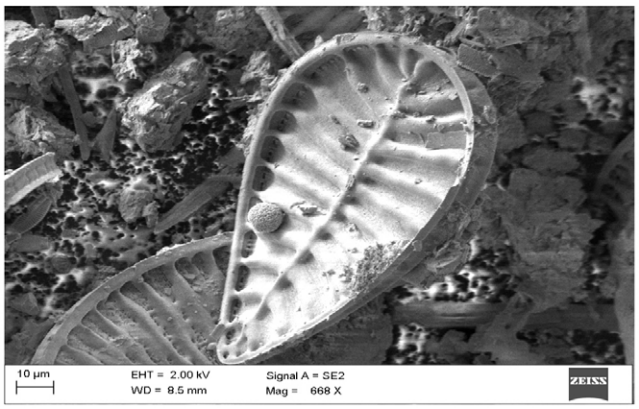


Figura 14. Diatomea *Surirella* y framboide de pirita.

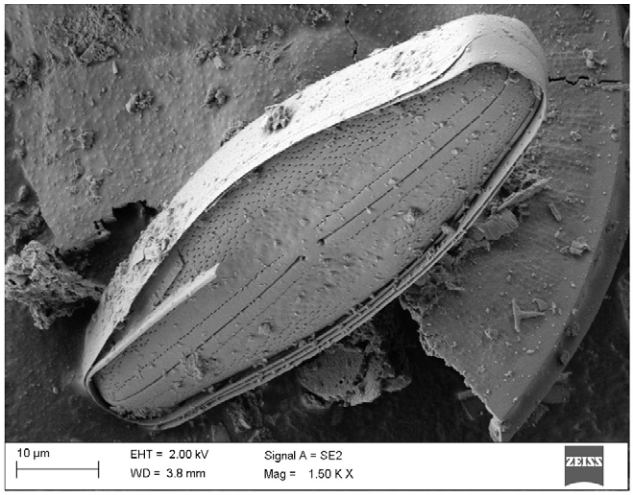


Figura 15. Diatomea *Anomoeoneis sphaerophora* con longitud de 70 µm.

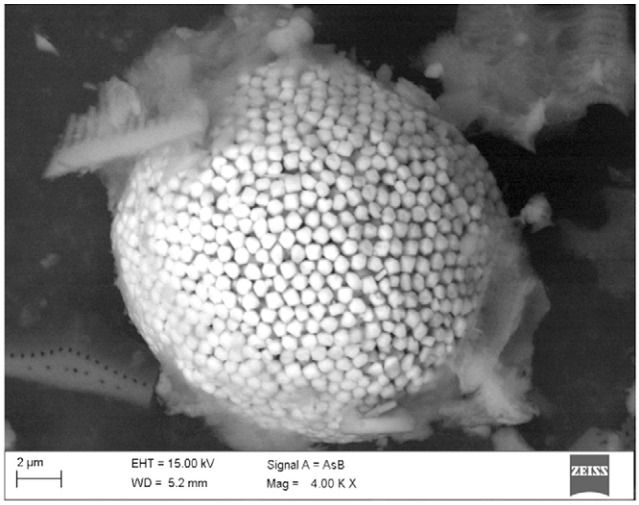


Figura 16. Framboide de pirita con diámetro promedio de 20 µm formada por la presencia de azufre y un ambiente acido en el lago.

Conclusiones

En la Cuenca de México hay capas casi exclusivamente formadas de diatomeas fósiles; sin embargo, es más común encontrar estas diatomeas en mayor o menor abundancia mezclados con los sedimentos lacustres en todos los niveles que las aguas han ocupado.

La constitución química de las diatomeas fósiles, consiste principalmente de sílice hidratada y en menor cantidad silicatos de aluminio y de hierro. La especie de diatomea más notable por su gran tamaño y abundancia es la llamada Campilodiscus Clypeus, pudiéndose confundir a simple tacto y hacer pensar en la presencia de limos y arenas finas. Estas diatomeas se desarrollan en un ambiente salino y azufroso como el que probablemente dominó el lago del Valle de México durante los periodos de actividad volcánica, siendo lo bastante porosas y con peso específico relativo de 2.32 con una relación de vacíos respecto a la fase sólida de 5.28 siendo un suelo susceptible a retener grandes cantidades de agua y a comportarse como un material plástico lo que implica a sufrir deformaciones importantes cuando es sometido a esfuerzos por sobrecarga en la superficie.

Es importante proponer la continuación de esta investigación desde el punto de vista de clasificación de suelos, ya que en la actualidad el Sistema Unificado de Clasificación de Suelos no contempla los suelos o tierras diatomeas, incorporando dicha clasificación en la carta de plasticidad en base a las características físicas y químicas de diferentes suelos diatomeos encontrados en el subsuelo del Valle de México.

Agradecimientos

A la División de CBI, de la Universidad Autónoma Metropolitana Plantel Azcapotzalco, por el uso del Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional, a la compañía "inGeum", Ingeniería Geotécnica, por proporcionar las muestras de suelo estudiadas y al técnico de laboratorio de geotecnia de la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo brindado en la realización de las pruebas de mecánica de suelos.

Referencias

Antonides, L.E. (1998). Diatomite: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries, 56-57.

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 D2216, (2010): Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass.

ASTM D2435, (2011): Standard Test Methods for One-Dimensional Consolidation Properties of Soils Using Incremental Loading.

ASTM D4318, (2017): Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils.

ASTM D4767, (2011): Standard Test Method for Consolidated Undrained Triaxial Compression Test for Cohesive Soils.

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

Caballero M., Valadez F., Rodríguez A. (2013). Paleolimnología: como descifrar la historia de los lagos y su entorno a partir del estudio de sus sedimentos. Paleontología mexicana electrónica. Vol. 3. Núm. 1., 22-28.

Díaz J. A., Lozano R., Dávila V. M., Vallejo E. y Girón P. (1998), "Physical, Chemical and Mineralogical Properties of Mexico City sediments: a Geotechnical Perspective", Canadian Geotechnical Journal, 35: 600 – 610.

Marsal, R. J. y Mazari, M., (1959), "El Subsuelo de la Ciudad de México", Facultad de Ingeniería, UNAM, México.

Mesri G., Rokhsar A. y Bohor B. F. (1975), "Composition and compressibility of typical samples of Mexico City clay", Géotechnique, 25:3: 527–554.

Peralta y Fabi, R. (1989), "Sobre el origen de algunas propiedades mecánicas de la formación arcillosa superior del valle de México", Simposio sobre Tópicos Geológicos de la cuenca del Valle de México, SMMS, México, 43-53.

Ruiz A., López E. (2015), "Estimación de la respuesta térmica de la cuenca lacustre del Valle de México en el siglo XVI: un experimento numérico", Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 67:2: 215-225.

Zeevaert, L., 1952, "Estratigrafía y Problemas de la ingeniería de los depósitos de arcilla lacustre de la ciudad de México", Congreso Científico Conmemorativo del IV Centenario de la Universidad Nacional Autónoma de México, Vol. XXX, Nos. 7, 8 y 9, pp. 155-176, México.

Estudio de la microestructura y composición química de dos suelos limo-arcillosos, tratados con nano-sílice

Ramírez Calderón Omar Gabriel[1]*, Almanza Hernández Fernando[1], García Benítez Silvia Raquel[2], Hernández Gómez Nidia Yazmín[3]

[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, Instituto de Ingeniería. Circuito Escolar CU, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[3] Instituto Politécnico Nacional, ESIA. Av. Miguel Bernard s/n, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738.

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

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
25/agosto/2018

Palabras clave:
MEB, nano-SiO_2, limo

Keywords:
MEB, nano-SiO_2, silty

RESUMEN

En el presente trabajo se lleva a cabo la caracterización de dos suelos limo-arcillosos con contenidos de agua diferentes, recolectados en el Estado de México. Por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) se observaron partículas aglutinantes de nano-sílice adheridas a las partículas de limo y a cenizas volcánicas presentes en los suelos, lo cual modificó y mejoró algunas características mecánicas e hidráulicas del mismo. Por difracción de Rayos X en polvo (DRX) la muestra presenta abundante silicio y aluminio, una gravedad especifica en promedio de 2.4, el tamaño predominante es del orden de 0.01 a 0.001 mm correspondiente al 49% en peso de la muestra analizada.

ABSTRACT

In the present work, the characterization of two silty-clayey soils with different water contents, collected in the State of Mexico, is carried out. Through the scanning electron microscope (SEM) nano-silica binding particles were observed adhered to the silt particles and volcanic ash present in the soils, which modified some mechanical and hydraulic characteristics of the same. By X-Ray powder diffraction (XRD) the sample Present abundant silicon and aluminum, an average specific gravity of 2.4, the predominant size is of the order of 0.01 to 0.001 mm corresponding to 49% by weight of the analyzed sample.

Introducción

La nanotecnología se ha convertido en los últimos años en uno de los principales y más importantes campos de investigación (Cruz, 2014), siendo ésta, generada con objetos cuyo tamaño oscila desde una décima hasta una centena de nanómetro, la más importante y de relevancia en la actualidad. (Briones et al., 2009) Figura 1.

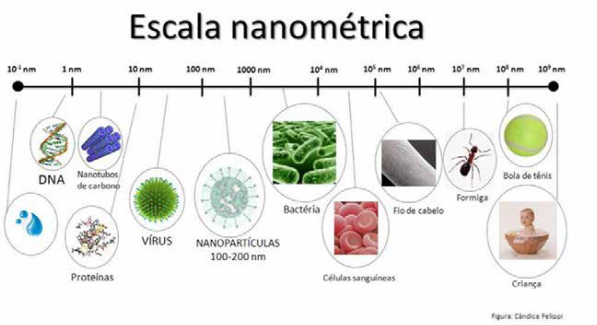


Figura 1. Magnitud de diferentes objetos en escala nanométrica. (Filippi, 2015)

Con la aplicación de la nanotecnología se han desarrollado nuevos materiales con propiedades físicas distintas a las de sus partes constituyentes, siendo algunos de los ejemplos más asombrosos los productos denominados materiales "inteligentes", que pueden replicarse y repararse a sí mismos y también autodestruirse, si fuese necesario (Sebástian, 2013) Figura 2.

Figura 2. Diferentes tamaños de materiales utilizados en la nanotecnología. (Contreras, 2010)

Con el desarrollo de la nanociencia aplicada a la ingeniería de materiales, ha sido posible diseñar en el área de la ingeniería civil y en particular en el ámbito de la construcción, una serie de nuevos compuestos (como el nano SiO_2) que mejora la fuerza, la resistencia a la penetración del agua y ayuda a controlar la lixiviación de calcio a sustancias y productos básicos, para incrementar o mejorar su actuación en obras civiles (Hossain y Rameeja, 2015).

Un suelo arcilloso se identifica por su composición mineralógica, permeabilidad, límites de consistencia, etc., (Llorca, 1980) Figura 3, cuantiosos daños materiales y económicos en las construcciones son provocados por suelos volumétricamente inestables, afectando viviendas, edificios, instalaciones subterráneas, a través de agrietamientos o hundimientos. (Rojas, 1995). Las condiciones geotécnicas de las arcillas lacustres del Valle de México presentan una seria limitante para la construcción de grandes obras civiles, estas arcillas plásticas son altamente compresibles, con baja capacidad de carga y de resistencia al esfuerzo cortante, por lo que se hace necesario experimentar alternativas de mejoramiento.

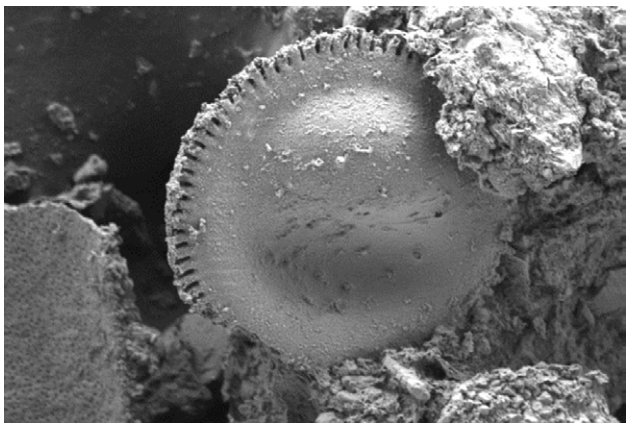


Figura 3. Diatomea presente en un suelo de grano fino.

El propósito de la estabilización del suelo es aumentar las propiedades de resistencia y reducir los asentamientos. Los materiales reciclados en ingeniería geotécnica tienen muchos beneficios económicos y ambientales para la naturaleza. Este enfoque reduce el costo de los proyectos de ingeniería. De este modo, varios estudios se han llevado a cabo para investigar el uso de materiales reciclados como un nuevo estabilizador en los proyectos de estabilización de suelos.

Para la estabilización del suelo, fibras, cemento y diferentes materiales son utilizados para aumentar los parámetros de resistencia de los suelos. El trabajo de Hamidi y Hooresfand (2013) indicaron que la adición de fibra de polipropileno conduce a un aumento en los parámetros de resistencia al corte y el esfuerzo de falla, de suelos cementados. Park (2009) estudió la influencia de la fibra de alcohol de polivinilo (PVA) en la resistencia a la compresión en arena cementada, y reportó que un 1% de fibra hace que la deformación axial en una arena

cementada sea dos veces más grande que la de la arena normal.

Se han realizado varios estudios sobre la estabilización de arcilla blanda utilizando diferentes materiales, tales como materiales reciclados, fibras naturales, y materiales químicos. Pham y Nguyen (2014) llevaron a cabo una serie de pruebas en los suelos arcillosos mediante la adición de nano-SiO_2, y se encontró que la adición de nano-SiO_2 conduce a una reducción en el Índice de expansión de la arcilla. En un estudio realizado por Mohammadi y Niazian (2013), la adición de nano-arcilla aumenta los límites líquido y plástico del suelo y también aumenta los parámetros de resistencia cortante de los especímenes tratados. La investigación llevada a cabo por Noll et al. (1992), Yonekura y Miwa (1993) y Zhang et al. (2004) indicaron que la adición de nano-SiO_2 aumenta la resistencia y los límites de Atterberg de la arcilla y también disminuye su permeabilidad.. Taha y Taha (2012) llevaron a cabo numerosas pruebas sobre el comportamiento de arcilla mediante la adición de nano-partículas. Ellos concluyeron que la adición de nano-Al_2O_3 al suelo disminuye tanto los valores del índice de expansión como el de contracción. En un estudio realizado por Luo et al. (2012), la adición de nano-Al_2O_3 al suelo reduce el peso específico seco máximo y aumenta el contenido de agua óptimo, y la adición de diferentes cantidades de nano-Al_2O_3 al suelo tratado reduce los valores del índice de plasticidad. Niroumand et al. (2013) estudió la influencia de la nano-arcilla en resistencia a la compresión de ladrillos de tierra como materiales sustentables, y encontraron que la nano-arcilla hace que la resistencia a la compresión de ladrillos de tierra sea 4.8 veces más grande que la de ladrillos de tierra normales

Por otra parte, pocos documentos en la actualidad han calculado la influencia de la mezcla de nano-SiO_2 sobre las propiedades de resistencia de suelos limo-arcillosos (MH) con diferentes contenidos de agua. Por lo tanto, el objetivo de este estudio es investigar y evaluar la microestructura y composición química de suelos tratados con nano-sílice, en la prueba de límites de consistencia, utilizando el Cono Inglés, y que pudiera actuar como un nuevo estabilizador para mejorar las propiedades mecánicas de suelos blandos limo-arcillosos.

Metodología

Materiales utilizados

El suelo 1 utilizado se tomó de un tubo Shelby extraído a una profundidad de 14 m, de la Calle Gran Canal del Desagüe en la Colonia San Miguel Xalostoc Estado de México, dicho tubo fue proporcionado por la empresa inGeum, Figura 4.

Figura 4. Muestra de suelo en el tubo Shelby.

El suelo 2 utilizado se tomó de otro tubo Shelby extraído a una profundidad de 24 m, de la Calle Gran Canal del Desagüe en la Colonia San Miguel Xalostoc Estado de México, Figura 5.

Figura 5. Tubo Shelby suelo 2.

La nano-SiO_2 utilizada fue donada por la empresa BASF en el Estado de México, el nombre del producto es MasterRoc MP 325 la cual es una Inyección hidrófila de baja viscosidad y sin disolventes para inyección de roca y consolidación de arena y estratos de limo, Figura 6.

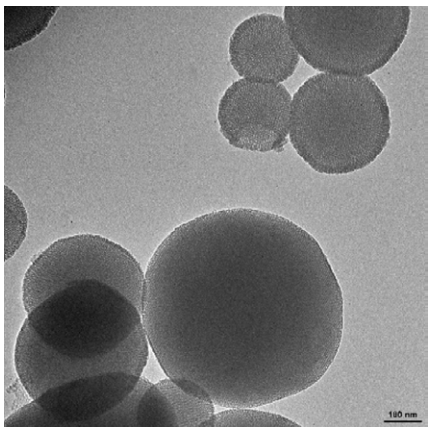


Figura 6. Nano-SiO_2 en suspensión (BASF, 2017)

La nano sustancia es una inyección de "un componente" sistema, basado en una sílice coloidal nanométrica en suspensión.

El producto puede ser usado entre + 5 ° C y + 40 ° C y no contiene disolventes ni componentes tóxicos. El tiempo de gel puede ajustarse variando la cantidad de acelerador agregado al compuesto.

Método de prueba

Con el fin de evaluar el efecto de la nano-SiO_2 en la mineralogía y composición química de los suelos estudiados, ocho grupos de muestras se ensayaron, 3 para el suelo 1 y 3 para el suelo 2, con diferentes porcentajes de nano-SiO_2, incluyendo un par de especímenes naturales como testigos, todas las muestras anteriores se utilizaron en el ensaye de límite líquido (Juárez, 1998) empleando el cono inglés mencionado anteriormente.

Las pruebas de laboratorio se llevaron a cabo con diferentes contenidos de nano-SiO_2, (1%, 3%, y 5% del peso seco del suelo) y dos contenidos de agua distintos de los suelos ensayados (33% y 267%, respectivamente).

Preparación de las muestras

En este estudio, se seleccionaron tres diferentes contenidos de nano-SiO_2 (es decir, 1%, 3% y 5% del peso seco del suelo). En el laboratorio, el suelo fue molido por medio de un mortero y luego separado a través de tamices. Para preparar las muestras estabilizadas con nano-SiO_2, el suelo se remoldeó con una espátula de abanico y se roció con la cantidad prescrita de nano-SiO_2, Figura 7. Cada una de las mezclas se dejo curando por 24 hrs.

Figura 7. Remoldeo del suelo con nano-SiO_2.

Transcurrido el tiempo de curado para cada una de las mezclas, se procedió a realizar el ensaye de límites de consistencia (límite líquido y límite plástico), Figura 8 con el equipo respectivo, con el fin de extraer especímenes para su observación en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Figura 8. Muestra para determinar los límites de consistencia

Resultados y discusión

Límites de Consistencia

Según el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS), el suelo 1 utilizado se clasifica como una arcilla de baja plasticidad (CL) con un límite líquido bajo, dicho límite se obtuvo por medio del cono inglés, Figura 9.

Figura 9. Preparacion para determinar el Límite Líquido.

Los límites líquido y plástico del suelo fueron de 41 y 23, respectivamente. La curva de distribución granulométrica se obtuvo por medio de un hidrómetro, Figura 10, para el material que pasaba la malla No. 200.

Figura 10. Hidrómetro con material que pasa la malla No. 200.

A partir de dicha curva, Figura 11, se pudo observar que el suelo contiene 41% de arena fina, 46% limo y 13% de arcilla. El contenido de agua de éste suelo fue de 33%, con una gravedad específica de 2.5

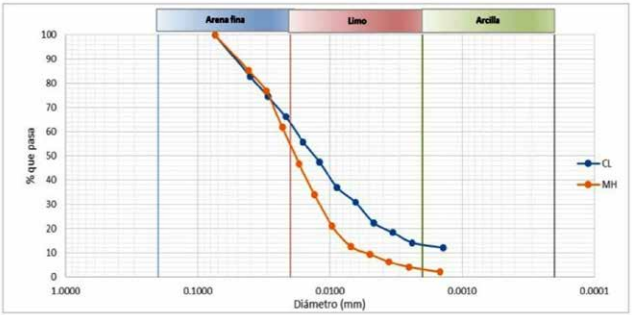


Figura 11. Distribución granulométrica de los dos suelos analizados.

Según el sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS), el suelo 2 utilizado se clasifica como suelo limo arcilloso de alta plasticidad (MH).

Los límites líquido y plástico del suelo fueron de 244 y 93, respectivamente. A partir de la curva de distribución granulométrica se pudo observar que el suelo contiene 46% de arena fina, 51% limo y 3% de arcilla. El contenido de agua de éste suelo fue de 267%, con una gravedad específica de 2.4. En la Figura 11 se muestra la distribución de tamaños de las partículas presentes en los dos suelos en la curva granulométrica.

Microscopía

Los resultados de la microestructura y de la composición química de los dos tipos de suelos estudiados, se realizó utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) SUPRA 55VP, ZEISS, Figura 12. 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 12. Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55VP.

En éste estudio, el ensaye de límites de consistencia se llevo a cabo en dos tipos de especímenes, es decir, (1) los especímenes de suelo natural y (2) las muestras que contienen nano-SiO_2. Lo que se pudo observar en algunas fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido es que, mediante la adición del agua al suelo limo arcilloso de alta plasticidad (MH), la nano-SiO_2 produce un gel viscoso en conjunción con el agua Figura.13.

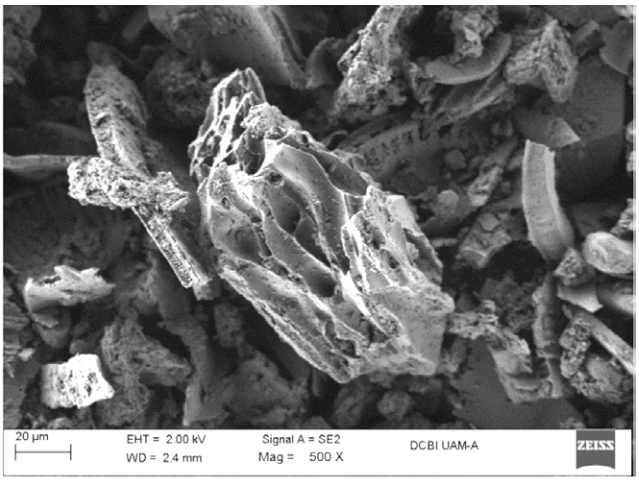


Figura 13. Formación del gel viscoso.

En la Figura 14 se puede observar que el gel viscoso produce un cierto contacto entre las partículas de arcilla de baja plasticidad (CL). La cohesión entre las partículas de arcilla debido al gel viscoso, probablemente es más fuerte que la que existe entre las partículas de arcilla debido al agua absorbida.

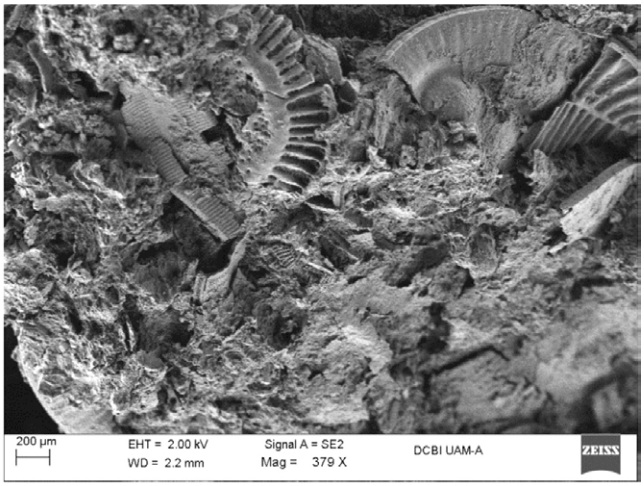


Figura 14. Cohesión entre las partículas de arcilla.

El gel viscoso podría generar un aumento de la fuerza de fricción entre las partículas de arcilla. La nano-SiO_2 hace que la distancia entre las partículas de arcilla sean más pequeñas provocando que un gran número de partículas de arcilla estén en contacto entre sí. Debido al hecho de que el área de contacto entre las partículas de arcilla aumenta con el aumento de nano-SiO_2, la fuerza de fricción también aumenta (Ramírez, 2017).

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 lanalizadas. En la Figura 15 se puede observar el espectro del suelo 1 y en la tabla 1 el contenido de elementos químicos de ese suelo ensayado.

Conclusiones

En los últimos años, la investigación sobre la aplicación de nano materiales a suelos con baja capacidad de carga y contenidos de agua altos entre otros aspectos, se ha convertido en un tema de relevancia debido a los beneficios ambientales y a la rentabilidad de éstos nuevos geomateriales.

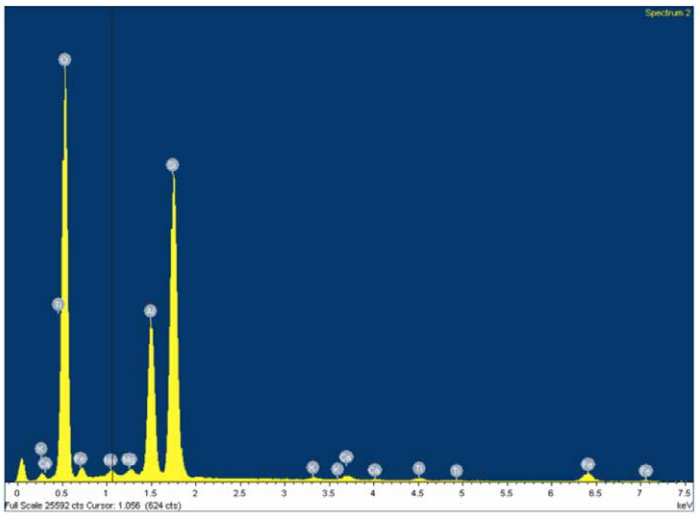


Figura 15. Espectro de EDS del suelo 1 (CL).

Tabla 1. Elementos químios presentes en la arcilla de baja plasticidad (CL).

Elemento	% Peso
O	73.6
Na	0.46
Mg	0.31
Al	**7.21**
Si	**16.19**
K	0.15
Ca	0.31
Ti	0.23
Fe	1.53

Estudios anteriores muestran que la adición de nuevos productos como lo es la nano-SiO_2 pueden mejorar las propiedades de resistencia de las arcillas blandas y de suelos limo arcillosos. Este estudio investigó los efectos de la nano-SiO_2 sobre las propiedades mecánicas de los suelos de grano fino (limo y arcilla), así como su microestructura y nueva composición química como consecuencia de adicionarle en ciertos porcentajes adecuados la nano-sustancia; basándose en los resultados obtenidos a partir de una serie de ensayos con el cono inglés para determinar su límite líquido, entre otros parámetros de referencia.

A raíz de los resultados obtenidos con el MEB, sería importante continuar con la investigación utilizando otras nanosustancias, como por ejemplo nano alúmina, y así poder observar de manera sustantiva, si los enlaces que se forman entre la sustancia y las partículas de limo o arcilla son más fuertes que las anteriores mostradas.

Otro aspecto a tomar en cuenta sería el probar con otros porcentajes de nano-sílice y en suelos con mayor contenido de agua como los que se presentan en la zona de Lago de la Ciudad de México.

Agradecimientos

Este estudio se realizó en el Laboratorio de Geotecnia de la UAM Azcapotzalco. Los autores agradecen a las empresas inGeum y BASF por habernos proporcionado las muestras y la sustancia respectivamente, así como a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Unidad Azcapotzalco por la toma de fotos con el MEB.

Referencias

Briones C., Casero E., Martín J. A., Serena P. A. (2009). Nano ciencia y nanotecnología, entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología.

Contreras, L. (2010). Materiales, tecnología y producción. 3: 94-95

Cruz, D. M. (2014). Mejoramiento del efecto barrera en materiales endurecidos de cemento portland mediante la aplicación innovadora de nano-partículas de silicio.

Filippi, A. (2015). Nanotechnology and plant sciences: Nanoparticles and their impact on plants, 101-123

Hamid A., Hooresfand M. (20013). Effect of fiber reinforcement on triaxial shear behavior of cement treated sand. Geotextiles and Geomembranes, 1-9.

Hossain K., Rameeja S., (2015). Importance of Nanotechnology in Civil. European Journal of Sustainable Development.

Juárez B., Rico R., (1998). Mecánica de Suelos. Tomo 1. 2da. Ed. Limusa, p. 144-145.

Llorca J. (1980). Sobre la edificación en arcillas expansivas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 71-82.

Luo H., Hsiao D., Lin D., Lin C. (2012). Sewage sludge ash/cement and nano aluminum oxide. Journal of Transportation Science and Technology, 83-100.

Mohammadi M., Niazian M. (2013). Investigation of nano-clay effect on geotechnical properties of Rasht clay. Journal of Advanced Science and Technology, 37-46.

Niroumand H, (2013). The influence of nano-clays on compressive strength of earth bricks as sustainable materials. Procedia e Social and Behavioral Sciences, 862.

Noll M., Bartlett C., Dochat T. (1992). In situ permeability reduction and chemical fixation using colloidal silica. Proceedings of the 6th National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, 57- 443.

Park S. S. (2009). Unconfined compressive strength and ductility of fiber-reinforced cemented sand. Construction and Building Materials, 1134–1138.

Pham H, Nguyen Q. (2014). Effect of silica nanoparticles on clay swelling and aqueous stability of nanoparticle dispersions. Journal of Nanoparticle Research, 16(1):2137.

Ramírez O. (2017). Modificación de la resistencia de una arcilla plástica con nano-sílice. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México.

Rojas S. M. (1995). Arcillas Expansivas. Obrasweb, Recuperado el 25 de septiembre de 2017, de http://obrasweb.mx/construccion/1995/11/01/arcillas-expansivas.

Sebástian, S. M. (2013). Nanotecnología y materiales en la defensa naval. Revismar, pp 71-75.

Taha M., Taha O. (2012). Influence of nano-material on the expansive and shrinkage soil behavior. Journal of Nanoparticle Research, 1190.

Yonekura R., Miwa M. (1993). Fundamental properties of sodium silicate based grout. Proceedings of the 11th Southeast Asia Geotechnical Conference, (pp. 44-439). Singapore.

Zhang G, G. J. (2004). Index properties of a highly weathered old alluvium. Géotechnique, 51-441.

Variación de los límites de consistencia de una arcilla blanda nanomodificada

Hernández Gómez Nidia Yazmín[1]*, Ramírez Calderón Omar Gabriel[2], Almanza Hernández Fernando [2]

[1] Instituto Politécnico Nacional, SEPI ESIA UZ. Av. Miguel Bernard s/n, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738.
[2] Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: yazmin.hdzgmz@gmail.com

Recibido:
18/junio/2018

Aceptado:
19/septiembre/2018

Palabras clave:
Límites de consistencia, nanosílice, arcilla.

Keywords:
Consistency limits, nanosilice, clay.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se analizó la influencia, variación y estabilización de una arcilla de consistencia blanda de tipo limo de alta plasticidad (MH), utilizando nano-dióxido de silicio (nano SiO_2), en un suelo altamente compresible. Las muestras se obtuvieron de un sitio en el ex Lago de Texcoco en la Ciudad de México. El resultado fue un suelo clasificado como una arcilla de alta plasticidad (CH), que se validaron a través de un conjunto de ensayos. Los resultados de un conjunto de ensayos para determinar los límites líquidos y plásticos, por medio de la Copa de Casagrande, se estudiaron para demostrar que la adición de nano-dióxido de silicio (nano SiO_2) modifica las propiedades del suelo ensayado en cuanto a sus límites de consistencia; conjuntamente se compararon las micrografías y los espectros EDS del suelo con diferentes contenidos de nanosustancia.

ABSTRACT

In this research the influence, variation and stabilizing a clay loam type soft consistency of high plasticity (MH) using nano-silicon dioxide (SiO_2 nano) in a highly compressible soil was analyzed. The samples were obtained from a site in the former Lake of Texcoco in Mexico City. The result was a soil classified as a clay of high plasticity (CH), which was validated through a set of tests. The results of a set of tests to determine the liquid and plastic limits, by means of the Copa de Casagrande, were studied to demonstrate that the addition of silicon nano-dioxide (nano SiO_2) modifies the properties of the soil tested in terms of its consistency limits; The micrographs and EDS spectra of the soil were compared together with different nanosubstance contents.

Introducción

El ensayo del límite líquido (LL) es una medida de la resistencia al corte de un suelo blando cuya humedad se acerca al estado líquido (Rabat, 2016), fue definido por Atterberg (1911) como el contenido de humedad al que un suelo pasa del estado plástico al líquido, Atterberg determinó que dicho contenido de humedad coincidía con el que tenía una muestra de suelo colocada en una cápsula, cuchara o copa (la copa de Casagrande, véase figura 1) de 10 o 12 cm de diámetro cuando una ranura hecha en la misma se cerraba al golpear la cápsula con la manivela 25 veces (Norma BS 1377-2:1990).

Figura 1. Copa de Casagrande utilizada para determinar el límite líquido (LL) de un suelo de grano fino.

Los ensayos de límite plástico (LP) se realizan con la fracción de suelo que pasa por el tamiz número 40, la frontera entre los estados semisólido y plástico se llama límite plástico (LP) y se obtiene midiendo el contenido de humedad del suelo cuando comienzan a agrietarse pequeños cilindros de suelo de 3 mm de diámetro (Véase figura 2); se define como el contenido de humedad expresado en porcentaje con respecto al peso seco de la muestra secada al horno, para el que los suelos cohesivos pasan de un estado semisólido a un estado plástico, representando el punto en el cuál el suelo empieza a perder su cohesión por falta de humedad (Rabat, 2016).

Las arcillas blandas representan una gran amenaza para la construcción de edificios debido a su poca resistencia al corte y a sus altas características de hinchamiento, para controlar este comportamiento, los suelos cohesivos deben tratarse cuidadosamente con productos químicos o cualquier otro material disponible que pueda alterar su comportamiento de ingeniería (Hareesh 2016).

La estabilización del suelo es el proceso de mejorar las propiedades de ingeniería del suelo y, por lo tanto, hacerlo más estable y es una de las técnicas más antiguas de mejora del suelo. Como un avance reciente, las nanopartículas se utilizan como un aditivo para el suelo y las investigaciones continúan para encontrar sus efectos en los suelos de baja capacidad de carga.

Figura 2. Remoldeo del suelo que pasa la malla No. 40 para determinar el límite plástico (LP).

La nanotecnología se puede aplicar en la Ingeniería Geotécnica mediante el estudio de la estructura del suelo en escala manométrica para obtener una mejor comprensión de la naturaleza del suelo (Hareesh 2016).

En la nanotecnología se manipula la materia a nivel atómico, molecular o macromolecular para crear y controlar objetos en la escala nanométrica, con el objetivo de fabricar nuevos materiales, dispositivos y sistemas que tienen nuevas propiedades y funciones debido a su pequeño tamaño (Briones et al, 2009).

En algunas ocasiones la escala nanoscópica es marcada como el punto en donde cambian las propiedades de un material; por encima de este punto las propiedades de un material son causadas por efectos de la masa o del "volumen", es decir por los átomos presentes, la forma en que están unidos y en qué proporciones. Por debajo de este punto a pesar de que los átomos presentes y sus orientaciones relativas siguen siendo importantes, los efectos del área de superficie (también denominados como efectos cuánticos) se hacen más evidentes.

Estos efectos dependen de la geometría del material (qué tan grueso es, qué tan amplio es, etc.) que, en

dimensiones bajas, puede tener un efecto drástico en los estados cuantificados y, por lo tanto, en las propiedades del material (Filipponi y Sutherland, 2007).

Ali Akbar Firooze y Mohd. R. Taha, (2014), realizaron una investigación sobre la "Evaluación de la Nano-Zeolita en propiedades del suelo" y estudiaron el rendimiento del suelo arcilloso mezclado con Nano Zeolita de diferentes porcentajes (0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0 y 3.0%). Las reducciones en los índices de plasticidad son indicadores del mejoramiento del suelo. El límite líquido (LL) aumentó con la diferencia del porcentaje de Nano-zeolita mientras que la curva del límite plástico (LP) aumentó 0.5% por ciento de Nano-zeolita después del 0.5% el comportamiento cambió para aumentar. Por lo tanto, la adición de partículas finas al suelo, como nano-materiales, incluso a bajas dosis, puede mejorar sus propiedades (Hareesh y Vinothkumar, 2016).

En otro estudio, realizado por Mohammad A. P., y Sajad J. (2015), se investigaron los efectos de agregar diferentes porcentajes nano-sílice (SiO_2) y cal (CaO) en arcilla, los resultados muestran que la adición ligera de nano-sílice a la arcilla mezclada con cal da como resultado una mejora significativa en las propiedades plásticas, la compactación, la resistencia y la hinchazón del suelo modificado. Los efectos del tiempo de curado también se evaluaron en este estudio y los resultados mostraron que la fuerza del suelo aumenta rápidamente en un tiempo más corto.

Los resultados mostraron que después de agregar nano-dióxido de silicio (nano SiO_2) al suelo húmedo mezclado con cal, los aniones de hidróxido (OH1-) de la cal aumentan el pH tanto como mayor sea la cantidad de cal que se adicionó. Cuando el pH del suelo es de aproximadamente 12.4, el silicio disuelto y los aniones producen silicato $Si(OH)_4$.

Estas hidroxisales se combinan con iones de Ca ++ para formar geles cementosos llamados silicato de calcio hidratado de formula química $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ (en este estudio abreviado como CSH). La penetración de estos geles cementosos a través de huecos y poros en la textura del suelo causa que la fuerza del suelo aumente y que la hinchazón del suelo se reduzca (Yong y Ouhadi, 2007); (Bell, 1996).

Es importante mencionar que pocas investigaciones se han llevado a cabo en y, por lo tanto, este estudio tiene como objetivos analizar y evaluar la influencia de una nanosustancia comercial en un suelo arcilloso en las pruebas de límites de consistencia, analizar microestructura y composición química que presentan los suelos con diferentes concentraciones de dicha nanosustancia; para fines prácticos se utiliza en esta investigación nano-dióxido de silicio (nano SiO_2), donado por la empresa BASF de México.

Metodología

Materiales

El suelo utilizado para este estudio se caracterizó como un limo arcilloso de alta plasticidad (MH) de acuerdo al sistema unificado de clasificación del suelo (SUCS) que fue donado por el Instituto de Ingeniería de la UNAM y fue tomado a una profundidad de 25.5- 26.1 m del Ex lago de Texcoco, Nuevo Aeropuerto de la Ciudad de México véase figura 3.

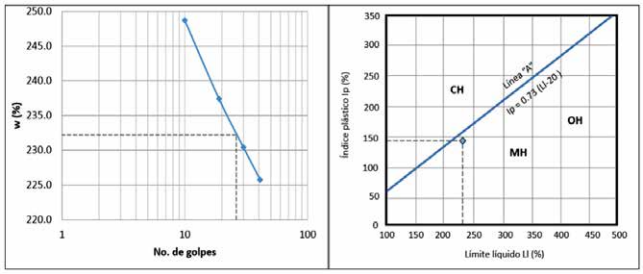


Figura 3. Límite líquido (LL) del suelo en estudio y ubicación en la carta de plasticidad.

El límite líquido (LL) se estimó en 232% utilizando la Copa de Casagrande, en la que se busca que la ranura hecha en el suelo se cierre a los 25 golpes, con una altura de caída de 1cm (véase figura 4).

Figura 4. Suelo colocado en la Copa de Casagrande para determinar su límite líquido (LL).

El límite plástico (LP) se estimó en 86%, véase figura 5; el contenido de agua se calculó en 185%, la densidad

de sólidos fue de 3.1 gr/cm^3 y el peso específico de la muestra fue de 1.3 Ton/m^3.

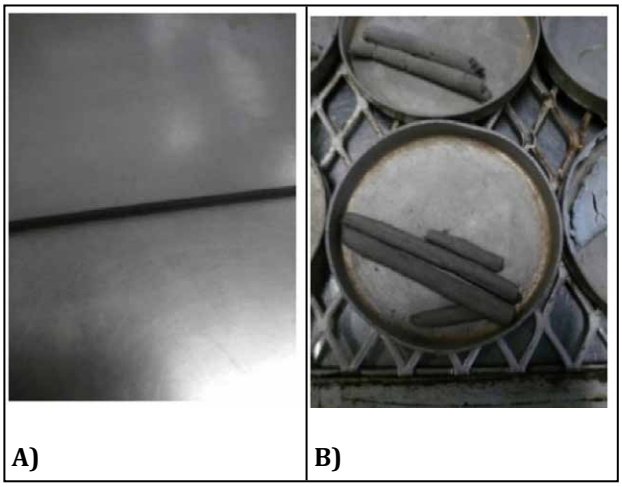


Figura 5. Determinación experimental de límites plásticos. A) Cilindro de suelo de 3mm. B) Muestras secas listas para pesar.

La nanosustancia utilizada en este estudio es una lechada hidrofílica libre de solventes, de baja viscosidad para inyección de rocas y consolidación de estratos de arena y limo proporcionada por la empresa BASF México basado en una suspensión nanométrica de sílice coloidal.

Esta es usada cuando se necesita proporcionar estabilización de la pendiente en la roca, como componente de las técnicas de mejora del suelo, en la lechada previa a la inyección para proyectos de tunelización, en la impermeabilización de túneles existentes e impermeabilización y estabilización en aplicaciones mineras.

Algunas de sus ventajas se mencionan a continuación: tiene una excelente penetración, bajo costo de manipulación, mejora la seguridad del trabajo, reduce el impacto ambiental y es ambientalmente seguro ya que no contiene disolventes ni componentes tóxicos y no es agresivo, presenta las siguientes características:

Tabla 1. Datos técnicos de nano-dióxido de silicio (nano SiO_2)

Característica	Valor
Color	Transparente
Viscosidad	~10 cP
Densidad*	1.098 kg/L
Concentración	SiO_2 15 ± 1 %
pH (*20 ºC)*	10 ± 1

Preparación de las mezclas

Para la preparación del suelo se decidió que el método más efectivo de mezclado sería el de remoldeo del suelo (véase figura 6), posteriormente se agregó; dado el caso; un roció de nano-dióxido de silicio (nano SiO_2), el tiempo de mezclado del suelo fue de 5 minutos que es el tiempo estimado suficiente para lograr una mezcla homogénea, una vez terminado el proceso de mezclado se procedió con el tiempo de curado de 48 horas.

Figura 6. Remoldeo del suelo utilizando espátulas de abanico y de cuchillo.

Las mezclas utilizadas se describen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Dosificación de las mezclas.

Mezcla	% de Nano-dióxido de silicio	ml de Nano-dióxido de silicio
L-1	0	0
L-2	0.5	0.2
L-3	0.7	0.3
L-4	1.0	0.4
L-5	3.0	1.3

Una vez finalizado el tiempo de curado, se procedió con la etapa de pruebas.

Programa experimental

Fueron ensayadas cinco grupos de muestras para la evaluación de los límites líquido y plástico, la mineralogía y composición química del suelo estudiado con tres contenidos diferentes de Nanosustancia. A cada grupo de muestras se le determinaron los límites líquido y plástico

y fueron analizadas las muestras en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y se determinaron los espectros de energía dispersa (EDS).

Algunas de las características del suelo derivadas del límite líquido son: elevado límite líquido significa alto contenido de arcilla; bajo límite líquido es por un alto contenido de arena, en un suelo típico rico en arcilla el límite líquido varía de 40-60%; no obstante, el límite líquido del suelo puede ser mayor de 100% si más de la mitad de la masa es agua.

El rango de límites líquidos puede variar entre 0 y 1000, el límite plástico puede encontrarse dentro del rango 0 y 100 o más.

Resultados y discusión

Límites

Líquido (LL), plástico (LP) e Índice de plasticidad o de consistencia (Ip=LL-LP), obtenidos en esta investigación se pueden observar en la figura 7.

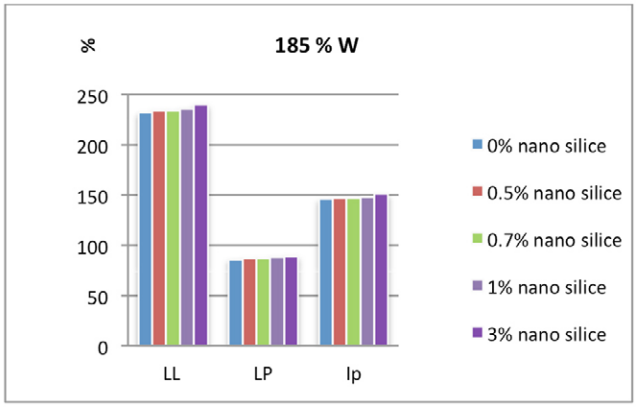


Figura 7. Variación en los límites de consistencia estabilizados con nano-dióxido de silicio (nano SiO_2).

Con ayuda del Microscopio Electrónico de Barrido de la UAM AZCAPOTZALCO, se obtuvieron las siguientes micrografías del suelo en estado natural (veáse figura 8) y nano modificado(veáse figura 9). Puede observarse que las caracteríistias del suelo limo arcilloso de alta plasticidad (MH) varían con la adición del nano SiO_2 ya que en la figura 9 se aprecia una especie de gel viscoso que podría provocar que el suelo nanomodificado se encuentre más unido y compacto generando una menor relación de vacíos.

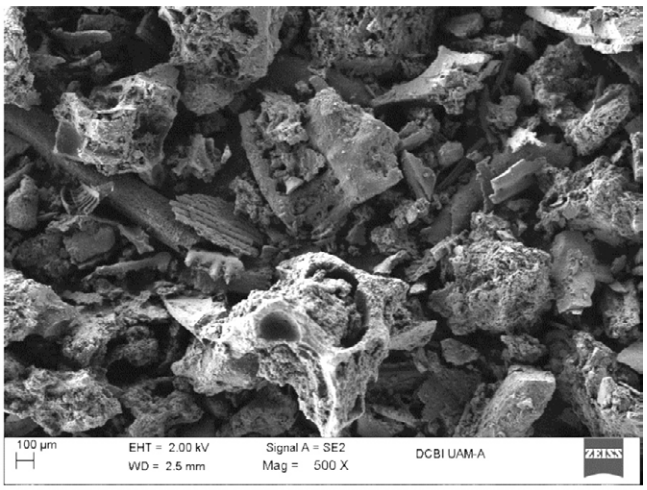


Figura 8 Micrografía tomada con MEB del suelo natural (0% de nano-dióxido de silicio (nano SiO_2).

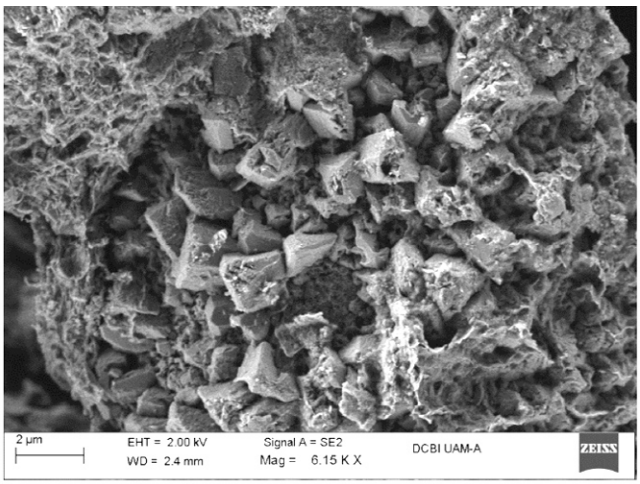


Figura 9. Micrografía del suelo con 3% de nano-dióxido de silicio (nano SiO_2).

El Microscopio Electrónico de Barrido puede ser utilizado con el Sistema de Espectrometría de Energía Dispersa (EDS), donde se observa la composición química del suelo, en la figura 10 se puede observar el espectro del suelo natural,mientras que en la figura 12 la del suelo estabilizado con 3% de nano-dióxido de silicio (nano SiO_2).

En el espectro EDS del suelo natural (véase figura 11) puede observarse picos de mayor intensidad de Oxigeno, Silicio y Calcio, mientras que en el espectro EDS del suelo nano modificado (véase figura 13) se encuentra Oxígeno, Silicio, Magnesio y Aluminio.

La tabla 3 muestra la composición química del suelo natural con porcentajes altos de Oxígeno, Silicio y Fierro, mientras tanto, en la composición química del suelo nano modificado, véase tabla 4, se encuentran los mismos elementos, pero en menor porcentaje.

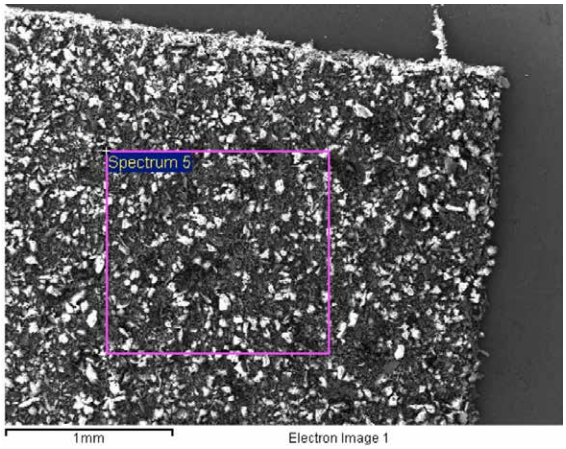


Figura 10. Microscopia EDS del suelo MH (limo arcilloso de alta plasticidad) con W=85% natural, mapeo del suelo.

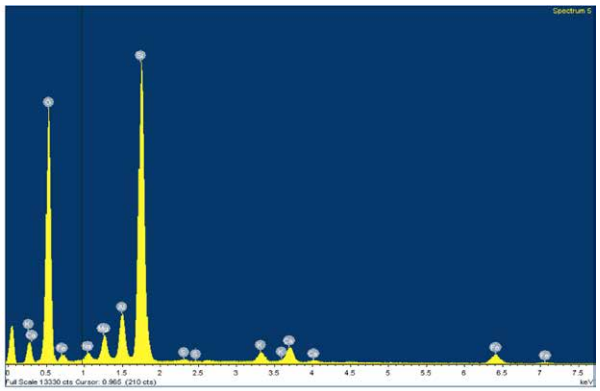


Figura 11. Espectro EDS de la muestra L-1 con picos mayor intensidad de oxígeno, silicio y calcio.

Tabla 3. Composición química del suelo natural.

Elemento	% peso
O K	54.28
Na K	0.76
Mg K	2.14
Al K	3.79
Si K	28.07
S K	0.24
K K	1.76
Ca K	2.86
Fe K	6.10
Total	100.00

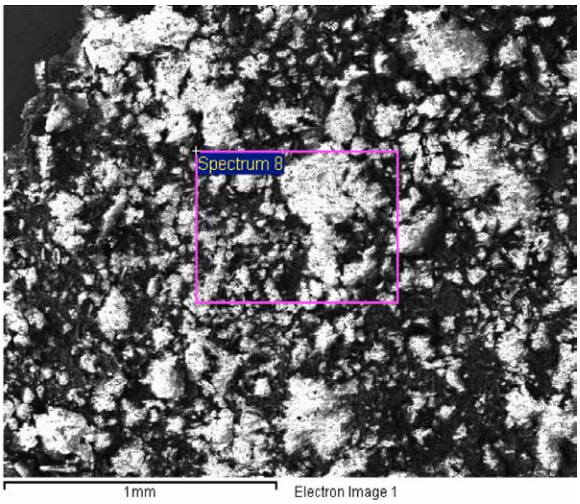


Figura 12. Mapeo del suelo, microscopia EDS del suelo MH (limo arcilloso de alta plasticidad) con W=85% y 3% de nano SiO_2.

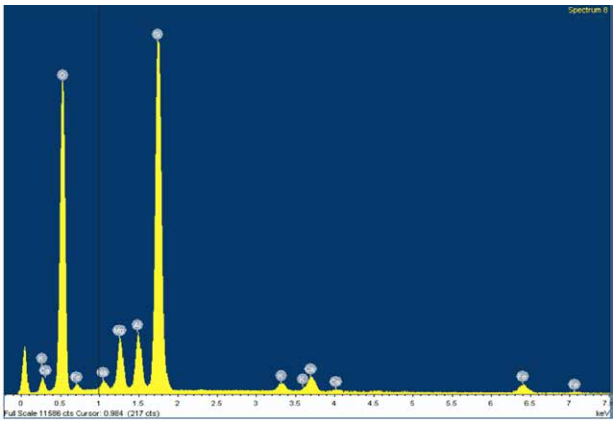


Figura 13. Espectro EDS de las muestras L-5 del suelo estabilizado con nano-dióxido de silicio (nano SiO_2) con picos mayor intensidad de oxígeno, silicio, magnesio y aluminio.

Tabla 4. composición química del suelo nano modificado.

Elemento	% en peso
O K	54.75
Na K	0.79
Mg K	3.90
Al K	3.85
Si K	28.14
K K	1.16
Ca K	2.54
Fe K	4.86
Total	100.00

Conclusiones

En este estudio se investigaron los efectos del nano SiO_2 en suelo limo arcilloso de alta plasticidad, así como en su microestructura y composición química, basándose en los resultados obtenidos a partir de una serie de ensayos se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Se observa que los límites líquido y plástico aumentan con el aumento de la nano-sílice.

2. Con respecto a la microestructura del suelo puede observarse con un ligero cambio, puede apreciarse que esta se vuelve más unida con la presencia de nanosustancia, es decir las partículas se ven más unidas.

3. En cuanto a la composición química del suelo nanomodificado puede observarse que hay una variación considerable de los porcentajes en peso de elementos como magnesio, fiero y calcio.

4. Sería conveniente seguir con el estudio con porcentajes diferentes de nano sílice y con otra nano sutancia a probar, por ejemplo nano alúmina.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Geotecnia, a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM Azcapotzalco, al Instituto de Ingeniería y a la empresa BASF por las facilidades proporcionadas para la realización de esta investigación.

Referencias

Ali Akbar Firoozi, Mohd. R. Taha, Ali Asghar Firoozi, Tanveer A. Khan, Assessment of Nano-Zeolite on Soil Properties. Aust. J. Basic & Appl. Sci., 8(19): 292-295, 2014

Bell, F.G. (1996). "Lime Stabilization of Clay Minerals and Soil." *Journal of Engineering Geology*, Vol .42, pp 223-237.

Briones C., Casero E., Martín J. A., Serena P. A. (2009). Nano ciencia y nanotecnología, entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología, pp 20-21.

Filipponi, L., & Sutherland, D. (2007). Nanotechnology a brief introduction. Denmark: University of Aarhus, pp3-11.

Hareesh P. (2016). Assessment of nano materials on Geotechnical properties of Clayey soils. *International Conference on Engineering Innovations and Solutions*, pp 67-71.

Hareesh, P., & Vinothkumar, R. (2016). Assessment of nano materials on Geotechnical properties of Clayey soils. International Conference on Engineering Innovations and Solutions, pp. 66-71.

Mohammad A. P., y Sajad J. (2015) "Effect of nano silica on swelling, compaction and strength properties of clayey soil stabilized with lime", *Journal of Applied Environmental and Biological Sciences*, pp.538-548.

Norma BS 1377-2:1990. Methods of test for Soils for civil engineering purposes Part 2: Classification Tests, (1990), pp. 4-7.

Rabat A. B. (2016). Aplicabilidad del penetrómetro cónico en la determinación del límite líquido (LL) en suelos de baja y media plasticidad. Tesis de maestría. Universidad de Alicante, España, pp 53-56.

Yong R. N. y Ouhadi V. R. (2007). Experimental study on instability of bases on natural and lime/cement stabilized clayey soils." *Journal of Applied clay science*, Vol.35, pp 238-149.

Educación Química

Ambientes de aprendizaje

Taller de preparación en línea para disminuir la reprobación de la materia de Precálculo. Caso ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia*, Rangel Zamudio Luis Ignacio

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Formación Básica. Unidad Profesional Adolfo López Mateos (UPALM), Edificio 6 1er. Piso, Col. Zacatenco. Deleg. Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

* Autor para correspondencia: marthaaguirrej@hotmail.com

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
26/julio/2018

Palabras clave:
Taller en línea, exámenes, Precálculo.

Keywords:
Online workshop, exams, Precalculus

RESUMEN

Este documento presenta los resultados de una experiencia académica realizada en el 2012 y 2013, llamada "Taller de Preparación en Línea (TPL)" para el Examen a Título de Suficiencia (ETS) de la unidad de aprendizaje de Precálculo para homogenizar a los estudiantes y acrediten la materia lo más pronto posible. Desde su creación, la materia presenta alto índice de reprobación oscilando entre el 80 y 92 % y ha sido una preocupación en la comunidad. La dirección de la ESIQIE, solicitó el diseño de este Taller en línea para los alumnos irregulares usando el proyecto ESIQIE - Virtual, durante las 2 semanas previas a la realización del examen. Los resultados obtenidos fueron alentadores ya que el 70 % de los alumnos que acudieron al Taller, acreditaron la materia e incluso con calificaciones aceptables, por lo que este proyecto se convirtió en una alternativa real para disminuir la reprobación de esta asignatura.

ABSTRACT

This document presents the results of an academic experience held in 2012 y 2013, called the "Online Preparation Workshop (OLWP)" for the Sufficiency Examination (SE) of the Pre-Calculus learning unit to homogenize students and accredit the matter as soon as possible. Since its creation, the subject has a high failure rate ranging between 80 and 92% and has been a concern in the community. The management of the ESIQIE, requested the design of this online workshop for the irregular students using the ESIQIE - Virtual project, during the 2 weeks prior to the exam. The results obtained were encouraging, since 70% of the students who attended the Workshop accredited the subject and even with acceptable grades, so this project became a real alternative to decrease the disapproval of this subject.

Introducción

Uno de los retos más importantes que enfrenta la educación superior en México, son los cambios curriculares promovidos por las autoridades de la Secretaría de Educación Pública (SEP) en México desde el 2005, para cambiar de la educación tradicional al Enfoque Basado en Competencias (EBC). Estos movimientos trajeron una drástica reducción de horas frente a grupo para todas las materias consideradas en los planes de estudio y los programas de las mismas pasaron por una readaptación para seguir impartiéndose y así cumplir con los acuerdos internacionales en términos de movilidad estudiantil y equivalencias de créditos.

En el IPN se han considerado estos cambios y en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) desde el 2010, se realizó un profundo cambio curricular para migrar del modelo rígido que presentaban los planes de estudio de las tres carreras que se ofrecen, al modelo flexible y cumplir así, con estos requerimientos internacionales. Es importante señalar que la ESIQIE es la escuela de mayor antigüedad en la formación de ingenieros químicos en México y a lo largo de 70 años, ha ostentado el liderazgo en esta noble labor. Por esta razón, las modificaciones a los planes y programas de estudio de las carreras que se imparten, se convirtió en un reto importante para garantizar el alto nivel académico que ha distinguido a sus egresados. Como era de esperarse, estos cambios curriculares afectaron severamente el número de horas frente a grupo que tenían las materias de Matemáticas en el plan de estudios del 2005, ya que se impuso una disminución de 5 a 3 horas, con la intención de cumplir con los lineamientos internacionales y los Acuerdos de Tepic (ANUIES, 1972). Desde luego que esta solicitud de los directivos de la ESIQIE y de las autoridades centrales del IPN, provocó una fuerte reacción de oposición en el seno de la Academia de Matemáticas Básicas (AMB), dependiente del Departamento de Formación Básica (DFB) de esta escuela y que es el departamento administrativo donde se imparte la materia de Precálculo.

Esta drástica disminución de horas frente a grupo, provocó gran disgusto en la comunidad docente de la AMB debido a que no sólo afectaba laboralmente a los profesores que impartían materias de Matemáticas, sino que se tendría que realizar una re-ingeniería en los temas y contenidos de la unidad de aprendizaje Precálculo para ajustarlos y que fuera posible impartirlos dentro de las horas frente a grupo indicadas. Aunado a esto, se presentó otra situación muy conflictiva, ya que los funcionarios de la ESIQIE que dirigieron este ejercicio de re-diseño, decidieron otorgarle la oportunidad de emitir sus opiniones a toda la comunidad académica pero lamentablemente, la democracia a veces conduce a decisiones inapropiadas.

En este sentido, los autores deseamos hacer énfasis en que es de suma importancia el *perfil del docente* que opina el contenido de una materia dentro de un plan de estudios. El diseño curricular de una carrera profesional no se puede convertir en el festín de los intereses de unos cuantos profesores, grupos académicos y/o grupos de investigadores que desean tener "*sus propias materias*" sin velar por la sólida formación de los estudiantes; sobre todo cuando los profesores no son egresados de la carrera, ni de la escuela y no han tenido experiencia laboral en la profesión que pretenden opinar. Afortunadamente, en el IPN existen un grupo de documentos institucionales que marcan y delimitan estos diseños y en uno de ellos se menciona que la propuesta busca facilitar a los profesores, que son los constructores de los diseños curriculares, la información y las orientaciones necesarias para la elaboración de programas flexibles y centrados en el aprendizaje en concordancia con la propuesta educativa del Instituto (IPN, Manual, 2004). Uno de los conceptos más importantes que se definieron en este trabajo fue el de competencia y en el mismo documento se señala que son los conocimientos, habilidades, actitudes que se ponen en juego de manera integrada para el desempeño en un campo de acción (IPN, Manual, 2004).

También en este documento se indica la proporción de créditos por área de formación que se deberá incluir en los planes de estudio como se aprecia en la captura de pantalla de la Figura 1. En la imagen, se muestra una tabla con directrices que guiaron las ideas sobre el número de créditos que una materia del Área de Formación Básica tendría dentro del plan de estudios y así estar en posibilidad de diseñar de forma apropiada la materia de Precálculo

Tabla 4. Educación superior. Contenidos y proporción de los créditos por área de formación en los planes de estudio.

Área de formación institucional	Área de formación científica básica	Área de formación profesional	Área de formación terminal y de integración
Unidades de aprendizaje para el desarrollo de competencias básicas	Obligatorias: 1) unidades de aprendizaje comunes a la rama 2) específicas del programa	Obligatorias: 1) comunes a un conjunto de programas similares 2) específicas del programa Optativas (máximo 10%)	Obligatorias de formación terminal 1) Servicio social 2) Titulación obligatorias de integración del conocimiento Electivas (al menos 5% de los créditos)
Profesional Asociado (180 créditos)			
24 créditos	Entre el 20 y el 25% de los créditos	Entre el 45 y el 60% de los créditos	Hasta el 20% de los créditos
Licenciatura (entre 350 y 450 créditos)[10]			
24 créditos	Entre el 25 y el 35% de los créditos	Entre el 40 y el 50% de los créditos	Entre el 15 y el 25% de los créditos

Figura 1. Captura de pantalla. Instituto Politécnico Nacional.

Manual Para El Rediseño De Planes Y Programas En El Marco Del Nuevo Modelo Educativo Y Académico. IPN. México. 2004. Pág. 96.

Posterior a esta toma de decisión, se consideró la definición que este Manual proporciona para el área de formación científica básica, la cual se presenta a continuación como cita textual:

> "El *área de formación científica básica* estará constituida por todos aquellos contenidos necesarios para construir las bases de conocimiento para un conjunto de programas de una misma rama (ICFM, CMB, CSA). Los contenidos se organizan en unidades de aprendizaje del plan de estudios y corresponden exclusivamente a las ciencias fundamentales, aquéllas que proporcionan los fundamentos de un determinado campo del saber científico y son indispensables para, posteriormente, comprender un campo específico de la realidad. Esta área contará con unidades de aprendizaje de los siguientes tipos*:*
>
> • Obligatorias comunes a la rama (ICFM, CMB, CSA)
>
> • Obligatorias específicas del programa"[1]

Esta tarea de análisis del currículo matemático, se convirtió en una zona de oportunidad para la ESIQIE y los profesores integrantes de la AMB, tomaron la oportunidad de atender problemas que se presentan con el aprendizaje de las Matemáticas. Desde hace siete años, la mayoría de los profesores que pertenecen a esta academia, han observado que los alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE, presentan un deficiente nivel de conocimientos matemáticos previos y que el índice de reprobación en varias materias del área de Matemáticas, ha aumentado sensiblemente en el mismo periodo. Materias como Cálculo Diferencial e Integral o Ecuaciones Diferenciales, empezaron a mostrar altos índices de reprobación y los alumnos presentaban grandes contratiempos para aprender y acreditar en tiempo y forma, estas asignaturas. La mayoría de los catedráticos de esta academia coinciden en sus observaciones y señalan que las bases matemáticas que presentan los alumnos de nuevo ingreso son deficientes y heterogéneas. Por tal motivo, se aprovechó este momento de revisión curricular y se propuso la inclusión de una unidad de aprendizaje de nueva creación en el plan de estudios 2010: *Precálculo*. La intención de esta unidad es el de nivelar, homogenizar y consolidar los conocimientos matemáticos previos que los alumnos que ingresan a la ESIQIE requieren para su formación como Ingenieros Químicos (IQ). Sin embargo, el número de horas que se le asignó a esta materia es solamente de 3 a la semana (2 horas teóricas y 1 hora práctica), en lugar de las 5 horas que se podía asignar bajo las directrices del plan 2005.

Esta nueva unidad de aprendizaje, se imparte desde el semestre Enero – Julio 2010 y hasta la fecha, ha presentado un alto índice de reprobación que varía entre el 85 y 92 % (ESIQIE, 2014). Estos resultados no son nada alentadores para el cuerpo colegiado de la AMB, ya que los contenidos de la nueva unidad de aprendizaje *no contemplan temas nuevos*; el listado incluye contenidos que el alumno ha estudiado desde la educación básica y se tenían amplias expectativas de que la materia sería aprobada sin contratiempos por el estudiante. Sin embargo, las malas cifras de aprovechamiento que presentan los alumnos de nuevo ingreso, han provocado una fuerte reflexión sobre las posibles razones de esta situación y entre los factores que se han mencionado están:

a) las diferencias en los contenidos de las materias del currículo de Matemáticas del nivel de educación media;

b) el bajo nivel académico con el que son abordados estos temas por parte de los docentes de los niveles precedentes;

c) la falta de preparación y formación pedagógica de los profesores del área de Matemáticas para fomentar el aprendizaje significativo;

d) la carencia del razonamiento y análisis matemático en problemas conceptuales;

e) el fomentar la mecanización antes de la discusión;

f) la falta de hábitos de estudio individual e independiente por parte de los alumnos, por mencionar los que más se han comentado.

Debido a la problemática arriba señalada, la dirección de la ESIQIE solicitó a los autores de este documento, el diseño, preparación e implantación de un Taller de Preparación en Línea (TPL) para que los alumnos nivelaran sus conocimientos sobre los contenidos de la materia de Precálculo y estuvieran listos para presentar el Examen a Título de Suficiencia (ETS), aprobaran y acreditaran la materia lo más rápido posible. Dada la experiencia previa de los autores en el manejo de exámenes en línea (Aguirre y Rangel, 2015), se presentó

1. Instituto Politécnico Nacional. Manual Para El Rediseño De Planes Y Programas En El Marco Del Nuevo Modelo Educativo Y Académico. IPN. México. 2004. Pág. 98.

a la dirección de esta escuela el diseño del TPL, basado en lineamientos de la Educación Semi-Presencial y con apoyo del material que se encuentra alojado en el proyecto ESIQIE - Virtual.

Desde luego que la propuesta del Taller cumple con lineamientos constructivistas indicados en el programa oficial de la materia pero los autores tomaron la decisión de incluir los lineamientos teóricos de la educación a distancia y en especial, las bases de la Educación Semi-Presencial y para dar cumplimiento con esto, se realizó una inclusión de los conceptos teóricos que dieran solidez conceptual a la propuesta y a continuación se presentan los más importantes.

Una de las grandes debilidades que este tipo de estudiante presenta es la falta de ejercitación en Matemáticas y por ello, se tomó la decisión de que los ejercicios que se ofrecieran al alumno estarían disponibles durante cierto tiempo para que el joven pudiera repasar los temas que se comentarían en las sesiones presenciales, considerando la propuesta de que la educación a distancia, que se usa cuando normalmente se habla de un sistema de educación en el que las partes - alumnos y los profesores - no están en el mismo lugar. Este proceso se lleva a cabo a través del acceso remoto de los programas educativos, mientras se desarrolla el proceso de aprendizaje como una enseñanza complementaria a la tradicional, por medio del uso de varias tecnologías clasificadas en tres categorías: informática, telecomunicaciones e impresos, acorde con el documento del Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON, 2013).

A diferencia de la educación tradicional que está enfocada en la presencialidad del profesor y del alumno; la educación a distancia se caracteriza por la separación completa del maestro y estudiante, en términos de espacio y tiempo, la enseñanza está mediada a través de varias tecnologías y el aprendizaje normalmente está realizado en una base individual mantenida como estudio independiente en el espacio privado del alumno o en el sitio del trabajo (ITSON, 2013). Del mismo modo, (Garduño, 2005) señala que la educación virtual se caracteriza por ser un método de enseñanza no presencial, basado en las nuevas tecnologías de la información utilizando como herramienta el soporte informático, sin atenuar la relación maestro – alumno, pues la comunicación se fomenta y se mantiene mediante la red y en este sentido, los autores consideraron la incorporación de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC's) como el soporte tecnológico del TPL, buscando promover el estudio independiente de los alumnos, en sus propios ritmos y en sus propios espacios físicos.

También, la experiencia de los autores permitió visualizar que esta actividad no sería exitosa si no se define con claridad la tarea a realizar y por ello, se encontró un lineamiento que indica que en este entorno, se espera que el alumno realice su tarea de aprendizaje en forma independiente, y que los materiales de los cursos concretos contengan los conceptos de la enseñanza así como las oportunidades de interacción que normalmente existen en el aula tradicional. Los materiales de los cursos deben contener toda la variedad de los elementos que se han diseñado para ofrecer la máxima flexibilidad, mucho más que la ofrecida por las instituciones tradicionales (ITSON, 2013). Por ello, el diseño del TPL se centró inicialmente en definir conceptos teóricos más importantes que el alumno tendría que manejar y después, los ejercicios que tendría que desarrollar con ellos. En este sentido, la propuesta de (Salmon, 2002) señala que las mejores e – actividades son aquellas que requieren esfuerzo, que merecen la pena realizar y que son activas, lo que coincide con la intención del curso y que los autores desean promover; ya que, los exámenes escritos tradicionales son aburridos y si son de Matemáticas, tienen la componente de aversión por parte del alumno.

Tratando de agilizar el TPL para que fuese una menor carga para el docente, se consideró el lineamiento encontrado en la Internet que indica que en la educación a distancia, es vital que el facilitador utilice su experiencia y agregue información paso a paso, en forma progresiva y continua, a fin de lograr los objetivos educativos trazados. Así, el facilitador puede ir un paso adelante y enfrentar los problemas y las dudas que los estudiantes pudieran tener, de manera que la distancia no sea en un momento dado un aislamiento (ITSON, 2013). En este sentido, los autores realizaron todos los ejercicios que se presentarían al alumno y con ello, se identificaron errores de redacción, se verificó la pertinencia de los objetivos, se colocaron las respuestas correctas a los ejercicios, la interactividad con los materiales propuestos y las características de los resultados que se esperaba obtener.

Dada la experiencia previa con exámenes en línea (Aguirre y Rangel, 2015), se mantuvo la idea de que un Ambiente Virtual de Aprendizaje (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. En estos ambientes puede implementar los siguientes elementos:..[…]

- Autoevaluaciones, que pueden ser guardadas de forma automática;

- Procedimientos formales de evaluación (Peralta, 2006).

Uno de los ejemplos de software libre que permite estas actividades, es la plataforma de MOODLE, acrónimo de Module Object-Oriented Dynamic Learning Environment (Entorno Modular de Aprendizaje Dinámico Orientado a Objetos) que 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 (Conde, et. al. 2016) cuyo módulo de evaluación permite elaborar reactivos en línea de forma ágil y sencilla. Por tal motivo, se tomó la decisión de considerarlo como el eje rector para la construcción de la galería de reactivos con la que se trabajaría la ejercitación de los temas teóricos del TPL. Una de las grandes ventajas de este software es su gratuidad; ya que puede ser descargado de forma inmediata desde el sitio oficial (www.moodle.org) e instalado en una PC personal o en un servidor.

Una de las inquietudes de los autores era tener cuidado de que la actividad fuera motivante para el alumno, que fuera ligera al momento de ejecutarse y que detonara el aprendizaje autónomo, entendido este como aprender mediante la búsqueda individual de la información y la realización también individual de prácticas o experimentos (Conde, et. al. 2016) pero sobre todo, se buscó poner a prueba la organización de los tiempos y su sentido de la responsabilidad, acorde con un lineamiento teórico que señala que la eficacia del programa de la Educación Semi-Presencial se debe a la eficiencia del alumno, es decir, se determina según la capacidad del alumno para organizar su propio tiempo y ritmo de estudio (Conde, et. al. 2016). En este sentido, el diseño del TPL consideró las sesiones presenciales de 2 horas a la semana y la sesión en línea de 1.5 horas, en las aulas de cómputo de la ESIQIE para realizar ejercicios digitalizados de los temas que se incluirían en el ETS, con la guía y acompañamiento del docente. Con ello, se buscó fomentar el estudio independiente, el aprendizaje autónomo y auto-regulado. También el término aprendizaje semi-presencial (en inglés: *Blended Learning* o *B-Learning*) es el aprendizaje facilitado a través de la combinación eficiente de diferentes métodos de impartición, modelos de enseñanza y estilos de aprendizaje, y basado en una comunicación transparente de todas las áreas implicadas en el curso (Gallego, 2012) fue una adición importante en el diseño del TPL mencionado.

La búsqueda del término actividad a distancia permitió ubicar una definición congruente con la intención del presente diseño pues Cabero y Roman (2006) definen que una *e-actividad* es una actividad presentada, realizada o transferida a través de la red, de esta forma el *e*-learning se lleva a cabo en su sentido más específico cuando el tutor o docente diseña e implementa e-actividades para sus estudiantes y entre las actividades más comunes están:.. […]

- análisis, lectura y visionado de documentos presentados,
- realización de ejemplos.

Gracias a estas referencias, se logró articular con mayor solidez el diseño del TPL en cuestión.

Metodología

La realización del TPL se llevó a cabo en dos etapas; la primera de planeación y logística; y la segunda de ejecución. Las actividades de cada etapa se detallan a continuación. En la etapa de diseño y logística, las actividades realizadas consideraron:

a.1) el diseño del TPL contempló 10 sesiones presenciales de clase tradicional, para cada uno de los temas considerados para el ETS, con duración de 2 horas cada una;

a.2) 10 sesiones de taller en línea para cada uno de los temas considerados para el ETS de 1.5 horas cada una, en los centros de cómputo de la ESIQIE;

a.3) se colocaron a disposición del alumno, la galería de reactivos alojada en el proyecto ESIQIE – Virtual para la ejercitación de los temas considerados para el ETS;

a.4) se creó una galería de ejercicios para cada tema, considerando dos intentos para su resolución;

a.5) se programaron las sesiones presenciales e inmediatamente después, las sesiones en línea en los centros de cómputo de la escuela;

a.6) se indicó al alumno la obligación de realizar el primer intento de los ejercicios en el aula de cómputo y la opción de realizar el segundo intento fuera del horario del taller, con la indicación de mejorar sus puntuaciones iniciales;

a.7) promoción del TPL con el apoyo del titular del DFB y del personal de apoyo que realizó la inscripción respectiva al TPL, para 1 grupo de 30 alumnos como máximo en cada turno;

En la segunda etapa de aplicación del TPL, se contemplaron las siguientes actividades:

b.1) La realización de las sesiones presenciales en las aulas del DFB de la ESIQIE, tanto en el turno matutino como vespertino y se tomó asistencia;

b.2) Al finalizar la sesión presencial, el profesor y los alumnos ocuparon las aulas de cómputo de la ESIQIE destinadas para ello, para realizar la sesión en línea;

b.3) En la primera sesión en línea, se asignó a los alumnos su respectivo usuario y contraseña para acceso al sistema informático,

b.4) En la plataforma ESIQIE – Virtual, se creó el espacio para el TPL;

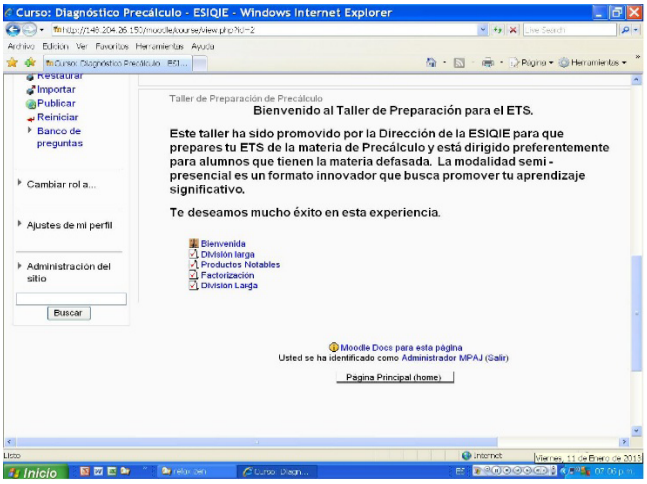
b.5) En la realización de los ejercicios de preparación, el alumno obtendría sus puntuaciones de forma inmediata y podría realizar su revisión de aciertos y errores.

Resultados y discusión

Hasta el día de hoy, los resultados que se han obtenido son muy alentadores para esta actividad, ya que:

1.- La promoción del TPL ha sido exitosa, pues se atendieron alrededor de 90 alumnos en el Taller en los semestres Agosto – Diciembre del 2012 y Enero – junio 2013.

2.- Se cumplió con la creación del espacio destinado para el TPL en la plataforma ESIQIE – Virtual, como se aprecia en la Figura 2;



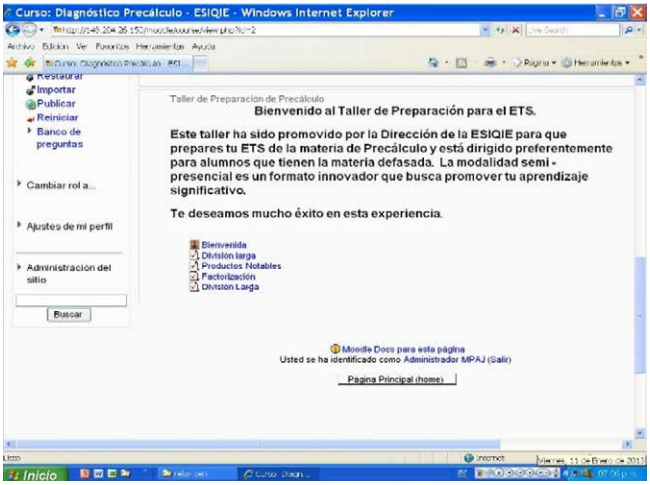


Figura 2. Impresión de pantalla del espacio creado para el TPL. (propiedad de los autores)

3.- Se cumplió con la asignación de usuarios y contraseñas para el alumno, como se aprecia en la Figura 3;

Taller de Precálculo → → Turno Matutino → → Agosto – Diciembre 2012

No.	Nombre del Alumno	Correo electrónico	Usuario	Contraseña
1	Arroyo Mateos Lezly Jany	jany_nominilla_viernita@live.com.mx	lezlyarroyo	Lezlyarroyo_1
2	Ascencio Palmerin José Antonio	shane-mcm1@hotmail.com	joseascencio	Joseascencio_1
3	Ibarra Aguirre Anahí Guadalupe	anahi.ibarra.ag@gmail.com	anahiibarra	Anahiibarra_1
4	Cruz Trinidad Brenda Karina	lolabuny_afrodita@hotmail.com	brendacruz	Brendacruz_1
5	García Ortiz Benjamín	benjaminaguilas@live.com.mx	benjamingarcia	Benjamingarcia_1
6	González Castillo José Ignacio	corvett_jose@hotmail.com	josegonzalez	Josegonzalez_1
7	Hernández Granillo Sonia	soniblu_@hotmail.com	soniahernandezg	Soniahernandezg_1
8	Madrigal Godínez Raúl Asriel	raul_514@hotmail.com	raulmadrigal	Raulmadrigal_1
10	Mier Ruiz Alan Salvador	alanmier@hotmail.com	alanmier	Alanmier_1
11	Monroy Hernández Daniel	kav_zero69@hotmail.com	danielmonroy	Danielmonroy_1
12	Morales Martínez Lorena Lizeth	lorena-lizeth@hotmail.com	lorenamorales	Lorenamorales_1
13	Ortiz Gómez Edith	robersoniana@hotmail.com	edithortiz	Edithortiz_1

Figura 3. Impresión de pantalla de usuarios y contraseñas de alumnos inscritos al TPL. (propiedad de los autores).

4.- Se cumplió con la toma de asistencia y el 80 % de los alumnos que asistieron al 100 % de las sesiones presenciales y en línea, aprobaron el ETS de la materia de Precálculo y acreditaron la materia.

5.- Se cumplió con el diseño de ejercicios específicos para los temas considerados para el ETS, como se aprecia en la Figura 4;

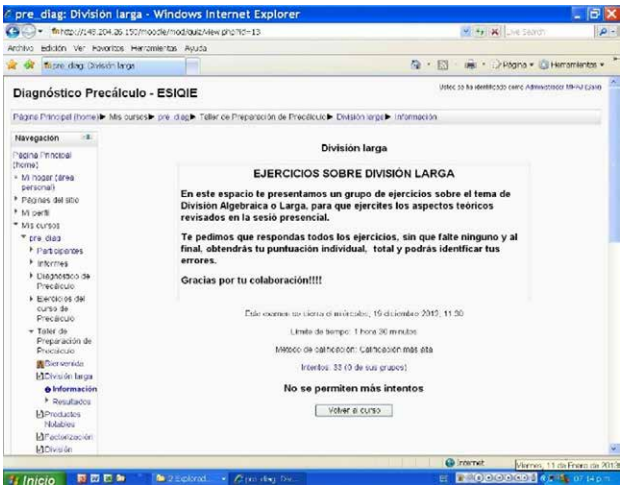


Figura 4. Impresión de pantalla de los ejercicios específicos para el TPL. (propiedad de los autores).

6.- Al término de los ejercicios en línea, los alumnos obtuvieron sus puntuaciones de forma inmediata y realizaron la revisión de aciertos y errores, como se aprecia en la Figura 5;

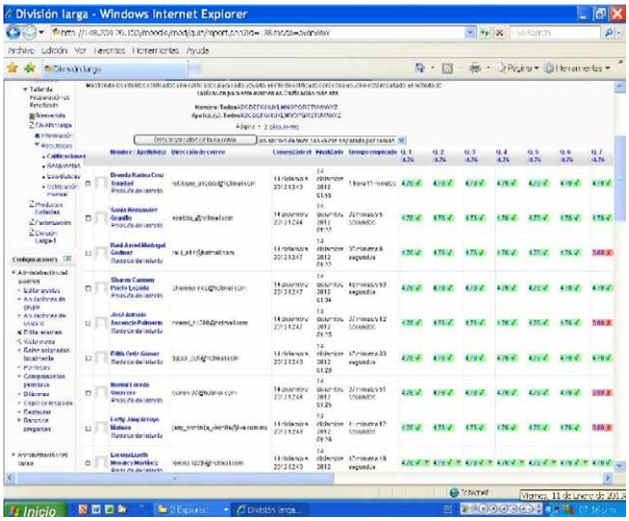


Figura 5. Impresión de pantalla del concentrado de puntuaciones del alumno. (propiedad de los autores).

7.- Aquellos alumnos que obtuvieron puntuaciones deficientes en el primer intento, realizaron el segundo intento de los ejercicios en su casa, en horarios posteriores al Taller. Con este diseño, se cumple con los lineamientos de la educación semi – presencial.

8.- Al término de los ejercicios en línea, el docente obtiene un concentrado de las puntuaciones de los alumnos para cada reactivo así como el tiempo que le tomó hacerlos, como se muestra en la Figura 6.

	Apellido(s)	Nombre	Comenzado el	Finalizado	Tiempo empleado	Calif/100.00
3	Morales Martínez	Lorena Lizeth	17 diciembre 2012 07:10	17 diciembre 2012 08:05	55 minutos 20 segundos	90
4	Hernandez Granillo	Sonia	17 diciembre 2012 08:37	17 diciembre 2012 09:58	1 hora 21 minutos	70
5	Cruz Trinidad	Brenda Karina	18 diciembre 2012 08:27	18 diciembre 2012 09:54	1 hora 27 minutos	73.33
6	Serviño López	Mariana	18 diciembre 2012 12:55	18 diciembre 2012 01:37	42 minutos 34 segundos	86.67
7	Ortiz Gómez	Edith	18 diciembre 2012 12:55	18 diciembre 2012 01:40	45 minutos 23 segundos	93.33
8	Madrigal Godínez	Raúl Asriel	18 diciembre 2012 12:55	18 diciembre 2012 01:56	1 hora	80
9	Monroy Hernández	Daniel	18 diciembre 2012 12:55	18 diciembre 2012 02:10	1 hora 14 minutos	40
10	Castañeda Alba	José Agustín	18 diciembre 2012 12:56	18 diciembre 2012 01:55	58 minutos 29 segundos	83.33
11	Saldaña Rojas	Uziel Miguel	18 diciembre 2012 12:56	18 diciembre 2012 02:18	1 hora 22 minutos	96.67
12	Arroyo Mateos	Lezly Jany	18 diciembre 2012 12:56	18 diciembre 2012 02:06	1 hora 9 minutos	96.67
13	González Castillo	José Ignacio	18 diciembre 2012 12:56	18 diciembre 2012 02:16	1 hora 19 minutos	63.33
14	Ibarra Aguirre	Anahí Guadalupe	18 diciembre 2012 12:56	18 diciembre 2012 01:52	55 minutos 40 segundos	90
15	Morales Martínez	Lorena Lizeth	18 diciembre 2012 12:56	18 diciembre 2012 01:50	53 minutos 14 segundos	100
16	Ascencio Palmerín	José Antonio	18 diciembre 2012 12:57	18 diciembre 2012 01:44	47 minutos 14 segundos	76.67
17	Loredo Guerrero	Noemi	18 diciembre 2012 12:57	18 diciembre 2012 01:43	46 minutos 57 segundos	90
18	García Ortiz	Benjamín	18 diciembre 2012 12:58	18 diciembre 2012 01:56	58 minutos 4 segundos	80
19	Prieto Lozada	Sharon Carmen	18 diciembre 2012 04:28	18 diciembre 2012 05:02	34 minutos 1 segundos	90
20	Velasco Hernández	Edgar Saúl	18 diciembre 2012 04:29	18 diciembre 2012 05:38	1 hora 8 minutos	93.33
21	Cisneros Robledo	Mary Carmen	18 diciembre 2012 04:29	18 diciembre 2012 05:38	1 hora 8 minutos	100
22	Villagómez Muñiz	Edgar	18 diciembre 2012 04:29	18 diciembre 2012 05:14	44 minutos 23 segundos	86.67
23	Ángeles Aradillas	Arnulfo	18 diciembre 2012 04:30	18 diciembre 2012 05:46	1 hora 16 minutos	100
24	Quezada Pérez	Fernando	18 diciembre 2012 04:30	18 diciembre 2012 05:06	35 minutos 31 segundos	100
25	Luque Trinidad	Oscar	18 diciembre 2012 04:31	18 diciembre 2012 05:34	1 hora 3 minutos	93.33
26	Calete Gachuz	Daniel	18 diciembre 2012 04:31	18 diciembre 2012 05:05	34 minutos 20 segundos	86.67
27	Velázquez Morena	Martha Rochelle	18 diciembre 2012 04:31	18 diciembre 2012 05:34	1 hora 3 minutos	96.67
28	Martínez Baez	Mónica	18 diciembre 2012 04:35	18 diciembre 2012 05:43	1 hora 7 minutos	100

Figura 6. Impresión de pantalla del concentrado de puntuaciones de los alumnos. (propiedad de los autores).

9.- Algunos de los alumnos que acreditaron la materia en este Taller, obtuvieron calificaciones por arriba de 8 (ocho).

10.- Los alumnos que han tomado el TPL, externaron su beneplácito por trabajar en esta modalidad e indicaron que el formato es innovador y accesible.

11.- El 100 % de los alumnos que han tomado el TPL, indicaron la expectativa de que los cursos formales fueran impartidos en este formato semi-presencial porque podrían obtienen sus calificaciones de forma inmediata para los ejercicios de repaso de la materia.

12.- Algunos alumnos indicaron que la realización de los ejercicios en línea, les permite además de obtener sus puntaciones de forma inmediata y la retroalimentación ante sus errores, les otorga confianza y seguridad en su aprendizaje, pueden ver sus avances o bien, estudiar en los temas débiles.

Conclusiones

Contemplar una reforma curricular tan severa en el currículo de Matemáticas, representan 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 y con esta reducción de horas frente a grupo, se presenta el reto para el docente de impartir el tema de forma resumida y el reto del alumno de dedicar al menos

el 50 % de las horas de clase, a la realización de ejercicios de forma individual y en el estudio independiente.

Una forma de captar la atención y el interés de los estudiantes por las materias que les representan dificultades académicas, es incluir las TIC como un recurso que dinamice la forma de abordar y presentar los temas y contenidos de estas unidades de aprendizaje. Más aún, si la incorporación de estas tecnologías incluye la realización de actividades en línea, con manejo de recursos digitales o en línea, ejercicios y exámenes de preparación, apoyado en los materiales proporcionados por el profesor; se facilitará el aprendizaje de conocimientos de tipo matemático y se fomentará el estudio de esta rama del conocimiento.

Mediante esta experiencia académica, los autores hemos constatado que el uso de las TIC's con enfoque Semi-Presencial, es una herramienta valiosa para dinamizar contenidos que tradicionalmente son difíciles para el alumno, fomentan el aprendizaje autónomo y auto-regulado. La guía y acompañamiento del docente en estas e – actividades es de vital importancia no sólo para abordar los contenidos temáticos ni para fomentar el uso racional de la tecnología; sino que estrecha la relación docente – alumno dentro de un marco innovador y presenta a un docente actualizado en manejo de tecnología, además de ser conocedor de su propia unidad de aprendizaje.

Este TPL se ha convertido en una alternativa que la Dirección de la ESIQIE y el DFB ofrece a los alumnos en condición irregular para prepararse para el ETS oficial y con ello, acreditar la unidad de aprendizaje de Precálculo, lo más pronto posible. Esta es una muestra de que los proyectos académicos innovadores que son apoyados por los funcionarios del IPN, ofrecen resultados favorables a su comunidad estudiantil que desee tomar otras opciones educativas y con ello, se da cumplimiento a los lineamientos del Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN en materia de inclusión de la computadora y las TIC en el proceso educativo. Esta iniciativa académica, es una clara muestra de que cuando existe voluntad de los funcionarios de la ESIQIE y de profesores de carrera por atender los problemas de la reprobación y evitar la deserción de sus estudiantes, se obtienen resultados altamente gratificantes.

Agradecimientos

Es importante presentar y agradecer la confianza depositada tanto por la Dirección de la ESIQIE en el 2013, Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez; por la subdirectora académica Dra. Guadalupe Silva Oliver, así como del titular de DFB Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández en los autores; para la realización del Taller ya que sin su apoyo en la gestión para promoción del curso, inscripción de los alumnos, solicitud del aula de cómputo y asignación de aula, tanto en el turno matutino como vespertino, la realización del mismo hubiera carecido de agilidad. Es importante señalar que los autores aceptamos poner el proyecto académico ESIQIE – Virtual al servicio de estas acciones para alumnos irregulares dada las experiencias exitosas anteriores en exámenes en línea (Aguirre y Rangel, 2015); siendo profesores de tiempo completo y exclusivo – la primera autora- y de tres cuartos de tiempo – el segundo autor -, no dudamos en apoyar a este tipo de alumnos que requieren atención específica, además de atender nuestros grupos oficialmente asignados en el periodo Enero – Julio 2013.

Referencias

Aguirre Jones, Martha Patricia y Rangel Zamudio, Luis Ignacio. USO DE MOODLE PARA AGILIZAR LA EVALUACIÓN DIAGNÓSTICA DE MATEMÁTICAS EN ALUMNOS DE NUEVO INGRESO A LA ESIQIE – IPN. Memorias Somece 2015. Disponible en línea: http://somece2015.unam.mx/anterior.html

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

Cifras oficiales. ESIQIE – IPN – MÉXICO. 2012 – 2014.

Concepto de Educación a Distancia. http://biblioteca.itson.mx/oa/educacion/oa19/concepto_educacion_a_distancia/e2.htm Recuperado el: 10 – Febrero - 2015

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

Cfr. Revista de la Educación Superior, XIV ASAMBLEA ORDINARIA DE LA ASOCIACIÓN NACIONAL DE UNIVERSIDADES E INSTITUTOS DE EDUCACIÓN SUPERIOR. Documento creado para normalizar conceptos y crear equivalencias entre cursos de diferentes instituciones educativas. Tepic, Nayarit, Octubre de 1972.

Gallego Cano, José Carlos. Guía de Moodle 1.9.14+. Plataforma a Distancia. Gobierno de Cantabria. 2012.

Garduño Vera, Roberto. Enseñanza Virtual. 1ª. Edición. UNAM. México. 2005. 263 pp.

https://download.moodle.org/

Instituto Politécnico Nacional. Manual Para El Rediseño De Planes Y Programas En El Marco Del Nuevo Modelo Educativo Y Académico. IPN. México. 2004.

Instituto Politécnico Nacional. Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. México. 2004.

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 Recuperado el: 10 de Febrero del 2015.

Salmon, Gilly. E – actividades. El factor clave para una formación en línea activa. 1ª. Edición. UOC. Barcelona. 2002. 243 pp.

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

Construcción de un fotómetro con leds: estudio comparativo

Almonte Chapul Karla Belén, Amador Ramírez Francisco Alberto*, Hernández Calva Adriana, Trujillo García María del Pilar

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Analítica. Av. San Claudio y 18 Sur, Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

francisco.amadorra@alumno.buap.mx

Recibido:
12/mayo/2018

Aceptado:
24/septiembre/2018

Palabras clave:
Espectroscopía, fotómetro, leds.

Keywords:
Spectroscopy, photometer, LEDs.

RESUMEN

La espectrometría es frecuentemente utilizada como base de las técnicas analíticas para identificación y cuantificación, debido a ello es importante comprender sus principios fundamentales; sin embargo, muchos instrumentos analíticos, son poco prácticos para la enseñanza de los conceptos básicos. Razón por la cual se construyó un fotómetro de radiación UV, donde los componentes son visibles y facilitan el proceso de aprendizaje. El modelo propuesto utiliza, un LED como fuente de luz, otro como detector ambos de 400 nm, un resistor, una base de bloques LEGO y como analito fenolftaleína, la cual presenta un máximo de absorción a una longitud de 370.0527 nm. Adicionalmente, se hace la comparación con un espectrofotómetro de UV-Vis Cary 50, observando la variación de un método con respecto a otro; haciendo uso de curvas de calibración en ambos equipos, para realizar un análisis estadístico.

ABSTRACT

Spectrometry as the basis of analytical techniques for identification and quantification is frequently used, because of this it is important to understand the fundamental principles of it. However, many analytical instruments are impractical for teaching basic concepts. Reason for which a UV photometer was built, where the components are visible and facilitate the learning process.
The proposed model uses: one LED as a light source, other as a detector both of 400 nm, a resistor, a base of LEGO blocks and like as analyte phenolphthalein, which has a maximum absorption at a length of 370.0527 nm. Additionally, the comparison is made with a UV-Vis Cary 50 spectrophotometer, observing the variation of one method with respect to another; making use of calibration curves in both instruments, to perform a statistical analysis.

Introducción

Los métodos de espectroanálisis tienen como principio la interacción entre la materia y la radiación electromagnética, dando lugar a la absorción y emisión de energía según la estructura molecular del analito (materia constituida por electrones, átomos y diferentes tipos de enlace), del tipo de radiación y su longitud de onda es posible modificar ángulos y distancias de enlace, acelerar electrones fragmentando una molécula, generar cambios en entornos electrónicos, así como desencadenar transiciones electrónicas, permitiéndonos identificar y cuantificar al analito con técnicas como: Espectroscopía IR, Espectrometría de Masas, RMN, Espectroscopía Ultravioleta-Visible, etc. En este trabajo nos enfocamos en la técnica de Espectroscopía Ultravioleta-Visible, fundamentada en un rayo de luz policromática de intensidad I_0 que pasa a través de un analito contenido en un recipiente transparente, parte de la luz es absorbida y otra parte es transmitida I, siendo I de menor intensidad respecto a I_0, debido a factores como: dispersión de partículas, reflexión en las interfaces y principalmente a la absorción de la solución (Figura 1).

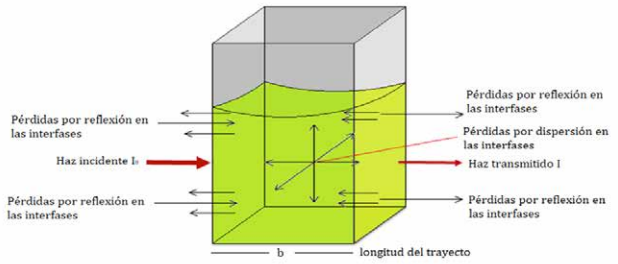


Figura 1. Esquema de la cantidad de energía absorbida y transmitida por una solución.

Este fenómeno es explicado mediante dos leyes:

Ley de Lambert: cuando un rayo de luz monocromática pasa a través de un medio absorbente, su intensidad disminuye exponencialmente a medida que la longitud del medio absorbente aumenta (Ec. 1).

$$I = I_0 e^{-k1l} \quad (1)$$

Donde I_0 = Intensidad del haz de luz incidente, I = Intensidad del haz de luz transmitido, l = longitud del medio absorbente, siendo k_1 una constante proporcional a la absortividad molar y la concentración del medio absorbente.

La Ley de Beer menciona que cuando un rayo de luz monocromática pasa a través de un medio absorbente, su intensidad disminuye exponencialmente a medida que la concentración del medio absorbente aumenta (Ec. 2).

$$I = I_0 e^{-k2C} \quad (2)$$

Siendo C = concentración del medio absorbente en este siendo k_2 una constante proporcional a la absortividad molar y a la longitud del medio absorbente, el resto de las variables fueron mencionadas en la ecuación 1.

Ambas leyes son complementarias y se resumen en la ley de absorción también conocida como la ley de Lambert-Beer, la cual, estipula que la Absorbancia *A* de una solución es directamente proporcional a: ε valor característico de una sustancia, la longitud del trayecto del medio de absorción *b* y a la concentración de la especie absorbente c (Ec. 3). Adicionalmente, se sabe que la absorción de luz puede ser determinada mediante la diferencia de potencial o intensidad de la luz absorbida respecto a la intensidad de la luz transmitida por el analito en ambas situaciones, a dicho proceso se le denomina Absorbancia (Ec. 4). (Skoog *et al*., 2014; Levine, 2011).

$$A = \varepsilon bc \quad (3)$$

$$A = -\log (P/P_0) \quad (4)$$

Donde en la Ec. 3., ε = absortividad molar, b = longitud de la celda, c = concentración del analito y en la Ec. 4., P_0 = potencia radiante del haz de luz incidente y P = potencia radiante del haz de luz transmitido.

Cabe destacar que la ley de Lambert-Beer puede ser expresada en términos de potencia (P) o intensidad (I), esto debido a que la relación I/I_0, la cual es definida como transmitancia (T) es igual a la relación P/P_0, lo cual es útil mencionar porque en el presente trabajo se utilizó precisamente esa relación al realizar mediciones de voltaje (potencia).

Con base a lo anterior y considerando que la espectrofotometría o espectrometría UV-Visible es ampliamente utilizada para la cuantificación y para la caracterización de compuestos químicos es importante la compresión de los principios fundamentales en los instrumentos de UV-Vis, los cuales, usualmente son vistos como una "caja negra" donde los estudiantes sólo colocan la muestra para obtener gráficos y valores numéricos, sin sentido para ellos en muchas ocasiones, resultando poco didácticos para la compresión del fundamento, conceptos, principios, aplicaciones, interpretación de resultados, etc. (Asheim *et al*., 2014).Para poder facilitar el aprendizaje y la comprensión del fundamento del equipo UV-Vis, los estudiantes de licenciatura en química del tercer año llevaron a cabo la construcción de un fotómetro casero (Figura 2) basado en el que construyeron Kvittingen y colaboradores (Kvittingen *et al*., 2016), utilizando como fuente y detector de luz leds UV con un rango de

longitudes de onda cercanas a 400 nm el primer led se utiliza como fuente de luz conectándose a una batería de 9 V y al mismo tiempo utilizando un fotorresistor para evitar daños a los leds, el segundo led es la fuente de detección y se conecta a un multímetro para medir la diferencia de potencial, el sistema es colocado en bloques LEGO que al mismo tiempo sostienen la celda y evitan que se escape la menor cantidad de luz posible.

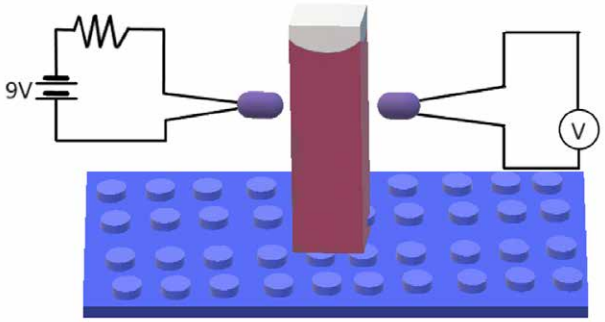


Figura 2. Esquema del fotómetro casero construido con leds.

Desarrollo

Materiales y presupuesto

En la figura 3 se muestran los materiales utilizados para la construcción del fotómetro y en la tabla 1 se detallan los precios de estos para indicar el presupuesto aproximado que se podría utilizar en la construcción de un fotómetro con leds, sin embargo, muchos de estos materiales pueden ser encontrados en posesión de estudiantes y de la misma institución de trabajo, lo que reduciría significativamente el costo de la construcción del fotómetro, como fue en nuestro caso, ya que materiales como los bloques lego fueron encontrados en casa y el multímetro fue proporcionado por la universidad, reduciendo el costo total a $72.50.

Tabla 1. Materiales utilizados y sus precios.

Cantidad	Material	Precio
2	LED ultravioleta de longitudes cercanas a 400 nm	$ 20
1	Fotorresistor (resistencia de 5-200 kΩ)	$ 20
	Bloques LEGO	$176
1	Pila de 9 V	$7.50
5	Caimanes	$25
1	Multímetro Steren MUL-040	$549

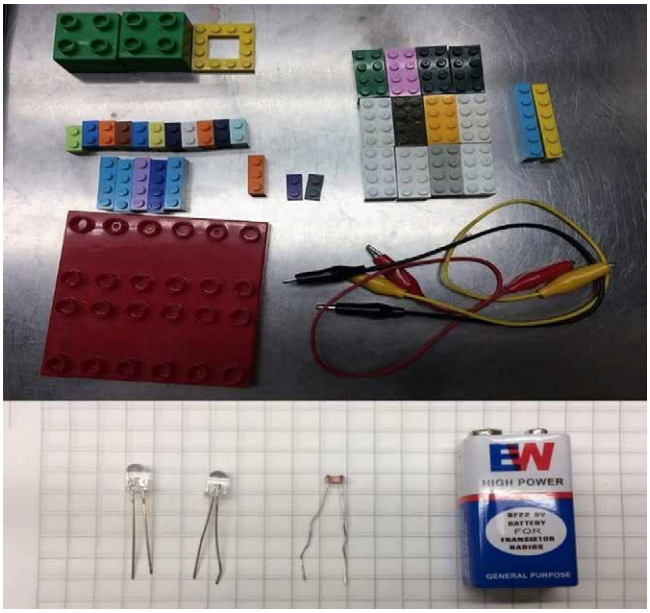


Figura 3. Materiales utilizados en la construcción del fotómetro casero.

El precio de los leds variará dependiendo de la longitud de onda, siendo que un led de longitudes cercanas 300 nm, aumentará su precio hasta $4500.

Construcción del fotómetro

Para la construcción del fotómetro se utilizó una base de 9.6 x 11.2 cm, equivalente a una base 12 x 14, donde se colocó una base cuadrada en el centro utilizando dos bloques 2 x 4 y bloques 2 x 1 tapados por un bloque 4 x 4 de 3 mm de altura con un hueco de 2 x 2 para dejar un espacio donde se coloca la celda, sobre esta tapa se colocaron dos bloques 2 x 1, de 3 mm de altura, cada uno en caras opuestas, ya que esto ayuda a que los leds al ser tapados con bloques 2 x 4 no se salgan de este espacio, todo esto constituye al portaceldas. Posteriormente a los lados del portaceldas se colocan otras 2 bases cuadradas con un bloque 2 x 1 colocado en la orilla quedando pegado a la pared del portaceldas, en este bloque se atoran las patas de los leds (Figura 4).

En el trabajo de Kvittingen y colaboradores realizaron varios cortes para la colocación de los leds y de la celda, en este trabajo se evitaron por practicidad los cortes, sin embargo, se encontró el problema de que tanto los leds y la celda no estaban bien sujetos, eso causaba una gran variación en las mediciones, para solucionar esto se utilizaron pedazos de unicel para mantener la celda y los leds en una sola posición, como se muestra en la figura 4.

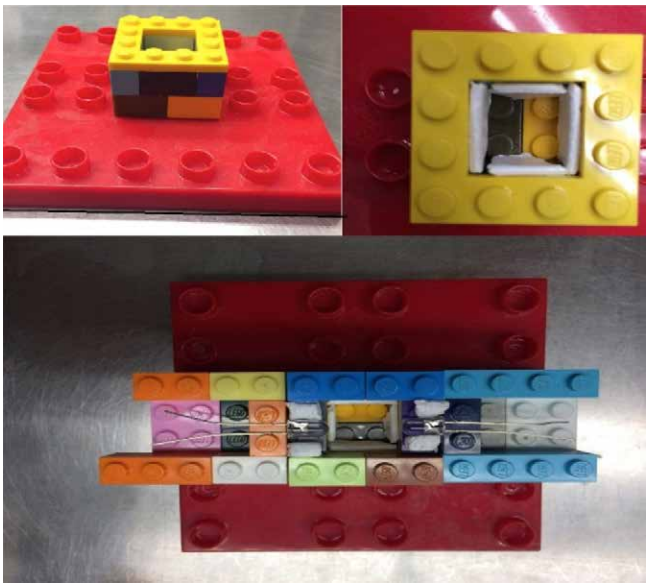


Figura 4. Fotografías de la construcción del fotómetro.

Para conectar el led que se utiliza como fuente de luz, se utilizó un fotorresistor con una resistencia que varía de 5 kΩ hasta 200 kΩ, debido a que el voltaje directo para este tipo de leds es de aproximadamente 3.6 V, el fotorresistor va conectado a la parte negativa de la batería de 9 V y posteriormente se conecta al led. En el caso del led utilizado como detector éste se conecta por medio de caimanes al multímero (Figura 5).

Es importante mencionar que uno de los objetivos de este trabajo es fomentar la creatividad de los estudiantes, ya que el diseño del fotómetro casero implica el uso de materiales de fácil acceso y fácilmente remplazables por otros materiales e ideas para mejorar la construcción de éste.

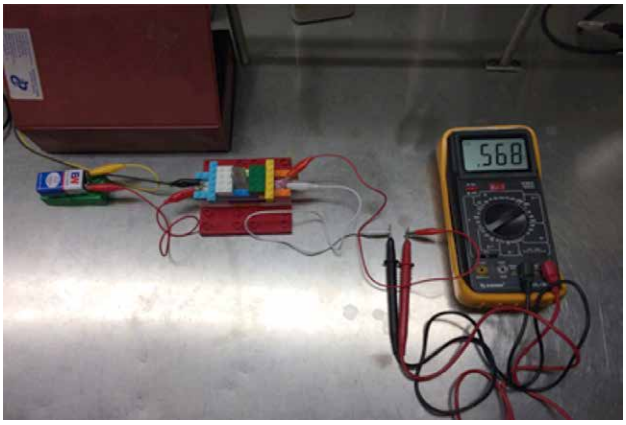


Figura 5. Fotografía final del fotómetro casero.

Dependencia del fotorresistor con la temperatura y la intensidad de luz

Los fotorresistores están compuestos por un semiconductor fotosensible (Gouin *et al.,* 1976), es decir la resistencia del fotorresistor varía dependiendo de la intensidad de luz que incida sobre este, entre mayor sea la intensidad de luz este tendrá una menor resistencia y viceversa cuando la intensidad es baja o nula. Esto puede ser causa de una variación muy importante en las mediciones del voltaje del fot*ómetro casero, por lo que* se decidió aislar al fotorresistor junto con un celular con su linterna encendida en la caja del multímetro de esta manera la intensidad de luz dentro de la caja es constante y por consiguiente la variación del voltaje es mínima.

Al mismo tiempo que la resistencia en un fotorresistor disminuye, la conductividad eléctrica aumenta y ésta, dependiendo del material, varía con la temperatura. Al estar compuesto un fotorresistor por un semiconductor, se tiene que la conductividad eléctrica aumentará al aumentar la temperatura (Shriver & Atkins, 2008). Esta dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura se verá afectada por el tipo de semiconductor (intrínseco o extrínseco), del tipo de dopaje (n o p), el número de portadores de carga y la movilidad de estos (Callister *et al.*,), esto se observa en las ecuaciones 5 y 6, donde la conductividad es directamente proporcional a la movilidad y el número de portadores de carga (electrones o huecos) (Callister Jr., 2007).

$$\sigma \cong n|e|\mu e \quad (5)$$

$$\sigma \cong p|e|\mu h \quad (6)$$

Donde σ = conductividad eléctrica, e = la carga del electrón (1.6 x 10^{-19} C), n=número de electrones libres por unidad de volumen, μ_e = movilidad de los electrones y p = número de huecos por unidad de volumen, μ_h = movilidad de los huecos, respectivamente.

La mayoría de los semiconductores comerciales, incluyendo a los fotorresistores, son semiconductores extrínsecos, en estos un gran número de portadores de carga son creados a temperatura ambiente, es decir, relativamente se obtienen altas conductividades a esta temperatura. S*í* la temperatura aumenta en una temperatura cercana a la temperatura ambiente, el número de portadores de carga se mantiene constante, por consecuencia la conductividad no cambiará, sin embargo, dependiendo del material y la concentración del dopaje, la movilidad de los portadores se verá afectada por la temperatura, siendo probable que la movilidad disminuya al aumentar la temperatura y por ende

disminuya la conductividad (Callister Jr., 2007). Por ello, en el laboratorio de trabajo se controló la temperatura a 20° C, por medio de aire acondicionado y un termostato, así reduciendo otra fuente de variación del voltaje.

Relación potencia - voltaje

La Absorbancia observada en el fotómetro casero se obtuvo mediante la potencia medida con el multímetro, utilizando la definición de Transmitancia (Ec. 7).

$$T = P/P_0 \quad (7)$$

Donde en la T = Transmitancia, P_0 = potencia radiante del haz de luz incidente y P = potencia radiante del haz de luz transmitido.

La potencia radiante está en unidad de vatios (W), esta potencia es directamente proporcional al voltaje (Ec. 8), al considerar la corriente constante, podemos medir la transmitancia por medio de esta relación (The International System of Units (SI), 2006).

$$P(W) = V \times I \quad (8)$$

Donde en la V = Voltaje, I = corriente eléctrica y P = potencia radiante.

Al sustituir la ecuación 8 en la ecuación 7 obtenemos la ecuación 9 la cual nos indica que podemos medir la transmitancia por medio del voltaje.

$$T = V/V_0 \quad (9)$$

Donde en la T = Transmitancia, V_0 = Voltaje medido del blanco y V = Voltaje medido de la solución.

Análisis de fenolftaleína

La fenolftaleína es un indicador ampliamente utilizado para titulaciones ácido base, y como se sabe presenta un color rosa-violeta en pH alcalino, se demuestra que a pH>10 la fenolftaleína presenta dos picos de absorción (Khalafi *et al*., 2013), ya que la fenolftaleína tiene un máximo de absorción en longitudes de onda cercanas a 400 nm, se eligió como muestra a analizar. Es imprescindible que los leds emitan luz a una longitud cercana al máximo de absorción, ya que la sensibilidad a la concentración es mayor en ese punto debido a que la absortividad tiene un máximo en ese punto (Willard *et al*., 1992).

Para comprobar el funcionamiento del fotómetro casero construido con leds, se prepararon disoluciones de concentración conocida de fenolftaleína, las cuales fueron analizadas en el equipo y con el objetivo de observar la efectividad y viabilidad del equipo se realizaron las mismas mediciones en un espectro fotómetro UV-Vis Cary 50, poniendo los equipos a prueba y comparándolos.

Preparación del buffer

Para mantener un pH alcalino se preparó una solución buffer a pH 10 utilizando $NaHCO_3$ y NaOH, los cálculos de la preparación se obtuvieron mediante la ecuación de Henderson-Hasselbach (Ec. 10).

$$pH = pK_a + \log(\text{moles de } CO_3^{2-} / \text{ moles de } HCO_3^-) \quad (10)$$

La solución buffer se preparó disolviendo 0.8423 g de $NaHCO_3$ en agua y aforando en un matraz de 100 mL, posteriormente se agregaron 30 mL de una solución 0.1 M de NaOH, equivalentes a 0.0032 moles de NaOH, los cuales reaccionaron con 0.0032 moles de HCO_3^- para producir la misma cantidad de CO_3^{2-}, así quedando los moles deseados para un pH 10, esto se comprobó mediante la utilización de un potenciómetro, obteniendo un valor de pH= 10.005.

Preparación y análisis de la muestra

Para preparar las soluciones de fenolftaleína, se preparó una solución madre, disolviendo 0.0489 g de esta en 25 mL de etanol y posteriormente aforándose en un matraz de 50 mL con la solución buffer previamente preparada. Es importante primero solubilizar la fenolftaleína en etanol antes de hacer la mezcla, de otra manera ésta no se disolvería completamente, llevando a errores sistemáticos. Cabe destacar que el pH se vio modificado a la hora de preparar la solución, teniendo ahora un pH de 11.011, lo que probablemente se deba a la formación de etóxido en la solución por una reacción entre el alcohol y los OH^- presentes en la solución (Wade, 2004). La concentración de la solución madre fue de 3.0724 mM.

Una vez hecha la solución, se obtuvo su espectro de UV-Vis (Fig. 6) observando una λ_{max} en 370.0527 nm.

Utilizando la ecuación de dilución (Ec. 11), se hicieron los cálculos para preparar concentraciones más pequeñas (Tabla 2), con el fin de obtener una curva de calibración.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (11)$$

Donde C_1 = Concentración deseada, V_1 = Volumen de aforación, C_2 = Concentración de la solución madre, V_2 = Volumen necesario de la solución madre para preparar las disoluciones.

Las mediciones se repitieron 8 veces para el equipo UV-Vis Cary 50 y para el fotómetro casero.

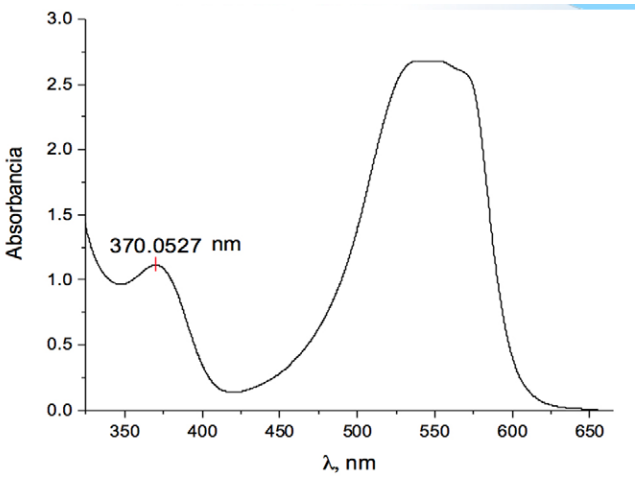


Figura 6. Espectro UV-Vis de fenolftaleína 3.0724 x 10^{-3} M a pH=11, realizado en un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50, con un máximo de absorción a 370.0527 nm.

Tabla 2. Concentraciones preparadas de fenolftaleína.

3.0724 x 10^{-3} M	2.5000 x 10^{-4} M
2.5000 x 10^{-3} M	1.2500 x 10^{-4} M
2.0000 x 10^{-3} M	6.2500 x 10^{-5} M
1.0000 x 10^{-3} M	3.1250 x 10^{-5} M
5.0000 x 10^{-4} M	1.5625 x 10^{-6} M

Selección del intervalo lineal

Antes de empezar se hizo la medición de varias concentraciones de fenolftaleína a pH 11, para encontrar las que entraran dentro de la ley de Beer, es decir, del rango de absorbancias de 0 a 2, esto con el fin de obtener un amplio rango de concentraciones y poder elegir el mejor intervalo de linealidad para construir las curvas de calibración. Para esto se utiliza la relación entre el error relativo a la concentración ($\Delta c/c$) en función de la transmitancia, empleando la ecuación 12 se pueden construir gráficos $\Delta c/c$ vs % T (Fig. 7; Fig. 9), con el propósito de determinar donde es menor el error fotométrico y el error relativo a la concentración (Villegas *et al*., 1939).

$$\Delta c/c = (0.4343 / T \log T)\, \Delta T \qquad (12)$$

Dónde Δc es error absoluto en la concentración, c es la concentración, $\Delta c/c$ es el error relativo a la concentración, T es la transmitancia y ΔT es la incertidumbre del valor de la transmitancia (error fotométrico).

El valor de ΔT fue calculado para el fotómetro casero siendo igual a 0.009, para el equipo Cary 50 el valor de ΔT preestablecido es de 0.004.

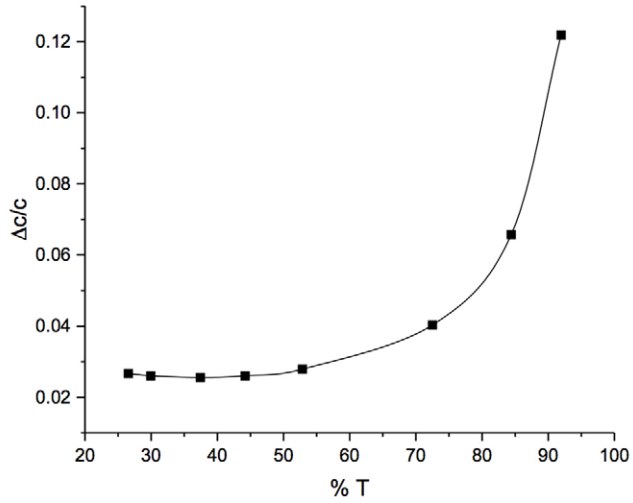


Figura 7. Análisis del error relativo de la concentración en función de la transmitancia para el fotómetro casero construido con leds de longitudes cercanas a 400 nm.

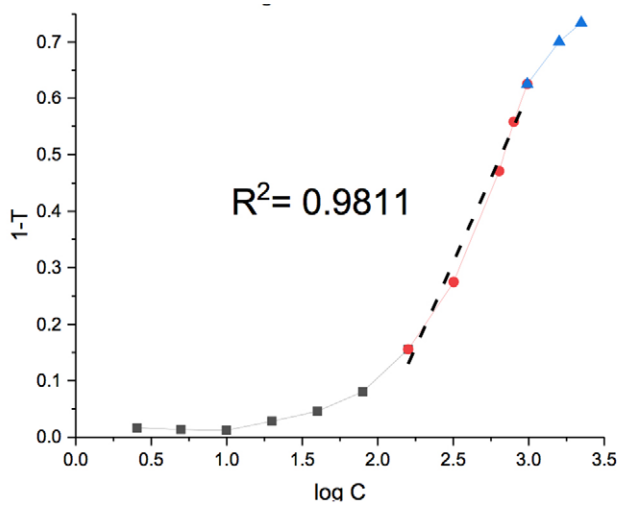


Figura 8. Gráfico de Ringbom para el fotómetro casero construido con leds de longitudes cercanas a 400 nm, con un ajuste en la zona lineal con un valor de R^2 =0.9811.

Adicionalmente complementar se realizaron gráficos de Ringbom, ya que se puede observar el intervalo lineal donde las concentraciones tienen un menor error fotométrico (Fig. 8; Fig. 10). Siendo evidente que, a transmitancias muy altas y muy bajas, la curva de Ringbom tiene baja pendiente, mientras más se aproxima la transmitancia a cero o a cien, la pendiente se acerca a cero y el error relativo a la concentración tiende a infinito (Villegas *et al*., 1939). Inicialmente hicieron falta soluciones más concentradas para completar estos gráficos, poder observar la sigmoide y así identificar el intervalo lineal, por lo que se prepararon y se analizaron dos soluciones de concentraciones 5.0000 x 10^{-3} M y 7.0000 x 10^{-3} M.

Como se puede observar en el análisis del error relativo de la concentración para el fotómetro casero, pareciera que el error fotométrico es mínimo para el intervalo de 20 %– 60 % de transmitancia, sin embargo, no se puede apreciar el error que existe en las concentraciones más pequeñas como ocurre en la figura 9, tomando en cuenta el gráfico de Ringbom, se puede apreciar que el intervalo de 37% a 85% de T (de 0.43 a 0.07 de A) se encuentra el intervalo de máxima linealidad y en este intervalo el error fotométrico es poco significativo (Villegas *et al.*, 1939).

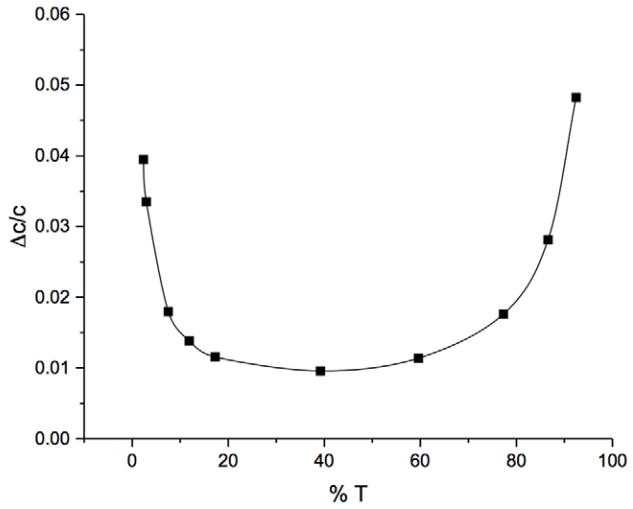


Figura 9. Análisis del error relativo en función de la transmitancia para el espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 a una λ_{max} = 370.0527.

Analizando de la misma forma al equipo Cary 50, se encuentra que el intervalo de máxima linealidad es de 11% - 77% de T (de 0.95 a 0.107 de A).

Una vez teniendo estos intervalos de máxima linealidad, se construyeron las curvas de calibración para los dos equipos (Figura 11), mostrando los datos de los ajustes en la tabla 3, obteniendo ecuaciones de la y = mx +b.

Siendo m la pendiente de las curvas de calibración con unidades arbitrarias de Abs/M, b el intercepto de la recta y R^2 el coeficiente de correlación cuadrático.

Tabla 3. Datos de los ajustes lineales de las curvas de calibración.

	Cary 50	Fotómetro casero
b	0.0407 ± 0.00969	0.00266 ± 0.00378
m	354.89569 ± 5.17927	138.65901 ± 1.84481
R^2	0.99915	0.99947

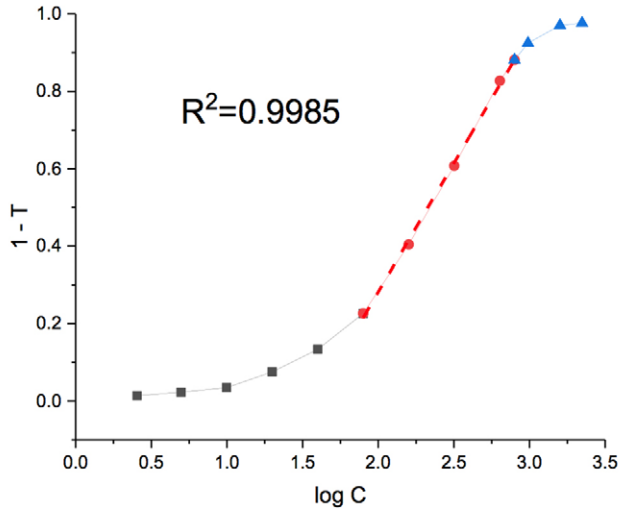


Figura 10. Gráfico de Ringbom para el espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 a una λ_{max} = 370.0527 nm, con un ajuste en la zona lineal con un valor de R^2 =0.9811.

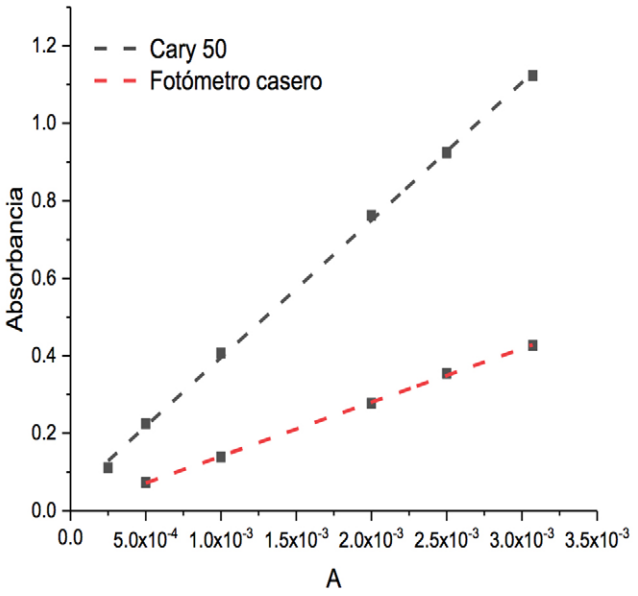


Figura 11. Curvas de calibración para la determinación de fenolftaleína a *una* λ_{max} = 370.0527 *nm para el espectrofotómetro UV- Vis Cary 50 y longitudes cercanas 400 nm para el fotómetro casero*.

Sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación

La pendiente por definición es la sensibilidad de la calibración (Skoog *et al.*, 2014), ésta se utiliza para calcular el límite de detección (Ec. 13)

$$LD = 3s_b/m \qquad (13)$$

Donde LD es el límite de detección, S_b es la desviación estándar del blanco y m la sensibilidad de la calibración.

De la misma manera el límite de cuantificación está definido como:

$$LQ = 10s_b/m \quad (14)$$

En la tabla 4 se muestran la desviación estándar del blanco y los límites de detección y de cuantificación.

Tabla 4. Límites de detección y de cuantificación para la detección de fenolftaleína a una longitud de onda de 370.0527 nm para el espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 y longitudes cercanas 400 nm para el fotómetro casero.

	Cary 50	Fotómetro casero
S_b (Abs)	6.617×10^{-4}	0.00266 ± 0.00378
LD	6.153×10^{-6} M	2.194×10^{-5} M
LQ	1.865×10^{-5} M	6.648×10^{-5} M

Límite máximo de cuantificación

Un análisis cuantitativo debe ser conducido dentro del intervalo de transmitancia, ΔT, que provoca la mínima incertidumbre en la concentración (Willard et al., 1992).

Tomando en cuenta el valor máximo del intervalo de absorbancia donde el ΔT es mínimo (0.4318).

En la curva de calibración el valor máximo de absorbancia utilizado para el fotómetro casero es de 0.4267, entonces para calcular a que concentración corresponde una absorbancia de 0.4318, se debe extrapolar y como resultado da que la máxima concentración cuantificable sería 3.095×10^{-3} M, sin embargo, esta es una suposición sesgada a nuestro criterio de la máxima linealidad en los gráficos del error fotométrico, por lo que probablemente no sea un valor exacto, pero si aproximado.

Determinación de concentración

Con base en las curvas de calibración, se procedió a determinar la concentración de la muestra problema de fenolftaleína, obteniéndose en cada equipo valores de Absorbancia diferentes, posteriormente se determinó la concentración de la muestra problema, con el despeje de las ecuaciones lineales (Tabla 5).

Tabla 5. Concentración calculada de la muestra problema para ambos equipos.

Equipo	Concentración
Cary 50	$1.7114 \times 10^{-3} \pm 8.4192 \times 10^{-5}$
Fotómetro casero (lineal)	$1.657 \times 10^{-3} \pm 1.112 \times 10^{-4}$

Contraste de hipótesis

Se realizó un contraste estadístico entre el fotómetro casero (LEDs) y el equipo Cary 50 para evaluar estadísticamente la diferencia entre los valores experimentales, considerando que en el análisis de la muestra problema en el espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 y en el fotómetro casero se realizaron 8 repeticiones para obtener un valor promedio más exacto. Considerando la hipótesis nula (H_0): las medias de las poblaciones para las mediciones de cada equipo son iguales.

$$H_0: \mu_{Cary} = \mu_{leds}$$

De otra forma se puede decir que la diferencia entre las medias de las poblaciones entre ambos equipos es igual a cero ($\mu_{Cary} - \mu_{leds} = 0$, para aceptar o rechazar esta hipótesis se demuestra que la diferencia de las medias muestrales (x_{Cary}-x_{leds}) difiere o no significativamente de cero, para esto se calcula el estadístico *t* (Miller y Miller, 2010).

Al realizar los cálculos es necesario calcular las medias aritméticas y las desviaciones estándar de la concentración de la muestra problema para cada ajuste (Tabla 6).

Tabla 6. Concentración calculada de la muestra problema en ambos equipos.

Equipo	Media (x), M	Desv. Estándar (*s*)
Cary 50	1.7114×10^{-3}	8.4192×10^{-5}
Fotómetro casero (lineal)	1.657×10^{-3}	1.112×10^{-4}

Antes de hacer una prueba t, se necesita saber si las desviaciones estándar de la media son significativamente diferentes, para ello se realiza una prueba F.

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (15)$$

Donde s_1 y s_2, son las desviaciones estándar de la muestra para el equipo Cary 50 y el fotómetro casero, respectivamente y el valor de $1 \leq F$, es decir la relación entre las varianzas (S^2) siempre deben colocarse de modo que el valor de F sea igual o mayor a 1.

El valor obtenido de F= 1.74, con 7 grados de libertad tanto para el numerador como para el denominador, siendo el valor crítico de F para una cola 3.438, entonces podemos decir que las desviaciones estándar no difieren significativamente.

Por lo tanto, se utilizó la ecuación 16, para hacer la prueba de hipótesis nula.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \qquad (16)$$

Donde x_1 = Valor promedio de la concentración del equipo UV-Cary 50, x_2 = Valor promedio de la concentración del fotómetro casero, n1 y n2 son el número de repeticiones para cada equipo, s está dada por la ecuación (17).

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 - (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \qquad (17)$$

Donde $n_1 + n_2 - 2$ son los grados de libertad para *t*.

Para aceptar o rechazar la hipótesis nula, se tiene la hipótesis alternativa H_1: $\mu_{Cary} \neq \mu_{leds}$, para lo cual se calcula el valor de *t* para ambos equipos (Tabla 5).

Tabla 5. Valor de t para ambos equipos.

	Cary-Leds
t	0.5519

Una vez teniendo el valor del estadístico *t*, utilizamos el valor crítico de $t_{\alpha, \nu}$, donde α=0.05 para 14 grados de libertad, sí $-t_{\alpha, \nu} \leq t \leq t_{\alpha, \nu}$ entonces se acepta la hipótesis nula, en caso contrario, donde $t < -t_{\alpha, \nu}$ o $t > t_{\alpha, \nu}$ se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa.

El valor crítico para el estadístico $t_{\alpha, \nu}$ para 14 grados de libertad a un nivel de significancia del 5% es de 1.76 y el valor calculado se ubica en un valor menor a t_{α}, por lo tanto, se acepta la hipótesis nula y se puede decir que para la determinación de la concentración en la muestra problema de fenolftaleína el fotómetro casero no difiere significativamente del espectrofotómetro UV-Vis Cary 50.

Conclusiones

El fotómetro casero construido con leds destaca por su simpleza y la accesibilidad de conseguir los materiales, esto hace que sea un buen ejemplo para explicar los fundamentos, conceptos y aplicaciones de la espectrofotometría UV-Visible, de una forma clara, sencilla, donde los componentes son visibles facilitando el proceso de aprendizaje para los estudiantes y sin invertir una gran cantidad de dinero. Adicionalmente permite al estudiante la integración de sus conocimientos en analítica con la preparación de soluciones Buffer, soluciones a concentraciones conocidas, curvas de calibración, diluciones, etc., introduciéndolo al mismo tiempo a las limitaciones de la Ley de Lambert-Beer.

Al observar el comportamiento la fenolftaleína a pH 11 en el equipo casero respecto al espectrofotómetro Cary 50, uno de los inconvenientes encontrados en el equipo casero fue que el límite de detección y cuantificación son aproximadamente 3.5 veces más grandes que en el espectrofotómetro UV-Vis esto debido a la menor sensibilidad del fotómetro casero respecto a la del espectrofotómetro Cary 50. Sin embargo, en las curvas de calibración se observa que efctivamente se cumple la linealidad de la Ley de Lambert-Beer, eliminando la necesidad de hacer otro tipo de ajuste, pero para obtener estos resultados tuvimos que optimizar el equipo, tal y como se meciona en la construcción de este, ya que anteriormente se obtuvieron resultados pobres, dando a entender que el equipo no cumplía con la Ley de Beer.

Finalmente se concluyo que los equipos no difieren significativamente entre si a la hora de determinar una muestra problema en los intervalos de absorbancia de las curvas de calibración, sin embargo, no hay que olvidar que es un equipo casero y sus limitaciones son mucho mayores a las del equipo Cary 50, pero no deja de ser una buena forma para enseñar los principios de la espectrometría UV-Vis, como se pudo comprobar en el presente trabajo.

Referencias

Asheim, J.; Kvittingen, E. V.; Kvittingen, L.; Verley, R. (2014). A Simple, Small-Scale Lego Colorimeter with a Light-Emitting Diode (LED) Used as Detector. J. *Chem. Educ.* 91: 1037–1039.

Bureau International des Poids et Mesures. (2006). The International System of Units (SI). 8 ª Ed, p. 144.

Callister Jr., W. (2007). Materials science and engineering: an introduction. 7 ª Ed. John Wiley & Sons, p. 679-689.

Gouin, C.; Gimine, G. (1976). U.S. Patent No. US3978509A. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Khalafi, L., & Rafiee, M. (2013). An Integrated View of the Molecular Recognition and Toxinology - From

Analytical Procedures to Biomedical Applications, 1ª Ed., Chapter: Cyclodextrin Based Spectral Changes, *Ed. InTech*, p.471-493.

Kvittingen, E. V.; Kvittingen, L.; Sjursnes, B. J.; Verley, R. (2016). Simple and Inexpensive UV-Photometer Using LEDs as Both Light Source and Detector. *J. Chem. Educ.* 93: 1814−1817.

Levine, I. (2011). Physical chemistry. 6ª Ed. McGraw Hill, p.740-741.

Miller J. N., Miller J. C. (2010). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 6ª Ed. Pearson Education Limited, p. 39-47.

Shriver, D., & Atkins, P. (2008). Química Inorgánica. 4ª Ed. McGraw-Hill Interamericana, p. 91.

Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S. (2014). Skoog and West's: Fundamentals of Analytical Chemistry. 9ª Ed. Cengage Learning, p.658.Villegas, C. W. A.; Acereto, E. P. O.; Vargas, Q. M. E. (2006). Análisis Ultravioleta-Visible, La teoría y la práctica profesional; Universidad Autónoma de Yucatán: Yucatán, p. 422-427.

Wade, L. (2004). Química Orgánica 5ª Ed. Pearson Prentice Hall, p. 415.

Willard, H., Merrit, L., Dean, J., & Settle, Jr., F. (1982). Métodos instrumentales de análisis. 7 ª Ed. Grupo Editorial Iberoamericana, p. 157-165.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Métodos ópticos en el análisis fisicoquímico del tepache

Jiménez Rosales José Luis, Vergara López Jesús Francisco, Ruiz Chincoya Luis Fernando, Hernández Calva Adriana*

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Analítica, Av. San Manuel, Senda Química, Ciudad Universitaria, 72570 Puebla, Pue.

adriana.hernandez.calva@gmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
15/septiembre/2018

Palabras clave:
Refractometría,
Fermentación,
Concentración

Keywords:
Refractrometry,
Fermentation,
Concentration

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados preliminares en el seguimiento de la fermentación del tepache, proyecto que se llevó a cabo con la finalidad de entender los fundamentos del análisis espectrofotométrico y elegir la técnica adecuada para cuantificar e identificar el analito de interés, desarrollando la capacidad para la interpretación y correlación de la información obtenida según la técnica empleada. En este caso en particular nos enfocamos en las técnicas de refractometría y polarimetría, debido a su aplicación en el campo de alimentos, especialmente para determinar la calidad en bebidas fermentadas. El análisis nos permitió corroborar que la concentración alcohólica en la bebida fermentada depende directamente de la cantidad de azúcar que se adiciona en la mezcla al inicio y del tiempo de maduración, y como consecuencia como se ven afectadas las propiedades físicas como la densidad, sabor, color, y aroma.

ABSTRACT

This paper presents the preliminary results in the monitoring of fermentation of the tepache, project that took place in order to understand the fundamentals of the Spectrophotometric analysis, and choose the proper technique to quantify and identify the analyte of interest, developing the capacity for interpretation and correlation of information obtained according to the technique employed. We focus on the refractometry and polarimetry, due to its application in the field of food. We assure that the alcohol concentration in fermented drink depends directly on the amount of sugar that is added in the mix at the beginning, and the time of maturation, as a result as the physical density, flavor, color, and aroma properties are afflected.

Introducción

El análisis espectrofotométrico es ampliamente utilizado en diversos campos desde alimentos, ciencias de la salud, hasta materiales para la determinación cualitativa y cuantitativa de las propiedades físicas, químicas y biológicas que se puedan medir en el analito de interés. (Skoog *et al*., 2014; Gary, 2009; Harris 2001) Además de ser la herramienta clave para dilucidar estructuras moleculares, intermediarios de reacción etc., por lo que se considera indispensable el conocimiento y manejo de las técnicas analíticas instrumentales como: refractometría, polarimetría, colorimetría, espectroscopía, entre otras, también conocidas como métodos ópticos debido a que se basan en la forma de interacción entre la luz y la materia dando lugar a ciertos fenómenos como: reflexión, refracción, difracción, adsorción, etc. (Kolthoff, 1956; Maier, 1981). En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el análisis fisicoquímico de una de las bebidas fermentadas más populares en México desde la época prehispánica (bebida de maíz martajado), el Tepache, con apariencia semejante a la cerveza, pero con sabor dulce consecuencia de su forma de elaboración la cual, se lleva a cabo comúnmente con: piloncillo o azúcar, agua, pulpa y cáscara de piña, a temperatura ambiente. El contenido de alcohol y el sabor depende de la cantidad de azúcares en la mezcla y del tiempo de fermentación en el que suceden tres fermentaciones: láctica, alcohólica y acética (Voet et al., 2007), que se detallan en las (Figura 1 y 2)

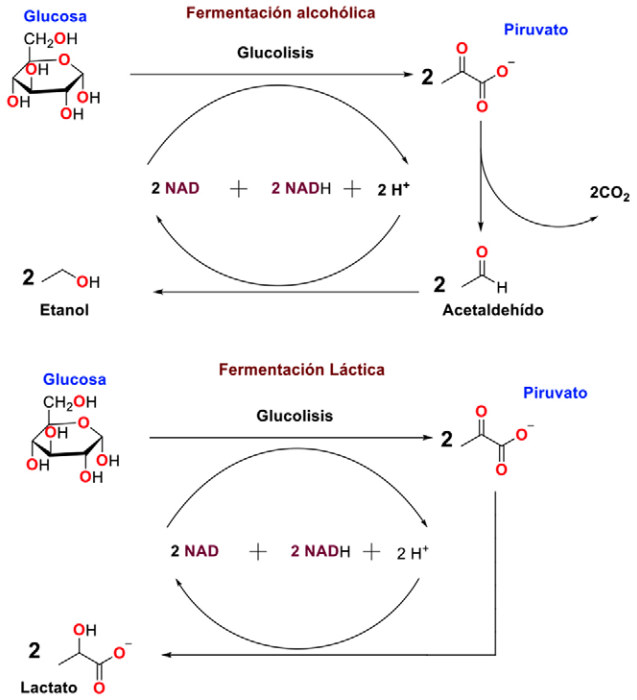


Figura 1. Fermentación alcohólica y láctica.

Figura 2. Oxidación alcohólica.

El análisis del Tepache se realizó utilizando las técnicas de:

Refractometría, la cual se basa en el cambio de velocidad que experimenta la radiación electromagnética REM al pasar de un medio a otro, ambos de densidad diferente (composición química diferente), provocando cambio en la dirección de propagación de la REM. La técnica se fundamenta en un rayo de luz que pasa oblicuamente desde un medio hacia otro de diferente densidad, cambiando su dirección cuando traspasa la superficie. Además, cuando el segundo medio es más denso que el primero, el rayo se aproxima a la perpendicular trazada sobre la superficie divisoria en el punto de incidencia. El ángulo formado entre el rayo en el primer medio (rayo incidente) y la perpendicular (línea normal) se llama ángulo de incidencia θ_1, mientras que el correspondiente ángulo en el segundo medio se denomina ángulo de refracción θ_r. El índice de refracción, n, es la razón entre las velocidades de la REM en ambos medios (Figura 3). La ley de Snell representa a este índice como la razón de los senos del ángulo de incidencia y de refracción (Ec. 1).

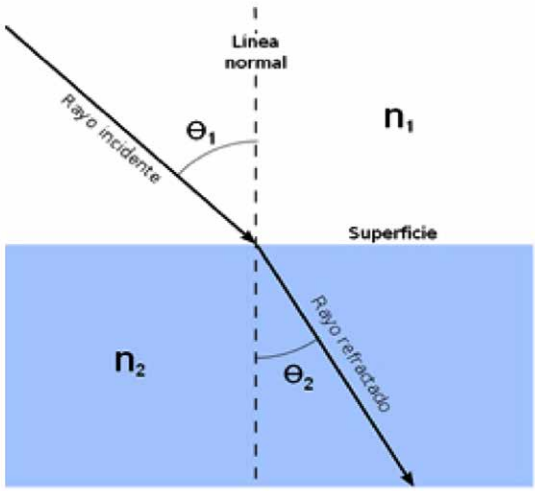


Figura 3. Ley de Snell.

$$n_1 \text{sen}\theta_1 = n_2 \text{sen}\theta_2 \quad (1)$$

Al mismo tiempo la refractometría es un método indirecto para la determinación de la concentración de azúcar (°Brix) de un mosto mediante el índice de refracción *n* (Figura 4).

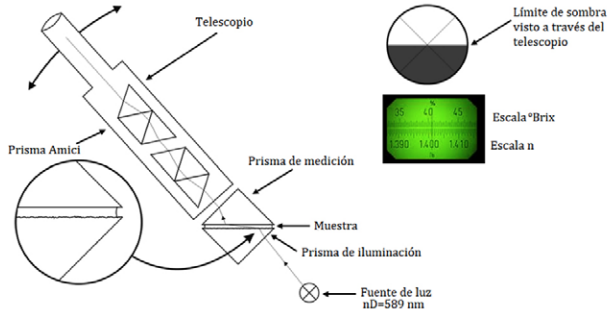


Figura 4. Constitución del Refractómetro ABBE.

Cuanto mayor sea la concentración de los azúcares °Brix de un mosto, más denso será éste y menor la velocidad de la luz que lo atraviesa, provocando un cambio en el *n*. Estableciendo la relación entre la concentración de azúcar °Brix y el *n* en el intervalo de 15-25 °Brix, para lo cual existen ya valores estandarizados para realizar los cálculos necesarios (Ec. 2-4).

$$n = (0{,}00166 \times {}^{o}\text{Brix}) + 1{,}33063 \quad (2)$$

$${}^{o}\text{Brix} = (600{,}90502 \times n) - 799{,}58215 \quad (3)$$

$$\%\ \text{vol Alcohol} = (0{,}6757 \times {}^{o}\text{Brix}) - 2{,}0839 \quad (4)$$

Además al realizar las determinaciones de la densidad del analito por el método del picnómetro es posible calcular la refracción específica de Lorentz – Lorenz (Ec. 5).

$$r = (1/\rho)((n^2-1)/(n^2+2)) \quad (5)$$

Polarimetría, de acuerdo con la teoría ondulatoria la luz natural tiene un componente un eléctrico y otro magnético que se propagan en el espacio en planos perpendiculares en la misma dirección, pasando infinitos planos por una línea de propagación. Sin embargo, cuando un haz de luz atraviesa un polarizador se selecciona un solo plano (una sola dirección) del haz de luz con un ancho de banda estrecha eliminando todos los componentes cuyas vibraciones no se producen en el plano de polarización (luz polarizada), además sí solo se polariza una determinada longitud de onda, se obtiene luz monocromática polarizada que al interactuar con una sustancia ópticamente activa cambiará el ángulo de polarización del haz de luz (Figura 5).

La capacidad de hacer girar el plano de polarización es una propiedad intrínseca de una molécula ópticamente activa, considerando la Ley de Biot, se puede calcular la rotación específica o capacidad rotatoria específica del analito (Ec. 6).

$$[\alpha]^{T}_{\lambda} = \alpha/lc \quad (6)$$

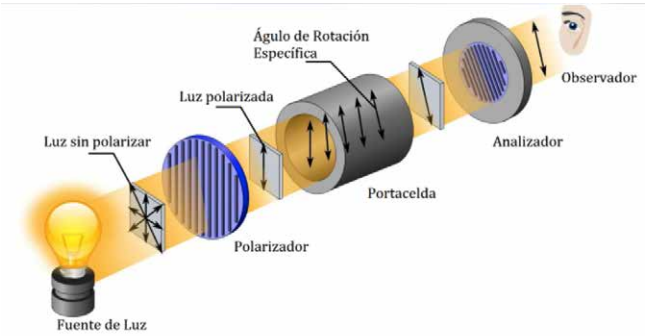


Figura 3. Componentes del Polarímetro.

El análisis se llevó a cabo en un refractómetro ABBE, Atago 1T-líquidos, nD=589 nm, y un Polarímetro POLAX-2X, Atago, complementando el estudio con potenciometría (SevenMulti™ S47, Mettler Toledo).

La concentración de azúcar en el mosto de piña y en la mezcla, se determinaron por refractometría, según transcurrieron los días de fermentación. Permitiendo al mismo tiempo calcular la concentración alcohólica en la mezcla en dependencia del tiempo de fermentación y de la cantidad de azúcares utilizados. La cantidad de sacarosa y glucosa presentes en la bebida fermentada, se determinó mediante Polarimetría. Finalmente se relacionaron los cambios observados en la mezcla con la variación del pH.

Desarrollo

Para la elaboración de Tepache con el mayor grado de alcohol se colocaron en un recipiente 1500 g de piña con cáscara en trozos pequeños, adicionando 3 litros de agua, 750 g de piloncillo y 0.01 g de canela, la mezcla se dejó reposar por 240 horas a temperatura ambiente tomando alicuotas del analito cada 24 horas para dar seguimiento al proceso de fermentación, durante el cual también se monitoreo el cambio en la densidad y en el pH, así como el cambio en la apariencia (color, olor, etc).

Para el análisis cuantitativo por refractometría se utilizó el método de patrón externo para la determinación del % v/v de Etanol en la bebida fermentada, a partir de una curva de calibración de Alcohol Etílico al 96% Merck, realizando al mismo tiempo las mediciones correspondientes a los °Brix para cada concentración, valores que permitieron calcular los valores teóricos a partir de las ecuaciones 2-3 a 25 °C (Tabla 1).

En el análisis del Tepache los datos experimentales obtenidos durante el tiempo de fermentación de la bebida contra los datos obtenidos de las soluciones estándar evidencian el incremento en la concentración del porcentaje de Etanol en la bebida (Gráfica 1) observándose que al transcurrir el tiempo de fermentación el índice de refracción es modificado debido a la variación en las concentraciones de glucosa, fructosa y etanol en la bebida, efecto que fue corroborado con el cambio en la densidad, además de las variaciones en los valores obtenidos de pH en cada alícuota medida.

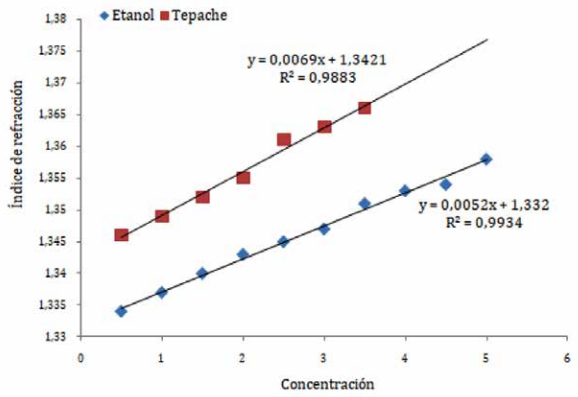
Los valores experimentales de los °Brix obtenidos en la bebida fermentada se presentan en la Gráfica 2 acompañados de los valores de los °Brix en las soluciones de Alcohol Etílico como estándar externo, observándose que al incrementar el grado de alcohol en la bebida también incrementan los °Brix. En el caso de la relación entre los °Brix y el índice de refracción se considera que son directamente proporcionales, ya que conforme disminuye la cantidad de azúcar disminuyen los grados Brix, disminuye el índice de refracción y viceversa, en el caso de la disminución del índice de refracción al mismo tiempo disminuye la densidad, ya que también son directamente proporcionales (Gráfica 3).

Además sí consideramos que la velocidad con la que un rayo de luz atraviesa un medio depende de la densidad del medio, cuando menos denso sea el medio la velocidad del rayo de luz incrementará.

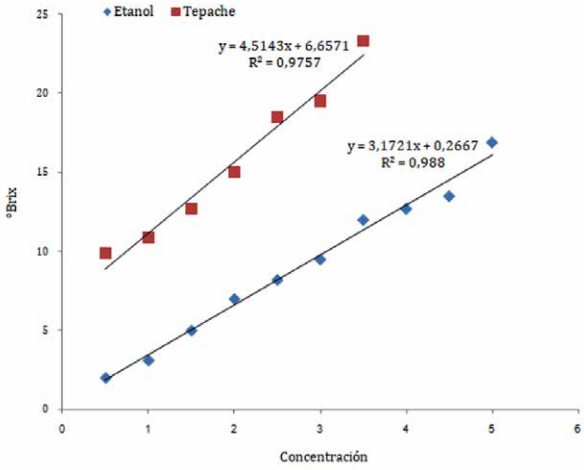
La disminución del pH hacia valores más ácidos evidencia al mismo tiempo las transformaciones químicas que están sucediendo durante la madurez de la bebida (Tabla 2).

Tabla 1. Datos de experimentales obtenidos para el patrón externo.

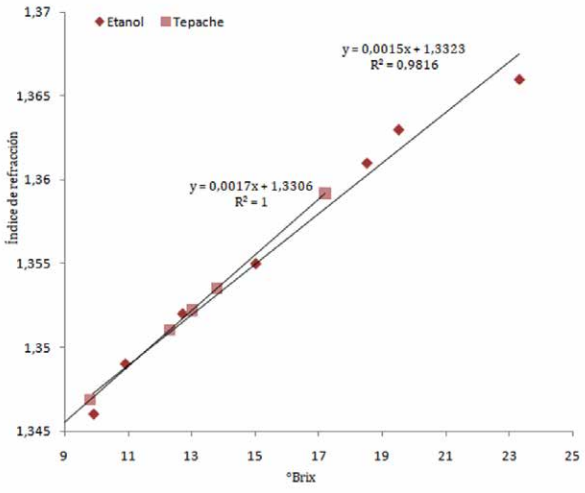
Etanol mL	°Brix experimental	°Brix Teórico	n Experimental	n Teórico
0,5	0,12	2,025	1,334	1,33
1	3,1	3,827	1,337	1,335
1,5	5,0	5,63	1,340	1,338
2	7,0	7,433	1,343	1,342
2,5	8,2	8,635	1,345	1,344
3	9,5	9,83	1,347	1,346
3,5	12	12,27	1,351	1,35
4	12,7	12,84	1,352	1,351
4,5	13,5	14,04	1,354	1,353
5	15,9	16,44	1,358	1,358



Gráfica 1. Datos de índice de refracción de Etanol (estándar) contra datos del Tepache durante el tiempo de fermentación.



Gráfica 2. Valores °Brix del Alcohol Etílico contra °Brix del Tepache durante el tiempo de fermentación.



Gráfica 3. Correlaciones entre el índice de refracción y grados brix.

Tabla 2. Variación del pH durante el tiempo de maduración

Tiempo	pH
48	4,5
72	3,69
96	3,5
168	3,4
192	3,2
216	2,9
240	2.5

Los datos anteriores fueron utilizados para conocer la cantidad aproximada de etanol presente en el Tepache durante el tiempo de fermentación (Tabla 3).

Tabla 3. Cantidad aproximada de etanol presente en el Tepache.

Horas de fermentación	n	°Brix	% v/v EtOH	EtOH mL
48	1,346	9,9	2,6923	0,2692
72	1,349	10,9	3,2692	0,3269
96	1,352	12,7	3,8461	0,3846
168	1,355	15	4,4230	0,4423
192	1,361	18,5	5,5769	0,5576
216	1,363	19,5	5,9615	0,5961
240	1,366	23,3	6,5384	0,6538

Para el análisis por polarimetría se realizó una curva de calibración con Sacarosa al 99% Merck, los valores obtenidos (Tabla 4, Gráfica 4) fueron comparados con los valores observados en el Tepache, corroborandose en el caso del Tepache la disminución en la concentración de azúcar conforme incrementaron las horas de fermentación, observandose valores muy bajos de grados Brix cuando transcurrieron 192 horas de fermentación (Tabla 5).

Tabla 4. °Brix y Ángulos de rotación obtenidos por polarimetría para las soluciones estándar de Sacarosa.

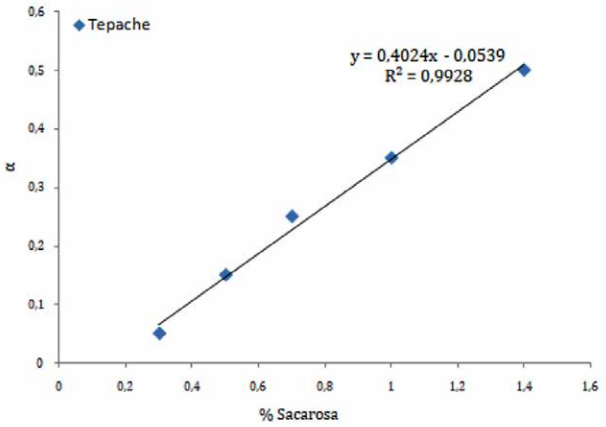
Concentración Sacarosa	Ángulo de rotación	°Brix
15	0,6	1,7
14	0,45	1,3
13	0,3	0,9
12	0,25	0,7
11	0,1	0,3
10	0,005	0,1

Para realizar el análisis del Tepache por Polarimetría debido a la turbidez de la bebida se hicieron disoluciones al 11.6 % en todos los casos, determiandose también la densidad de esas disoluciones.

Tabla 5. °Brix y Ángulos de rotación obtenidos por polarimetría para el Tepache.

Horas de fermentación	°Brix	Ángulo rotación
48	1,4	0,5
72	1	0,35
96	0,7	0,25
168	0,5	0,15
192	0,3	0,05

Los valores obtenidos de ángulo de rotación respecto a la concentración de sacarosa presente en la muestra indican que a mayor ángulo de rotación mayor concentración (Gráfica 4).



Gráfica 4. Relación del porcentaje de sacarasa respecto al ángulo de rotación.

Conclusiones

Se corroboró que la concentración alcohólica en la bebida fermentada depende directamente de la cantidad de azúcar que se adiciona en la mezcla al inicio y del tiempo de maduración, con lo cual, se ven directamente modificadas las propiedades físicas de la bebida, como: el color el cual cambia de café a ámbar, el aroma de dulce y suave a agrio y fuerte, el sabor de dulce a amargo. En esta investigación se observaron concentraciones alcohólicas altas a causa de que la bebida era rica en azúcares debido a la gran cantidad de piloncillo utilizado en la preparación, lo cual fue corroborado cuando se preparó nuevamente la bebida variando las cantidades de piloncillo, efecto que se reflejó en las densidades observadas y en el pH medido

durante el seguimiento de la fermentación. En el caso particular de la polarimetría se utilizó para determinar la concentración de sacarosa en la bebida. Con base a lo anterior las técnicas empleadas nos permitieron entender sus fundamentos y al mismo tiempo desarrollar la habilidad en su manejo e interpretación de los resultados, los cuales fueron dependientes de la densidad y turbidez que presentó el analito, así como de la temperatura en la que se llevó a cabo el análisis, adicionalmente desarrollamos actitudes positivas hacia el trabajo en equipo.

Referencias

Gary D. Christian. (2009). Química Analítica 6ª Ed. McGraw-Hill Education, p. 457.

Harris, C.D.: (2001). Quantitative Chemical Analysis 2da Ed. Reverté, p. 499.

Maier, Hans G. (1981). Métodos modernos de análisis de alimentos Tomo I. Ed. Acribia. Zaragoza.

Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S. (2014). Skoog and West's: Fundamentals of Analytical Chemistry. 9ª Ed. Cengage Learning, p. 658.

Kolthoff, I.M. (1956). Instrumental Methods in Analytical Curricula. *J. Chem. Ed*. 423-424.

Voet, D., Voet, J.G., Pratt, C.W. (2007). Fundamentos de Bioquímica Metabólica. 2da Ed. Tebar, S.L. Madrid.

Estrategias de enseñanza-aprendizaje

Importancia del uso de simuladores educativos para la formación de estudiantes de ingeniería

Hurtado Rangel Ricardo, Murillo Yáñez Luis E., Avalos Bravo Armando Tonatiuh

[1] Departamento de Control y Automatización, Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN s/n, Ciudad de México, C.P. 07738, México

[2] Departamento de Ingeniería Química Industrial, Instituto Politécnico Nacional, U.P.A.L.M. Edificio 7, Planta Baja, Ciudad de México, C.P. 07738, México

* Autor para correspondencia: avalosarma@hotmail.com

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
26/julio/2018

Palabras clave:
Simulación,
Didáctico,
Estudiante

Keywords:
Simulation,
Didactic
Student

RESUMEN

El presente trabajo, demuestra la importancia del uso de simuladores educativos en la formación de estudiantes, mediante un análisis referencial del estado del arte, la fundamentación teórica y un estudio de campo, basado en una encuesta aplicada a los alumnos de la carrera de Ingeniería en Control y Automatización (ICA), para determinar las ventajas y desventajas propuestas por diferentes autores y por las experiencias de los estudiantes encuestados, así como los programas de simulación más versátiles y utilizados en el área de estudio. De acuerdo a los resultados, se tiene que hay una gran variedad de software en el mercado de uso didáctico e industrial, lo que también facilita su uso, además de que se pudo comprobar que son herramientas necesarias para el análisis y el diseño de sistemas de diferente índole, así como para la formación de recursos humanos en general, y que debería ser una opción para resolver la falta de laboratorios en las escuelas, por cuestiones pedagógicas, económicas y de infraestructura.

ABSTRACT

This paper, show the importance of the use of educational simulators in the formation of students, through a referential analysis of the theoretical foundation and a field study, based on a survey applied to the students of the Engineering in Control and Automation, obtaining the advantages and disadvantages proposed by different authors and by the students surveyed. Obtaining which are the most versatile simulation software and used in the study area, as well as the variety that exists in the didactic and industrial use market, confirming that the use of simulators, is a necessary tool for the analysis, the design of systems of different nature, proving that it improves the training of human resources in general, and that it should be an option to solve the lack of laboratories in schools, due to economic and infrastructure issues.

Introducción

Los simuladores son programas didácticos que simulan sistemas y/o aspectos del mundo en entornos interactivos, permitiendo a los estudiantes modificar condiciones y parámetros, para el entendimiento y análisis del mismo (Escamilla, 2000). Estos programas aprovechan toda la capacidad de las computadoras, para aprendizaje experimental y por descubrimiento, ya que les permite crear ambientes ricos en situaciones que el usuario debe explorar, para generar sus propios modelos de pensamiento, sus interpretaciones con el mundo virtual que son aplicados en el mundo real. Trabajar con equipo de proceso físicamente, tiene muchas ventajas y beneficios, sobre todo si es de tipo industrial como sería en campo. Sin embargo, requieren de infraestructura (espacio, servicios auxiliares, etc.,...), mantenimiento, personal especializado para su uso, materia prima, mayor consumo de energía, por lo que suele ser caro. Una alternativa es mediante plantas a escala o piloto, se reducen los requerimientos y costos, pero no es suficiente. Por otro lado, los simuladores educativos se vuelven una solución factible para el aprendizaje, ya que no requiere materiales, accesorios y servicios. Además se pueden hacer pruebas que con los sistemas reales no se podría, ya sea por limitaciones físicas, seguridad u otra razón.

El uso de simuladores educativos mejora la formación de estudiantes. Obviamente, no es exclusivo de ellos, se podría decir que los puede utilizar cualquiera que requiera una capacitación y/o formación. Les permite desarrollar destreza mental o física a través de su uso y los pone en contacto con situaciones que pueden ser utilizadas de manera práctica. Si son usados en trabajo colaborativo, estimulan el trabajo en equipo al provocar la discusión del tema. En (LANDER, 2016), se menciona que:

Se podría considerar que la simulación nace en 1777 con el planteamiento del problema “la aguja de buffon”, un método matemático sencillo para ir aproximando el valor del número π a partir de sucesivos intentos. En 1812 Laplace mejoró y corrigió la solución de Buffon y desde entonces se conoce como solución Buffon-Laplace.

En los años 40 la aparición de los primeros computadores de propósito general como el ENIAC (Serna, 2010) y el trabajo de Stanislaw Ulam, John Von Neumann y otros científicos para usar el método de Montercarlo en computadoras y solucionar problemas de difusión de neutrones en el diseño y desarrollo de la bomba de hidrógeno, sentaron las bases para la rápida evolución del campo de la simulación (Serna, 2010). Por lo tanto, se comienza a cubrir la brecha entre los métodos precomputadora y los algoritmos numéricos programados, aplicados a la ingeniería química. Teniendo, por ejemplo, el libro de (Lapidus, 1962). En 1974 aparece el primer simulador de procesos químicos, (el FLOWTRAN) (Scenna, 1999). Otros ejemplos de simuladores en el campo de procesos de propósito generales son: Aspen Plus y Speedup (de Aspen Technology, USA), Pro II (de Simulations Sciences, USA), Hysys (de Hyprotech, Canada), Chemcad (de Chemstations, USA), etc. (Martínez, 2000). Y actualmente la simulación presta un invalorable servicio en casi todas las áreas posibles, algunas de ellas son: Procesos de manufacturas, Plantas industriales, Sistemas públicos, Sistemas de transportes, Construcción, Diseño, Educación, capacitación entre otros.

Metodología

Con este estudio se pretende mostrar la importancia que tiene hoy en día, el uso de simuladores en casi cualquier ámbito y/o área de conocimiento para la formación de recursos humanos, así como fomentar el uso e inclusive el desarrollo y el diseño de nuevos simuladores como una herramienta fundamental en la educación y como parte de las alternativas de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC). Considerando lo anterior, para demostrar la importancia del empleo de los simuladores y qué tanto impacta en la formación de los estudiantes, este trabajo ha iniciado con un estado del arte genérico, donde se resaltan algunos antecedentes, que han dado la pauta y demuestran la importancia de su uso, así como de sus fundamentos poniendo especial atención en las ventajas y desventajas más importantes de acuerdo con algunos autores citados. Posteriormente, se hace un análisis de algunos resultados ya mostrados por otros autores y/o trabajos que tienen que ver con el tema, para que finalmente, mediante una investigación de campo, basado en una encuesta a un grupo de estudiantes que están por concluir su carrera, se pueda contrastar lo investigado para comprobar la hipótesis aquí planteada, dejando además algunas recomendaciones.

Fundamentación

La simulación es conveniente cuando, no existe una formulación matemática con solución analítica, existe un modelo matemático, pero es difícil obtener una solución; no existe el sistema real, los experimentos son imposibles debido a impedimentos económicos, de seguridad, de calidad o éticos, el sistema evoluciona muy lentamente o muy rápidamente. Es una de las herramientas más poderosas disponibles para los responsables en la toma

de decisiones, tales como ingenieros, diseñadores, analistas, administradores y directivos, para diseñar y operar sistemas complejos (Giudicessi, Martínez-Ceron, Saavedra, Cascone, & Camperi, 2016). Una de las funciones principales de los simuladores en educación es el apoyo a docentes en la transferencia de conocimiento (Gelves, Torres, & Montoya, 2010).

Entre las ventajas de los simuladores se tiene (Rosa, 2007):

- Se pueden ensayar nuevos diseños y esquemas sin comprometer recursos adicionales de implementación.
- Sirven para explorar nuevos procedimientos, reglas de decisión, estructuras administrativas y organizacionales, etc., sin interferir con la situación actual
- El fin es emular la realidad.
- Posibilidad de equivocaciones sin riesgos de provocar un accidente.
- Toma de decisiones en escenarios reales.
- Representaciones de escenarios futuros.
- Se pueden detectar cuellos de botellas en flujos de materiales o información y probar nuevos procedimientos que mejoren tal situación.
- Desarrollo de la lógica.
- Entrenamiento de adaptación frente al cambio.
- Intercambio de roles, lo que provoca cambio de actitudes.

Las etapas de un proceso de simulación (Cataldi, Dominighini, & Lage, Fundamentos para el uso de simulaciones en la enseñanza, 2013):

> Implican: a) la definición del problema (objetivos, preguntas a resolver), b) la planificación del proyecto (personal, equipos y software disponibles), c) la definición del sistema (límites y restricciones del problema), d) la formulación conceptual del modelo (diagramas de boques o flujos), e) el diseño experimental preliminar (nivel de abstracción, tipos de datos que se necesitan), f) la definición de los datos de entrada (recolectar los datos necesarios), g) la traducción del modelo (traducir el modelo en el lenguaje computacional), h) la verificación y validez del modelo (comprobar el funcionamiento del modelo y su comparación con datos reales), h) el diseño final del experimento (diseñar las pruebas según la pregunta buscada), j) la experimentación (correr el programa y realizar los análisis de sensibilidad), k) el análisis de los resultados (inferir las conclusiones), y l) la documentación (informar los resultados).

El desarrollo y uso de simuladores puede generar algunos inconvenientes, de acuerdo a (Rosa, 2007):

- Es importante llevar un programa o control en su aplicación ya que entre la teoría sobre el tema y llevarlo a la práctica con efectividad, requiere tiempo el cuál puede provocar no cumplirse o retrasarse en el programa de estudio.
- Se requiere de la utilización de más de una computadora ya que su uso es de recomendación individual.
- Para obtener estimaciones más exactas y para minimizar la probabilidad de tomar una mala decisión se tienen que hacer un gran número de ensayos en cada simulación y repetir toda la simulación un gran número de veces. Para problemas más complejos, un gran número de repeticiones puede requerir cantidades significativas de tiempo de cómputo.
- Como toda tecnología en su uso se requiere de una capacitación del maestro, para que este pueda servir de multiplicador hacia sus alumnos y sobre todo en conocimiento de la existencia de los mismos Software.
- Puede haber simuladores que no estén actualizados, y provocar que el alumno caiga en errores.

En (Giudicessi, Martínez-Ceron, Saavedra, Cascone, & Camperi, 2016), se señala que el uso de simuladores en la educación es relevante porque disminuye la posibilidad de cometer errores durante la práctica profesional. Por otro lado, en la carrera de Ingeniería en Control y Automatización (ICA) se han desarrollado varias tesis de nivel licenciatura con temas referentes a la simulación y control de procesos industriales, como se muestra en (Contreras, 2006), (Padilla, 2008) y (Sanchez, Medina, & Cruz, 2015).

Estudio de campo

Para hacer el estudio de campo, se han seleccionado dos grupos del último semestre de la carrera ICA, de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (ESIME), perteneciente al Instituto Politécnico Nacional (IPN). El criterio que se utilizó, es que los estudiantes están por terminar su formación profesional, eso hace que tengan más elementos para compartir de acuerdo con la experiencia de haber cursado casi todos los semestres, donde indudablemente han utilizado este tipo de recursen en sus diferentes clases.

Las preguntas que se plantearon a ambos grupos son: ¿Qué es un simulador?, ¿Menciona qué simuladores conoces?, A lo largo de la carrera en qué materias utilizaste un simulador para tu formación y ¿cuáles son?, ¿Qué ventajas y desventajas observas al utilizar simuladores de acuerdo con tu experiencia? y ¿Piensas qué al utilizar simuladores educativos mejoras tu formación profesional? (Si/No ¿Por qué?). Esto con el fin, primero de saber qué tan familiarizados están con el término y el concepto, tener un panorama general de los simuladores que conocen, cuáles han sido los que han utilizado y finalmente cuál es su impresión acerca de ellos.

Con la información investigada y con los datos adquiridos de las encuestas, se tomó un muestreo (10 estudiantes de cada grupo), se comparó y se hizo un análisis de la información para reportar los resultados, recomendaciones y concluir con el trabajo.

Resultados

De acuerdo con la respuesta de los estudiantes, todos tienen una noción clara de lo que es un simulador, se mencionaron hasta 31 programas para simulación, de los cuales los 5 más conocidos en ICA son Matlab, Tia Portal, Proteus, SolidWorks y Automation Studio. Es importante aclarar que de los programas mencionados, no todos son simuladores propiamente, algunos son programas de desarrollo y otros son industriales con hardware de aplicación. Sin embargo, casi todos incluyen herramientas para simulación.

La encuesta muestra cuales son los programas más versátiles ya que se utilizan en más unidades de aprendizaje como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Software para simulación que más se utilizan en unidades de aprendizaje de ICA.

Software para Simulación	Unidades de Aprendizaje en donde se utilizan
Matlab	Teorías del control, Control de Procesos, Modelado, electrónica, programación, cálculo, prácticas DAQ y tecnología de mecanismo.
Labview	Electrónica, Teoría de los circuitos, Control de máquinas, Control de procesos, Instrumentación e Interfases y Microcontroladores.
Automation Studio	Máquinas Eléctricas, Tecnología de los mecanismos, Control de máquinas, Comunicaciones Industriales y Manipuladores
Proteus	Teoría de los circuitos, Electrónica, Máquinas eléctricas y Control de Máquinas
Multisim	Teoría de los circuitos, Electrónica, Máquinas eléctricas, Control de Máquinas y electricidad y Magnetismo.

Las unidades de aprendizaje que utilizan más variedad de programas para simulación son Control de Máquinas y Electrónica. Con respecto a las ventajas que predominan entre los estudiantes para el uso de los simuladores se tiene que:

- Se puede diseñar, probar y poner en práctica la teoría, para conocer el comportamiento del sistema antes de ser implementado, sin que se tenga el equipo físicamente.
- Se ahorra tiempo y dinero, ya que los simuladores no requieren materia prima, mantenimiento de equipo, consumo de energía, cuando el equipo físico es costoso, etc.
- Los simuladores marcan los errores y fallas en el sistema, dan información de los materiales y equipos requeridos, antes de su implementación y puesta en marcha.
- Se puede ejecutar el programa las veces que sea necesario, no hay equipo y persona que se ponga en riesgo, por lo que es seguro y rápido.

Las desventajas que más se mencionaron son:

- No existe, un acercamiento con los componentes físicos, lo que hace que no se conozcan las conexiones y errores físicos, derivado de ello, el uso de simuladores debe ser complementario.
- Generalmente, se trabaja con condiciones ideales, lo que podría no asegurar el correcto funcionamiento del sistema.
- Se pierde la práctica en cuanto a la realización de cálculos y habilidades físicas en la operación de los sistemas.
- Las configuraciones pueden llegar a ser complejas, se requiere capacitación, licencias y actualizaciones.

Prácticamente todos los estudiantes encuestados dicen que sí les ayudo a mejorar su formación el uso de simuladores, como se ve en la gráfica de la Fig. 1, de los cuales el 25% no está del todo convencidos resaltando algunas de las desventajas mencionadas y que debería de ser una herramienta complementaria a su formación.

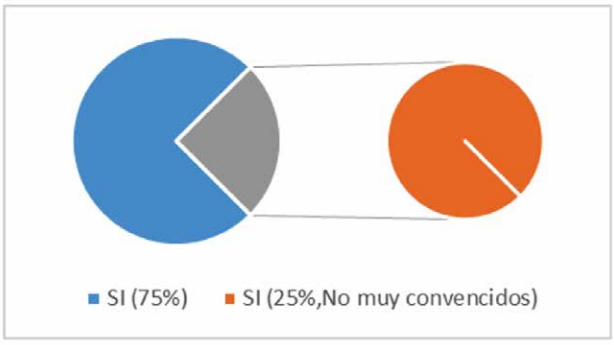


Figura 1. Estudiantes de ICA que opinan que el uso de simuladores mejoró su formación profesional.

Las encuestas muestran información que se puede utilizar para analizar otras cuestiones. Por ejemplo, para invertir en laboratorios virtuales basados en simuladores, se puede pensar, en los programas que son más versátiles porque son más rentables ya que se utilizan en más unidades de aprendizaje, se puede homologar el uso de simuladores en las unidades de aprendizaje conociendo cuáles se utilizan más. En caso de tener la necesidad de diseñar un simulador, de acuerdo con los resultados, la plataforma de desarrollo que se recomienda es Matlab, debido a que es más conocido y utilizado, lo cual facilitaría su uso.

Conclusiones

Con el estado del arte, planteado en el trabajo se mostró la importancia del uso de simuladores, ya que han permitido resolver problemas sencillos hasta complejos como el desarrollo de la bomba de hidrogeno, sin contar las innumerables aplicaciones industriales, hasta lo que hoy sucede en el ámbito educativo. Los simuladores son herramientas TIC que ayudan, en la solución de problemas y en la toma de decisiones, como operar y diseñar sistemas complejos entre otros. Con respecto al interés de este trabajo es un apoyo a los docentes en la transferencia de conocimientos.

Se tienen muchas ventajas para considerar el uso de simuladores en la formación de estudiantes, algunas relevantes son: para el ensayo de nuevos diseños y/o procedimientos; pueden emular la realidad; reducen riesgos de todo tipo seguridad, salud, etc.; son útiles para entrenamiento de personal. Por otro lado, el desarrollo y uso de simuladores requiere de ciertas etapas que pueden llevar consigo ciertos inconvenientes: como la necesidad de cierta infraestructura; formación de personal especializado para su uso; actualizaciones de hardware y software debido a la evolución de las tecnologías. Sin embargo, haciendo un análisis de los pros y contras, existen más beneficios ya que desde el punto de vista educativo disminuyen las posibilidades de cometer errores en la práctica profesional, mejoran la seguridad, costos y proporcionan mayores posibilidades de desarrollo con respecto a los sistemas reales.

Finalmente, se conoció la variedad de programas de simulación que se utilizan en ICA, las etapas y recomendaciones que se necesitan para desarrollar un simulador. Y de acuerdo con mi experiencia y lo aquí reportado, se recomienda ampliamente su uso en situaciones, donde el equipo sea limitado, obsoleto y costoso. Inclusive, cuando requiere personal calificado para su operación y mantenimiento o simplemente para utilizarlo como una herramienta pedagógica, los simuladores son una buena alternativa.

Agradecimientos

Se agradece cordialmente a la COFAA y a la ESIME del Instituto Politécnico Nacional, por el apoyo brindado, para la realización, presentación y divulgación del trabajo.

Referencias

Cataldi, Z., Dominighini, F. J., & Lage, C. J. (2013). Fundamentos para el uso de simulaciones en la enseñanza. Revista de Informática Educativa y Medios Audiovisuales, 8-16.

Cataldi, Z., Donnamaría, C., & Lage, F. (2008). Simuladores y laboratorios químicos virtuales: Educación para la acción en ambientes protegidos. Buenos Aires: Facultad Regional Buenos Aires Universidad Tecnológica Nacional.

Contreras, I. P. (2006). Emulador para pruebas de EHC´s de Turbinas Basado en un ambiente de Simulación en Tiempo Real. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. México: IPN.

Escamilla, J. G. (2000). Selección y uso de tecnología educativa. México: Trillas.

Gelves, G. C., Torres, R. G., & Montoya, M. R. (2010). Uso de simuladores como recurso digital para la transferencia de conocimiento. Apertura, 2(1).

Giudicessi, S. L., Martínez-Ceron, M. C., Saavedra, S. L., Cascone, O., & Camperi, S. A. (2016). Las Tecnologías y la Enseñanza en la Educación Superior. Un Simulador Aplicado a la Integración de Conceptos Enseñados en Cursos de Posgrado. Revista Iberoamericana de Evaluación Educativa, 9-28.

LANDER. (2016). Historia de la simulación. Recuperado el 14 de Marzo de 2018, de http://www.landersimulation.com/formacion-con-simulacion/el-mundo-en-movimiento/historia-de-la-simulacion/

Lapidus, L. (1962). Digital Computation for Chemical Engineers (Primera ed.). US: McGraw-Hill Inc.

Martínez, S. V. (2000). Simulación de Procesos en Ingeniería Química. México: Plaza y Valdés Editores.

Padilla, G. A. (2008). Diseño y desarrollo de un simulador para una planta virtual, por medio de redes neuronales. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. México: IPN.

Rosa, A. (19 de Marzo de 2007). Simuladores en Educación Ventajas y Desventajas; Experiencia de Uso de un Simulador. Recuperado el 3 de Agosto de 2018, de http://candelaalma.blogspot.mx/2007/03/simuladores-en-educacion-ventajas-y.html

Sanchez, J. A., Medina, D. D., & Cruz, A. N. (2015). Gestión y Control Vía OPC para un Proceso Simulado. Tesis de Licenciatura. Instituto Politecnico Nacional. México: IPN.

Scenna, J. N. (1999). Modelado, Simulación y Optimización de Procesos. Buenos Aires: Editorial de la Universidad Tecnológica.

Serna, A. A. (2010). Línea del tiempo de las ciencias computacionales. Revista Digital Lámpsakos, 86-94.

Construcción y uso de un esquema de conversiones para la enseñanza de la estequiometría

Velásquez Márquez Alfredo*

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, División de Ciencias Básicas. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: velasquez777@yahoo.com.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
25/julio/2018

Palabras clave:
Química
Estequiometría
Esquema

Keywords:
Chemistry
Stoichiometry
Scheme

RESUMEN

En el presente trabajo, se describe la construcción paso a paso de un esquema de conversiones comúnmente empleadas en el tema de estequiometría de los curso de Química que se imparten en la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Dicho esquema incluye los conceptos básicos de la estequiometría, mol, masa molar y densidad; las relaciones estequiométricas en unidades, en moles y en masa; seis unidades de concentración y la ecuación de estado del gas ideal. La construcción del esquema la lleva a cabo el profesor en aproximadamente cuatro horas-clase, y una vez construido, les permite a los alumnos identificar con facilidad la secuencia de cálculos necesarios para realizar una conversión y obtener, moles, moléculas, gramos o mililitros de una sustancia a partir de diferentes datos.

ABSTRACT

In the present work, is described the step-by-step construction of a conversions scheme commonly used in the stoichiometry subject of the Chemistry course taught at the Facultad de Ingeniería de la UNAM. Said scheme includes the basic concepts of stoichiometry, mole, molar mass and density; the stoichiometric ratios in units, in moles and in mass; six units of concentration and the equation of state of the ideal gas. The construction of the scheme is carried out by the teacher in approximately four hours-class, and once built, it allows the students to easily identify the sequence of calculations necessary to perform a conversion and obtain, moles, molecules, grams or milliliters of a substance from different data.

Introducción

En la Facultad de Ingeniería de la UNAM, 12 de las 13 carreras que se imparten, llevan un curso de Química que contiene el tema de estequiometría (FI-UNAM, 2018), el cual se ha identificado como uno de los temas de difícil aprendizaje para los alumnos de las carreras de Ingeniería (FI-UNAM, 2016), debido en muchos casos, a que es un tema del cual no tienen ningún conocimiento antecedente, se realizan muchas conversiones y se emplean varios conceptos como el mol, la masa molar, la densidad, las relaciones estequiométricas, las unidades de concentración, la ecuación de estado del gas ideal, el reactivo limitante, los rendimientos de una reacción y las diversas cantidades de reactivos y productos involucradas en una reacción química. Por experiencia, se ha detectado que los alumnos de las carreras de Ingeniería, en su mayoría, asimilan con mayor facilidad los contenidos de un programa, cuando éstos se les presentan en forma esquemática y en una secuencia lógica que ligue los conocimientos antecedentes con los nuevos conocimientos.

Para atender esa problemática, se elaboró un esquema de conversiones estequiométricas, que permite visualizar de una forma sencilla, los conceptos involucrados y la secuencia de conversiones que se emplean comúnmente al realizar cálculos estequiométricos. Dicho esquema, se va construyendo poco a poco en al menos dos sesiones de clase, como se describe a continuación.

Desarrollo

La construcción del esquema, inicia explicando el concepto de mol (Mol), a partir del cual se deduce que un mol de una sustancia **A**, contiene $6.022x10^{23}$ unidades de la sustancia **A**. De esta relación se obtienen los factores de conversión siguientes:

$$\left(\frac{1[mol]A}{6.022x10^{23}[unidades]A}\right)\left(\frac{6.022x10^{23}[unidades]A}{1[mol]A}\right)$$

Tales factores permiten convertir moles de **A**, en unidades de **A**; o viceversa, unidades de **A** en moles de **A**, empleando el concepto de mol.

Figura 1. Conversión empleando el concepto de mol.

El siguiente concepto que se explica es el de masa molar (MM), a partir del cual se deduce que un mol de una sustancia **A**, pesa cierta cantidad de gramos de la sustancia **A**. De esta relación se obtienen dos factores de conversión, que permiten convertir moles de **A**, en gramos de **A**; o viceversa, empleando la masa molar de la sustancia **A**.

Figura 2. Conversión empleando el concepto de masa molar.

Después se explica el concepto de densidad (**ρ**), a partir del cual se deduce que un mililitro de una sustancia **A**, pesa cierta cantidad de gramos de la sustancia **A**. De esta relación se obtienen dos factores de conversión, que permiten convertir mililitros de **A**, en gramos de **A**; o viceversa, empleando la densidad de la sustancia **A**.

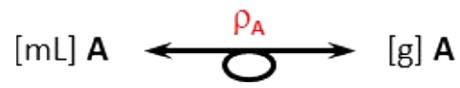


Figura 3. Conversión empleando el concepto de densidad.

Estas tres conversiones, se pueden relacionar para obtener un primer esquema para una sustancia **A**:

Figura 4. Esquema que relaciona las tres conversiones básicas.

Así como se tiene un esquema para una sustancia **A**, también se puede tener un esquema para una sustancia **B**, o para cualquier otra sustancia. Dicho esquema permite resolver ejercicios como el siguiente.

Determine la cantidad de átomos de aluminio que existen en 350 [g] de aluminio.

Para resolver este ejercicio, se puede observar claramente en el esquema (Figura 5), que a partir de los gramos de aluminio se pueden obtener los átomos de aluminio.

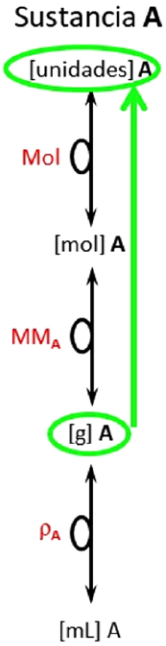


Figura 5. Secuencia para convertir de gramos a átomos.

Para ello, se deben emplear dos factores de conversión, uno que se obtiene de la masa molar y otro que se obtiene del concepto de mol, como se muestra a continuación:

$$350[g]Al\left(\frac{1[mol]Al}{26.98[g]Al}\right)\left(\frac{6.022x10^{23}[átomos]Al}{1[mol]Al}\right)$$

A continuación, se explican las relaciones estequiométricas en un compuesto y en una reacción química. Con la relación en unidades se obtienen factores de conversión que permiten convertir unidades de una sustancia **A** en unidades de una sustancia **B**; o viceversa.

Figura 6. Conversión empleando la relación en unidades.

Con la relación molar se obtienen factores de conversión que permiten convertir moles de una sustancia **A** en moles de una sustancia **B**; o viceversa.

Figura 7. Conversión empleando la relación molar.

Con la relación en masa se obtienen factores de conversión que permiten convertir gramos de una sustancia **A** en gramos de una sustancia **B**; o viceversa.

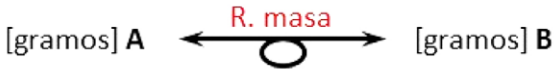


Figura 8. Conversión empleando la relación en masa.

De estas conversiones obtenidas a partir de las relaciones estequiométricas, se recomienda utilizar preferentemente la relación molar, porque se encuentra dada por números enteros y pequeños; de tal forma, que se puede relacionar el esquema de una sustancia **A** (Figura 4), con el esquema de una sustancia **B**, empleando la relación molar y quedando lo siguiente:

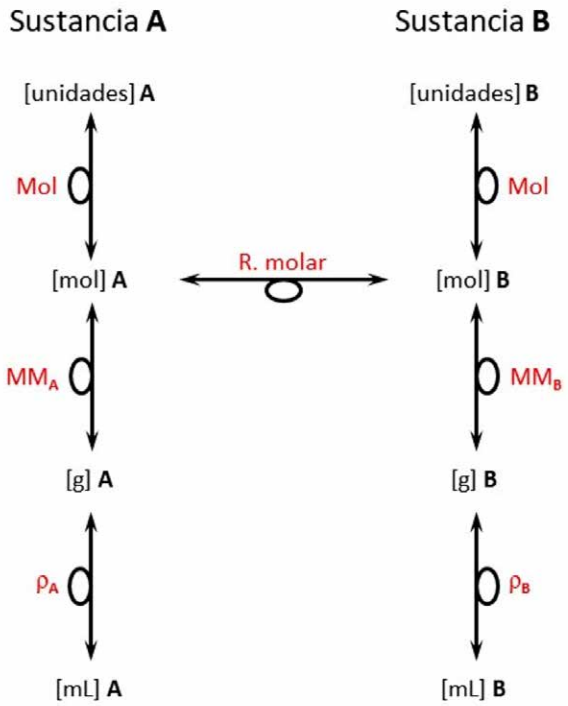


Figura 9. Esquema que relaciona las conversiones de una sustancia **A** con las de una sustancia **B**, a través de la relación molar.

Dicho esquema permite plantear fácilmente la resolución de ejercicios como el siguiente.

Determine la cantidad de átomos de hidrógeno que existen en 84 [mL] de agua (ρ=1 [g/mL])

Para resolver este ejercicio, se puede observar claramente en el esquema, la secuencia de conversiones para obtener los átomos de hidrógeno a partir de mililitros de agua.

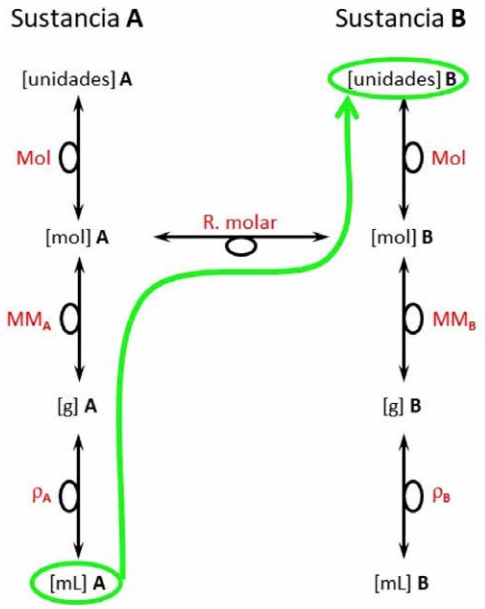


Figura 10. Secuencia de conversiones para obtener átomos de una sustancia **B**, a partir de mililitros de una sustancia **A**.

Las conversiones se pueden realizar una a una; o bien, en un solo cálculo, empleando los factores de conversión de forma secuencial, como se muestra a continuación:

$$84[mL]H_2O\left(\frac{1[g]H_2O}{1[mL]H_2O}\right)\left(\frac{1[mol]H_2O}{18[g]H_2O}\right)\left(\frac{2[mol]H_2O}{1[mol]H_2O}\right)\left(\frac{6.022x10^{23}[átomos]H}{1[mol]H}\right)=5.62x10^{24}[átomos]H$$

Posteriormente, se explica que a partir de las unidades de concentración se obtienen diferentes factores de conversión. Con la molaridad (M), se pueden convertir mililitros de una disolución en moles del soluto **A**.

Figura 11. Conversión empleando la molaridad.

Con la molalidad (m), se pueden convertir kilogramos de disolvente en moles del soluto **A**.

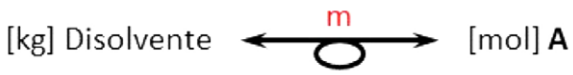


Figura 12. Conversión empleando la molalidad.

Con la fracción molar de un soluto **A** (Fm_A), se pueden convertir moles totales en moles del soluto **A**.

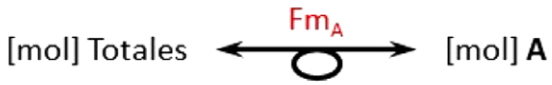


Figura 13. Conversión empleando la fracción molar del soluto **A**.

Con el porcentaje masa-masa (% m/m), se pueden convertir gramos de disolución en gramos del soluto **A**.

Figura 14. Conversión empleando la fracción molar de **A**.

Con el porcentaje masa-volumen (% m/v), se pueden convertir mililitros de disolución en gramos del soluto **A**.

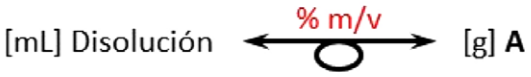


Figura 15. Conversión empleando la fracción molar de **A**.

Con el porcentaje volumen-volumen (% v/v), se pueden convertir mililitros de disolución en mililitros del soluto **A**.

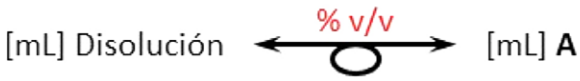


Figura 16. Conversión empleando la fracción molar de **A**.

Incluyendo en el esquema de la figura 8, estas conversiones obtenidas a partir de las unidades de concentración, se obtiene el siguiente esquema:

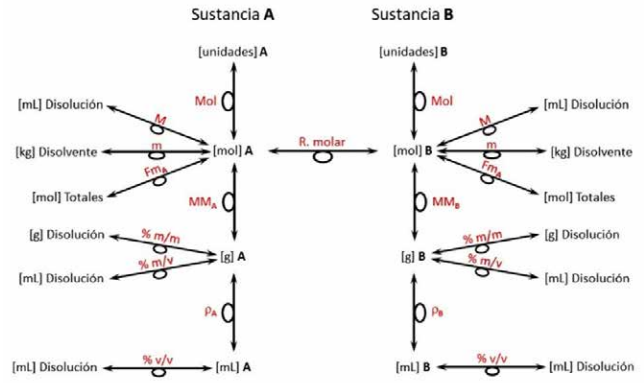


Figura 17. Esquema que contiene las unidades de concentración, las conversiones básicas y la relación molar.

Este esquema, permite plantear de forma relativamente sencilla la resolución de problemas, como el siguiente:

Para llevar a cabo la reacción:

$$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$

Se ponen a reaccionar 630 [mL] de una disolución al 14 % m/v de NaOH. Determine cuántas moléculas de Na_2S se obtienen, para un rendimiento del 100 %

Para resolver este ejercicio, se puede observar claramente en el esquema, la secuencia de conversiones para obtener moléculas de Na_2S a partir de mililitros de una disolución de NaOH al 14% m/v.

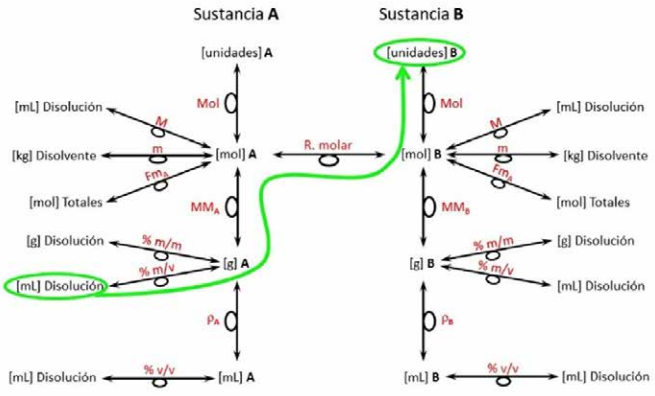


Figura 18. Secuencia de conversiones para obtener moléculas de una sustancia **B**, a partir de mililitros de una disolución de una sustancia **A**.

De esta forma, empleando secuencialmente los factores de conversión correspondientes, se tiene lo siguiente:

$$630[mL]Disol.\left(\frac{14[g]NaOH}{100[mL]Disol.}\right)\left(\frac{1[mol]NaOH}{40[g]NaOH}\right)$$
$$\left(\frac{1[mol]Na_2S}{2[mol]NaOH}\right)\left(\frac{6.022x10^{23}[moléculas]Na_2S}{1[mol]Na_2S}\right)$$
$$= 6.6392x10^{23}[moléculas]Na_2S$$

Finalmente, se explica la ecuación de estado del gas ideal y se incluye en el esquema, como una forma de obtener moles de una sustancia **A**, a partir del volumen de la sustancia **A** en fase gaseosa, teniendo los datos de presión y temperatura a la cual se encuentra la sustancia **A**. Cabe mencionar que, estrictamente hablando, el uso de la ecuación de estado no es lo mismo que utilizar un factor de conversión; sin embargo, una vez haciendo esa observación a los estudiantes, se obtiene el esquema de conversiones para estequiometría siguiente:

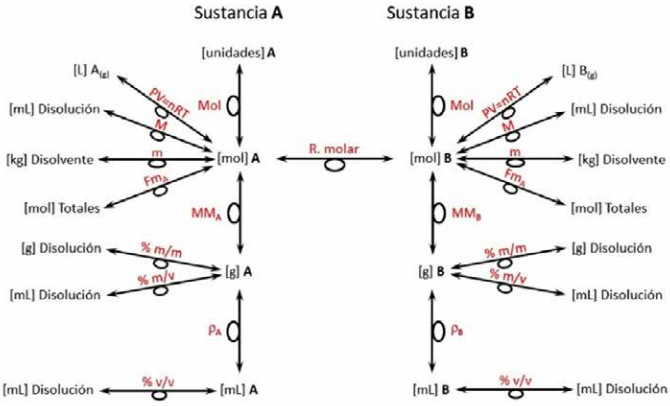


Figura 19. Esquema de conversiones para estequiometría.

Este esquema se puede emplear en una gran cantidad de cálculos estequiométricos que involucran o no reacciones químicas.

Conclusiones

A manera de conclusión, se puede decir, que la construcción del esquema anterior, se realiza de forma sencilla durante una o dos sesiones de clase (2 horas por sesión) y los estudiantes han mostrado que logran comprender de una mejor manera los conceptos involucrado, ya que se ha percibido que logran resolver con mayor facilidad y rapidez los ejercicios relacionados a la estequiometría, tanto en tareas como en exámenes aplicados.

Referencias

FI-UNAM, 2016. Documento Interno de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM

FI-UNAM, 2018. Página del Departamento de Química de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Recuperado el 14 de abril de 2018. http://dcb.fi-c.unam.mx/CoordinacionesAcademic as/FisicaQuimica/Quimica/temarios_asignatura/temarios_asignatura.htm

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Curva de calentamiento del etanol. Un caso para el manejo de datos experimentales

Ventura Blancas Thelma[1], Villamil Aguilar Ruth Patricia[2], López Gaona Jesús Alejandro[2]*

[1] Secundaria No.182, Alexis Carrell, SEP, Área de Ciencias. Ing. González Camarena No. 103, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09280. México

[2] Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco No. 136, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.

* Autor para correspondencia: gaby@xanum.uam.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
24/julio/2018

Palabras clave:
Método gráfico, Cambio de variable, relación funcional

Keywords:
Graphical method, variable change, functional relationship

RESUMEN

Se presenta una actividad experimental sencilla, de bajos riesgo y costo, para estudiantes de los primeros cursos experimentales del área química enfocada a la obtención y manejo de datos; en particular, para aplicar el método gráfico y, a partir de cambios de variable, obtener una relación funcional empírica entre las variables relevantes del experimento. El experimento consiste en calentar etanol, desde una temperatura menor a 0 °C, hasta la temperatura ambiente. Se presentan resultados de un grupo de estudiantes junto con su propuesta de cambio de variables y la relación funcional que encuentran a partir de ella. Se mencionan algunas sugerencias que se les hicieron para mejorar, tanto la obtención de datos, como su tratamiento y, a partir de ellas, reflexionar acerca de qué y cuáles son las variables relevantes del experimento. Con las nuevas variables obtienen una representación gráfica que mostró una tendencia cercana a la lineal.

ABSTRACT

A simple experimental activity, which is low in risk and cost, is presented. It is intended for the first-year college students to develop abilities to obtain and manage data from the experiments, to use them in graphical method and, by proposing an adequate variable change, to get an empirical relationship between the experiment relevant variables. The experiment consists in heating ethanol from temperatures lower than 0 °C to room temperature. Results from the analysis performed by a group of students, together with his proposal about variable change and the relationship they found from it are mentioned. Some ideas which were suggested to them to improve the way they collect data as well as its analytical treatment are also mentioned, in such a way, that students think about what and which ones the relevant variables are. With their proposal they got a graphical representation which resembles a linear tendency.

Introducción

La obtención y el manejo de datos en el laboratorio son actividades que deben desarrollarse en los primeros cursos experimentales de química. Se deben cubrir, entre otros, aspectos tales como la determinación de las incertidumbres en las medidas, su propagación y la aplicación del método gráfico. A partir de éste es posible obtener las relaciones funcionales entre las variables relevantes de un experimento y, de ahí, los parámetros asociados que, en muchas ocasiones, nos permiten obtener los valores de constantes importantes (Oda Noda, 2005). Asociado al método gráfico, el tema de cambio de variable es de especial importancia, pues es por este medio que se simplifica la obtención de una relación funcional y de los parámetros asociados (Baird, 1995). Un ejemplo muy conocido es cuando la función esperada es del tipo:

$$Z = Ae^{\frac{B}{T}} \left(o, \ln z = \ln A + \frac{B}{T} \right)$$

T es temperatura absoluta y ***A*** y ***B*** son constantes

Las nuevas variables, en vez de ***z*** y ***T,*** son ***ln z*** y ***1/w*** (Atkins y de Paula, 2008). La representación gráfica de estas nuevas variables nos permite conocer los valores de ***A*** y ***B***. La variable ***z*** podría ser la presión de vapor de una sustancia, la constante de equilibrio o la constante de rapidez de una reacción y, entonces, de ***B*** se obtendría la entalpía de cambio de fase, la entalpía de reacción, o la energía de activación de una reacción, respectivamente.

Hay, desde luego, muchos otros ejemplos de cambios de variable, los cuales se les presentan a los estudiantes tomando ejercicios de textos diversos en los que se muestran datos que no necesariamente son experimentales, o bien, se han ajustado para que sea relativamente fácil proponer un cambio de variable adecuado y el estudiante desconoce si los datos del ejercicio son el total de los obtenidos o sólo un subconjunto que se ajustó al cambio de variable que se quiere; es decir, los datos que están dentro de los límites de validez de un modelo propuesto.

Por otro lado, puede pensarse en realizar actividades experimentales para que los estudiantes obtengan sus propios datos con los cuales lleven a cabo su análisis y obtengan, a partir de cambios de variable adecuados, la expresión que refleje la dependencia entre las variables relevantes del experimento. Sin embargo, hoy en día, la mayoría de los experimentos que se proponen en los diversos cursos experimentales ya se encuentran consignados en varios canales de la red, especialmente en You Tube, con lo cual, algunos estudiantes, dejan de hacer el análisis de datos y sólo copian y siguen lo que encuentran en la red. La actividad experimental termina siendo una práctica para repetir y comprobar lo que ven vía internet.

Cuando se le propone al estudiante realizar una actividad experimental que no se encuentra reportada en internet, el manejo de los datos recolectados en el laboratorio se vuelve confuso ya que muchas veces se enfrentan con que éstos no se ajustan a un modelo predeterminado, o que se dispersan bastante respecto a la curva que describiría la relación funcional entre las variables relevantes y, por lo tanto, no pueden asegurar que la relación sea correcta. Al enfrentar esta situación, el estudiante se ve forzado a mejorar sus habilidades y destrezas en el laboratorio para recolectar información más precisa y, si aún en estas circunstancias no logra que sus datos se ajusten a un modelo esperado, deberá adquirir la habilidad de proponer otros modelos para los cambios de variable, que, aunque no sean los más comunes en nuestra disciplina, se ajusten a su actividad experimental. Por lo tanto, sería deseable contar con una buena cantidad de actividades experimentales en las que el estudiante pueda obtener y procesar los datos obtenidos. Sin embargo, puesto que el presupuesto del que se dispone para la compra tanto de reactivos como de equipo no es muy abundante, debe de buscarse que el costo de estas actividades sea reducido.

En este trabajo se propone una actividad que, aunque no tiene un componente químico inmediato, sí aporta suficientes elementos para el manejo de datos. Ésta es la contraparte del experimento muy conocido de la ley de enfriamiento de Newton (Manzur et al., 2016), la cual corresponde a un decaimiento exponencial descrito por la expresión siguiente:

$$\Delta T = A\,\mathrm{e}^{-Bt}$$

Donde ΔT es la diferencia entre la temperatura del sistema y la del medio ambiente; A y B son constantes y t es el tiempo.

En el caso que nos ocupa se trata de seguir el aumento de temperatura del etanol en función del tiempo, como resultado de la transferencia de calor entre el medio ambiente y la sustancia, y obtener la relación funcional entre las variables relevantes, la diferencia de temperatura y el tiempo. Se ha elegido etanol y no al agua como sustancia de prueba, pues el primero se mantiene en fase líquida a temperaturas bajas, digamos a –20 °C, por lo que la transferencia de calor del medio ambiente al alcohol sólo implica un cambio en la temperatura y

no un cambio de fase, como ocurriría con el agua. Este experimento es fácil de realizar, de bajo riesgo y de bajo costo. Puede realizarse, incluso, en un salón de clase. La actividad y el análisis de datos se propone que se lleven a cabo en el aula o laboratorio, en la misma sesión de tres horas.

Desarrollo

En una primera etapa se mostró, a partir de una actividad experimental de cátedra, la variación de la temperatura durante el enfriamiento de una cierta cantidad de agua, desde temperaturas cercanas a 80 °C hasta la temperatura ambiente. Con ello se busca propiciar una discusión acerca de cómo esperan que sea el comportamiento del fenómeno inverso, el calentamiento de una sustancia.

La actividad de cátedra se realizó calentando con una resistencia eléctrica 40 mL de agua hasta los 85 °C; posteriormente y con un sensor de temperatura conectado a un dispositivo LabQuest de la marca Vernier, se registró la temperatura en función del tiempo. El dispositivo puede conectarse a una computadora y, con ayuda de un proyector, mostrar la gráfica obtenida conforme se van registrando los datos. De esa manera, todo el grupo observa en tiempo real, no sólo el desarrollo del experimento, sino la representación gráfica de las variables de éste. Se empleó agua y no el alcohol que se emplea en la experimentación posterior, ya que debido a su inflamabilidad introduce riesgos al calentarlo.

A la par que se sigue el enfriamiento del agua, también se registra el enfriamiento de un sensor de temperatura que consiste en un termopar encapsulado en un cilindro de acero inoxidable.

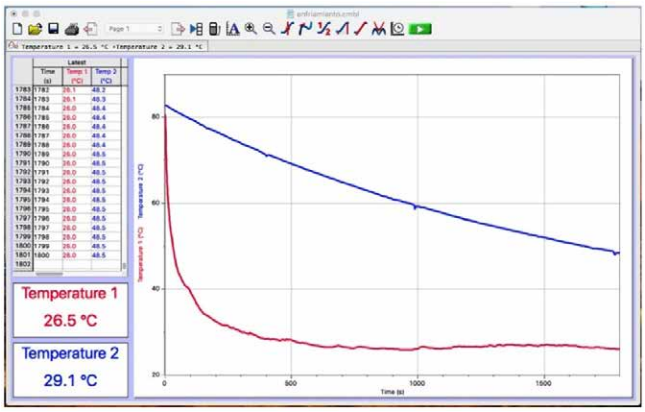


Figura I. Curvas de enfriamiento. En azul, el enfriamiento de 40 mL de agua; en rojo, el enfriamiento del sensor de temperatura.

La Figura 1 corresponde a la captura de la pantalla del dispositivo LabQuest en el que se muestran las curvas de enfriamiento que describen el comportamiento de ambos. Una vez que se discute el comportamiento de las sustancias cuando se enfrían, se les formula a los estudiantes la pregunta: ¿cuál será la expresión gráfica del proceso inverso, el calentamiento, para un líquido, y la correspondiente relación funcional que la describe?. A continuación, se describen los objetivos que se establecieron para que los estudiantes den respuesta a la pregunta anterior mediante experimentación.

Objetivos

- Representar gráficamente datos obtenidos experimentalmente
- Realizar un cambio de variable adecuado para linealizar la curva obtenida.
- Determinar los parámetros asociados con la recta obtenida, incluidas sus incertidumbres o desviaciones estándar.
- Obtener la relación funcional empírica entre las variables relevantes de un experimento (en este trabajo temperatura y tiempo) utilizando los métodos que se ven en un curso experimental

Desarrollo de la actividad

Materiales

- 1 recipiente de, aproximadamente, 600 mL de capacidad.
- 1 matraz redondo de 50 ml
- 1 termómetro, analógico o digital, que pueda medir entre –30 °C y 30 °C y, de ser posible, con resolución de 0.01 °C.
- 1 agitador de vidrio.

Sustancias

- Etanol
- Sal de mesa
- Agua
- Hielo

Procedimiento

En el recipiente de 600 mL se colocan hielo con sal y un poco de agua para alcanzar una temperatura menor a 0 °C.

Se agregan 40 ml de etanol al matraz redondo y se introduce el termómetro dentro de él. Esperar a que alcancen el equilibrio térmico.

Se coloca el matraz redondo con el etanol y el termómetro en el recipiente con hielo y se agita hasta que la temperatura del alcohol sea la misma que la del hielo con sal.

Se retira el matraz del recipiente y se toman los valores de la temperatura del alcohol en función del tiempo durante, aproximadamente, 30 minutos o hasta que el etanol alcance la temperatura ambiente.

Resultados y discusión

Cabe mencionar que para medir la temperatura se empleó, en vez de un termómetro, el dispositivo LabQuest de la marca Vernier, el cual, como ya se mencionó, permite, al mismo tiempo que se registran los valores numéricos de la temperatura en función del tiempo, representarlos gráficamente; con ello, el estudiante tiene, a partir de la gráfica, información inmediata del comportamiento del fenómeno que está estudiando y, si es necesario, realizar ajustes al experimento sin tener que esperar a la recolección completa de datos y su posterior análisis. En la Figura 2 se observa el montaje para el experimento.

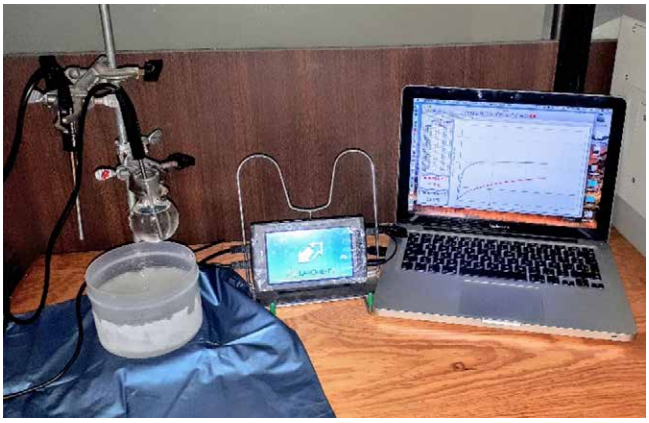


Figura 2. Montaje del equipo que se empleó para el experimento.

En seguida se presentan los resultados del trabajo de un grupo de estudiantes. Desde el siguiente párrafo, que inicia con *RESULTADOS*, y hasta donde indica *CONCLUSIONES*, inclusive, el texto, tabla, gráficas y análisis, corresponden al informe que entregaron. Sólo se le hicieron algunas correcciones de estilo y ortográficas al texto original para darle mayor claridad.

Resultados

Algunos de los datos obtenidos se muestran en la Tabla 1 y su representación gráfica, en la Figura 3.

Tabla 1. Datos representativos obtenidos con el sensor de temperatura LabQuest de Vernier.

Tiempo (s)	Temperatura (°C)
1	−4.88582491
72	0.61113484
144	4.694978
216	8.00888941
288	10.427317
360	12.9110407
432	14.809295
504	16.3578626
572	17.5054389
648	18.6664578
720	19.6296944
792	20.4495377
936	21.7993736
1080	22.6566651
1224	23.48847
1440	24.3419969
1728	25.194538
2088	25.8858135
2166	25.8858135

En la Figura 3 se observa cómo aumenta la temperatura con respecto al tiempo. Como se muestra en la **Tabla 1**, la temperatura más alta a la que se llegó fue la temperatura ambiente.

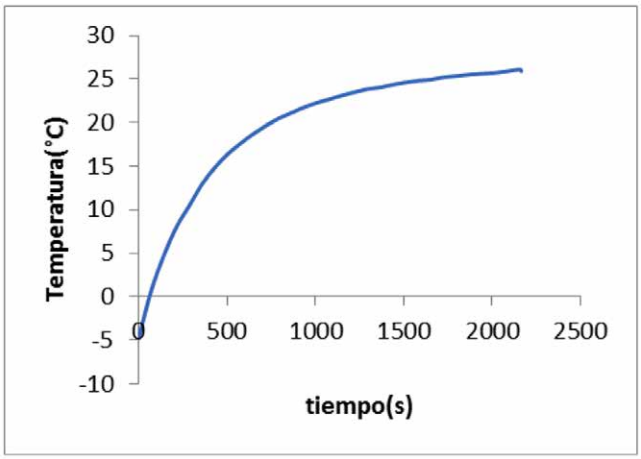


Figura 3. Curva de calentamiento para el alcohol.

Para obtener una representación linealizada se pueden explorar algunos cambios de variable que permitan obtener una tendencia lineal. Una vez que se han probado algunos se muestra el que al parecer conduce a una relación lineal. En la Figura 4 se muestra ese posible cambio de variable (θ vs ln(t)) donde θ es la diferencia de temperatura entre el ambiente y el alcohol y t es el tiempo.

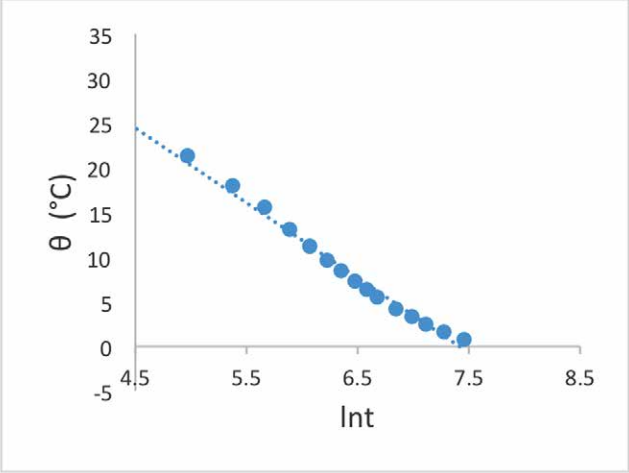


Figura 4. Linealización de la gráfica 1.

A partir de la **Figura 4** se pueden obtener la pendiente (***m***) y ordenada al origen (***b***) con sus respectivas desviaciones estándar (S_m, S_b), cuyos valores son:

m = –8.79 °C
S_m = 0.17 °C
b = 67.74 °C
S_b = 1.09 °C

De acuerdo con el cambio de variable, la ecuación empírica que corresponde al comportamiento de la curva es de la forma:

$$\theta = m \ln t + b$$

Donde:

θ: diferencia de temperatura,
m: pendiente,
ln *t*: logaritmo natural de tiempo,
b: ordenada al origen.

Sustituyendo sus valores en la ecuación se obtiene:

$$\theta = -8.79\ ^\circ\text{C} \ln t + 67.74\ ^\circ\text{C}$$

Conclusiones

- La curva de la gráfica de la Figura 3 muestra un comportamiento creciente en función del tiempo.
- El comportamiento creciente de la gráfica de la Figura 3 es característico de una curva de calentamiento.
- El cambio de variable propuesto permite linealizar la curva en un intervalo de temperaturas de –5 °C a 23 °C, aproximadamente, como se muestra en la gráfica de la Figura 4.

Hasta aquí el informe del grupo de estudiantes. Los resultados anteriores corresponden al primer intento por encontrar la relación funcional solicitada.

En esta actividad los estudiantes tuvieron la oportunidad de proponer, a partir de su experiencia y de lo observado en la actividad de cátedra previa relacionada con el enfriamiento de una sustancia, algunas hipótesis que pudieron comprobar con relativa rapidez. Por ejemplo, al principio propusieron que el incremento de la temperatura en función del tiempo sería exponencial, en analogía a lo que observaron en el enfriamiento de una sustancia. Expresión similar, pero con signo positivo en el exponente. Cuando observaron la forma de la curva en su gráfica se dieron cuenta de que su inferencia era incorrecta. Fue entonces que buscaron una función que tendiera asintóticamente a la temperatura final, la temperatura ambiente.

Desde luego, hay varios aspectos que deben enfatizarse y otros que deben corregirse. Estos se hacen del conocimiento de los estudiantes mediante preguntas relacionadas con cada uno de ellos. En seguida se anotan algunas de las observaciones.

- En la tabla de datos los valores de temperatura tienen un gran número de cifras y, además, un número de cifras diferente entre ellas. Se les hizo notar que el equipo empleado no tiene, en realidad, una resolución como lo que se refleja en la lectura. Es el usuario el que, al inicio del experimento, fija en el instrumento el número de cifras que desea que muestre, pero su resolución verdadera está en el orden de las centésimas de °C y eso deberían consultarlo en las especificaciones en el manual del equipo. Esta observación va de la mano con la relación que hay entre el número de cifras significativas y la incertidumbre de la medición (Epp, 1980).
- Otro aspecto, tiene que ver con lo que el grupo consideró como variables relevantes, pues decidieron

que la temperatura era una de las variables a seguir. Una vez que se les cuestionó acerca de cómo influiría la temperatura ambiente, por ejemplo, si ésta fuera más alta, digamos 33 °C, los estudiantes se percataron de que podrían obtener mejores resultados si en vez de utilizar como variable la temperatura tomaran como nueva variable a la diferencia de las temperaturas del medio ambiente y del etanol. De hecho, en la gráfica de la figura 4, en la que se muestra un posible cambio de variables, ya se incorpora esta sugerencia. Si desde un principio establecieran que la variable que deben representar en función del tiempo es θ en vez de la temperatura del alcohol, el análisis podría simplificarse, pues el comportamiento que verían sería como el de la figura 5 y a partir de éste, sí pueden plantear una dependencia como la que originalmente propusieron.

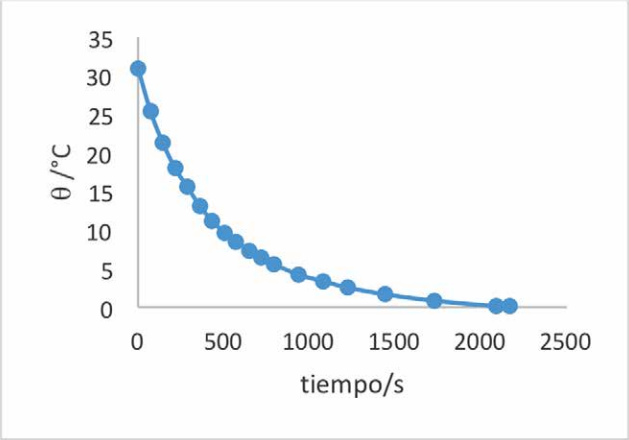


Figura 5. La diferencia de temperatura entre el ambiente y el alcohol en función del tiempo

- Una tercera observación se hizo respecto a la temperatura inicial. Se les preguntó si sabían la temperatura que puede alcanzar la mezcla hielo –agua- sal de mesa. Obtuvieron el valor experimentalmente y encontraron que podía llegar, sin problema, a –17 °C. Se dieron cuenta que podía seguirse el calentamiento del etanol en un intervalo de temperatura más amplio y, si es el caso, determinar límites de validez de un posible modelo que describa el fenómeno.

- También se enfatizó que, tanto en la tabla, como en las gráficas se reportaron los valores sin especificar las incertidumbres respectivas, y se les indicó que deben incluirlas, así como los cálculos correspondientes a la propagación de incertidumbre asociada al cambio de variable propuesto.

Como las sesiones de laboratorio son de 3 horas y la realización de la actividad experimental toma poco tiempo (alrededor de 60 min en lo que montan y toman lecturas), se cuenta con suficiente tiempo para que una vez que se les ha orientado en sus errores de elección de variable e intervalo de temperatura de medición, realicen las modificaciones pertinentes y recaben nuevamente la información necesaria para realizar, ahí mismo, el análisis de sus datos. Si se quisiera realizar esta actividad en menos tiempo, en vez de emplear alcohol puede seguirse el calentamiento de del mismo termopar encapsulado o de termómetro de vidrio, lo cual toma menos de 10 minutos, aunque en este caso debe tomarse en cuenta que el vapor del ambiente puede condensarse sobre su superficie y, mientras haya agua en ella, el comportamiento será diferente a cuando el termopar o el termómetro estén secos.

Nota: Aunque en este trabajo se empleó un dispositivo electrónico para la medición de la temperatura, ésta puede realizarse con un termómetro de vidrio, pues la rapidez de calentamiento del etanol, al no ser muy alta, permite capturar los datos que describen la curva que se muestra arriba. Cuando la rapidez de calentamiento (o enfriamiento) de una sustancia es muy alta, por ejemplo, la de una varilla de metal, la rapidez con la que se toman las lecturas de temperatura son bajas comparadas con la rapidez del cambio de temperatura; para esos casos sí es recomendable usar un dispositivo con registro continuo de temperatura, como el empleado en el experimento.

Lo que sigue

Repetir la experiencia tomando en cuenta las observaciones que se les hacen. El ajuste que hacen de los datos para obtener la relación funcional puede mejorarse. Esta es una actividad que puede aprovecharse para analizar otro tipo de fenómenos; por ejemplo, la relación que hay entre la rapidez de enfriamiento/calentamiento y la capacidad calorífica de las sustancias, u observar cómo afecta la evaporación de un líquido que recubre a un objeto metálico durante el proceso de enfriamiento/ calentamiento, por mencionar algunos.

Conclusiones

- La actividad experimental que se propone permite alcanzar aceptablemente los objetivos que se le proponen al estudiante.

- Es posible realizar el experimento varias veces en un tiempo relativamente corto para probar modificaciones al procedimiento con el fin de mejorar los resultados.

- Este tipo de actividades, económicas y de rápida realización, sirven, además, para que los estudiantes conozcan con más detalle la forma como pueden obtenerse datos más confiables.

- La realización de una experiencia de cátedra previa al desarrollo experimental les permite a los estudiantes tener una idea más clara de los objetivos que quieren alcanzar con el desarrollo de la actividad que se les propone.

Referencias

Atkins, P., de Paula J. (2008). Química Física. 8ª. Ed. Editorial Médica Panamericana, p. 1016.

Baird D. C. (1995). Experimentation. An introduction to Measurement Theory and Experiment Design. Third Ed., p. 47-54.

Epp, C.D., Cicero, H.B. (1980) Laboratory experiments in College Physics. Fifth Ed., p. 3-8

Manzur, A., Cardoso, J., Vargas, R., Estrada, A. Ayala, D. (2016). Método Experimental para Universitarios. 1ª. Ed., p. 218.

Oda Noda B. (2005). Introducción al análisis gráfico de datos experimentales. 3ª. Ed. Facultad de Ciencias. UNAM, p. 45-68.

Una aplicación digital para apoyar la enseñanza de la química

Velásquez Márquez Alfredo*, Bárcenas Escobar Martín, Jiménez Aguilar Arturo Abner

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, División de Ciencias Básicas. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 02200. México

* Autor para correspondencia: velasquez777@yahoo.com.mx

Recibido:
12/mayo/2018

Aceptado:
13/septiembre/2018

Palabras clave:
Autoaprendizaje
Química
App

Keywords:
Self-learning
Chemistry
App

RESUMEN

En el presente trabajo, se describe el diseño y construcción de una aplicación para dispositivos móviles (App), que tiene como principal objetivo abrir espacios de interacción, comunicación y construcción colectiva entre profesores y estudiantes, en apoyo a la actividad docente presencial o en línea, además de motivar y mejorar los aprendizajes dirigidos y autónomos de los estudiantes, a partir de la comprensión de las Unidades de Enseñanza Aprendizaje en las asignaturas de Química de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. La aplicación contiene apuntes, artículos, antecedentes, presentaciones en powerpoint, series de ejercicios, sugerencias para impartir las asignaturas y videos.

ABSTRACT

In the present work, is described the design and construction of an application for mobile devices (App), whose main objective is to open spaces for interaction, communication and collective construction between teachers and students, in support of face-to-face or online teaching, as well as motivating and improving the directed and autonomous learning of the students, based on the understanding of the Teaching Learning Units in the subjects of Chemistry of the Division of Basic Sciences of the Faculty of Engineering of the National Autonomous of México University. The application contains notes, articles, background, power point presentations, series of exercises, suggestions to teach the subjects and videos.

Introducción

Las tecnologías de la información y la comunicación (TIC) han tenido en los últimos años una enorme penetración en todos los ámbitos, y entre ellos, el educativo no ha sido la excepción; existen ya multitud de experiencias en instituciones de educación superior. Por otra parte, es bien sabido que en las carreras de Ingeniería algunas asignaturas de química, física y matemáticas presentan altos grados de dificultad para los alumnos, por lo que en este trabajo se plantea el uso de una app para proporcionar material educativo con la finalidad mejorar el aprendizaje de la química en estudiantes de las diferentes carreras en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

La producción de materiales digitales, como hipertexto, animaciones, vídeos y simuladores, acordes con los contenidos de las asignaturas de química, puestos a disposición en una app, contribuirá a que se mejore el proceso enseñanza aprendizaje en esas asignaturas; apoyará a aquellos estudiantes que requieren reforzar su autoaprendizaje y a combatir el rezago escolar en las Ciencias Básicas; adicionalmente, el uso de las nuevas tecnologías en la educación, y particularmente en la enseñanza de la química a estudiantes de las carreras de Ingeniería, permite que los estudiantes se familiaricen con entornos virtuales que eventualmente utilizarán en el desarrollo de su vida profesional, particularmente en este mundo globalizado, donde la mayor parte del conocimiento de frontera se encuentra en la web.

En este trabajo no se pretendió crear una panacea pedagógica, ya que nada mejora tanto los procesos educativos, como un buen educador con ganas de trabajar y con ilusión por su profesión. De lo que se trató entonces, fue de utilizar un recurso didáctico más, un recurso que puede aglutinar mucha información organizada estructuralmente y ad hoc para facilitar el proceso enseñanza aprendizaje de la química en estudiantes de las diferentes Ingenierías, excepto Ingeniería Química y afines.

A partir de la experiencia y de la observación del entorno, en este trabajo se consideró que absolutamente todos los avances tecnológicos, nuevos métodos y revolucionarias fórmulas que puedan ir surgiendo en otros campos profesionales, van a difundirse, utilizarse y adaptarse por todos los ámbitos sociales, antes que en la educación. La utilización de Internet no ha llegado aún a desarrollarse ampliamente en la educación. En primer lugar, porque los procesos de cambio educativo son extremadamente lentos, y precisamente los cambios en esta era de la información que estamos viviendo, se suceden a una velocidad vertiginosa. De manera tal que cuando se tiene la percepción de que una herramienta tecnológica puede servir como recurso didáctico, ha quedado prácticamente obsoleta y en segundo lugar, por el empeño en mantener los viejos esquemas con nuevos instrumentos

La UNAM como productora de conocimientos y de disciplinas emergentes tiene que responder a las necesidades actuales (SUAyED, 2014). Los proyectos de innovación de la enseñanza deben girar en torno a temas que permitan una enseñanza creativa, con nuevas formas de pensar, para motivar el interés y la imaginación de los estudiantes, y penetrar en los campos multidisciplinarios que permiten resolver situaciones complejas. Para ello su Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) opera el PROGRAMA DE APOYO A PROYECTOS PARA LA INNOVACIÓN Y MEJORAMIENTO DE LA ENSEÑANZA (PAPIME) que impulsa la superación y desarrollo del personal académico con el apoyo a proyectos que conduzcan a la innovación y al mejoramiento del proceso enseñanza-aprendizaje y que beneficien directamente a los alumnos tanto del bachillerato como de la licenciatura de la UNAM. La creación de una app para las asignaturas de Química, formó parte del Proyecto titulado “UN SITIO WEB DE AUTOAPRENDIZAJE PARA ESTUDIANTES DE LAS ASIGNATURAS DE FÍSICA Y QUÍMICA” inscrito en el programa antes mencionado. La creación de una app con propósitos educativos, es un magnífico recurso de Internet, que reúne en sí muchas de las posibilidades de la red, y que bien orientada, puede constituir un magnífico y fundamental medio para el aprendizaje. Por tal motivo, se decidió crear dicha app enfocada particularmente a las asignaturas de química como primera etapa, para ello se procedió como se describe a continuación.

Desarrollo

En las primeras etapas del Proyecto antes mencionado, se aplicó una encuesta a los profesores y otra a los alumnos de las nueve asignaturas incluidas en el proyecto, con el fin de diagnosticar cuáles son los temas de mayor dificultad y que consideren deben atenderse primero. Con base en el diagnóstico y en la investigación previa, se definieron los temas que requerían de una atención prioritaria y se procedió a elaborar material didáctico digital diverso (videos, fotografías, infografías, animaciones, simuladores y objetos de aprendizaje interactivos) sobre temas seleccionados de las asignaturas de este proyecto, con la finalidad de iniciar la conformación de un banco de recursos digitales.

Se procuró que dichos materiales cumplieran con los parámetros especificados en el diseño instruccional,

elaborado específicamente para los materiales didácticos a desarrollar, con apoyo de expertos en pedagogía. Por otra parte, se diseñó e implementó el sitio Web y el catálogo de recursos de autoaprendizaje para integrar el material desarrollado y ponerlo a disposición de alumnos y de profesores. Posteriormente, se publicó y difundió el sitio Web a través de conferencias, espacios radiofónicos, carteles y dípticos. Actualmente se continúa con la generación de material didáctico digital; sin embargo, se vio la necesidad de adecuar el diseño del sitio web para que sea visualizado en diferentes dispositivos móviles, como tabletas, teléfonos inteligentes, etc. En este punto, se decidió diseñar y poner en marcha una app que contenga todo el material elaborado hasta el momento; para ello, se realizaron varios diseños, hasta lograr la versión actual, que en breve se empezará a distribuir a la comunidad de la Facultad de Ingeniería, a través del sitio web, de donde deberán descargarlo para su uso. La app tiene por nombre Wifiqui_Quimica y su ícono es el siguiente:

Figura 1. Ícono de la App

Al activar la app, en un celular se despliega una pantalla de inicio como la siguiente:

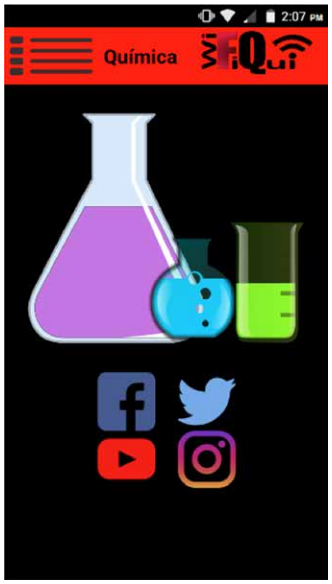


Figura 2. Pantalla de inicio de la App.

Al acceder al menú, se despliega una pantalla con el contenido de la App, dicho contenido incluye apuntes, artículos, antecedentes, presentaciones en powerpoint, series de ejercicios, sugerencias para impartir las asignaturas "Química" y "Química para Ciencias de la Tierra" y videos

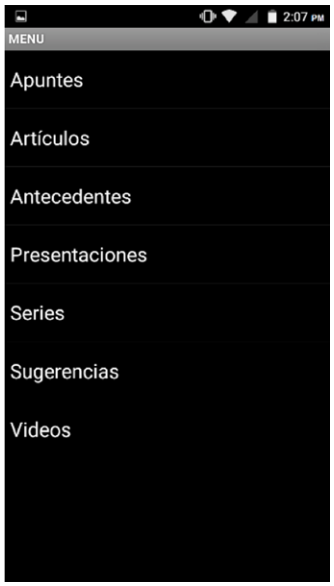


Figura 3. Menú de la App.

Los apuntes y artículos tratan sobre los diferentes temas y conceptos presentes en los programas de cada asignatura de Química, están en formato PDF y se pueden desplegar directamente en el dispositivo, pero también se pueden descargar con facilidad.

Figura 4. Menús de Apuntes y Artículos.

Los antecedentes, tratan sobre los conceptos que deberían de tener bien asimilados los alumnos, para cursar con éxito la asignatura de Química correspondiente; en otras palabras, los antecedentes, son los conocimientos mínimos necesarios que deben poseer los alumnos para facilitar la comprensión de los temas y conceptos propios

de cada asignatura de Química. Estos antecedentes se encuentran en formato PDF y se pueden descargar.

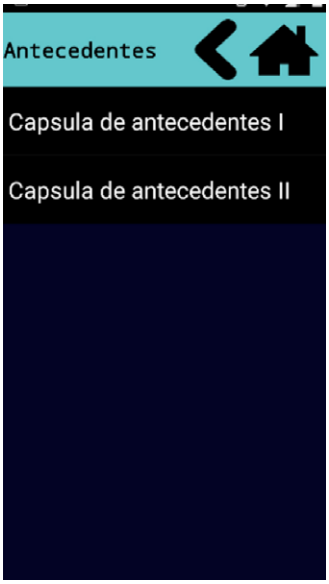


Figura 5. Menú de las cápsulas de antecedentes para las asignaturas de Química.

Las presentaciones contenidas en la App, tratan sobre los diversos temas de las asignaturas y se pretende que sirvan como apoyo en la sesiones de cada asignatura ya que incluyen imágenes, tablas y animaciones que facilitan la explicación de los temas reduciendo con ello el tiempo de exposición, lo que permite dejar más espacio en las sesiones para la resolución de ejercicios. Las presentaciones se pueden descargar en formato PDF o como una presentación de diapositivas de powerpoint. Se diseñaron particularmente para que sean usadas por los profesores como apoyo en sus clases; sin embargo, los alumnos también las pueden emplear como material de repaso o como apuntes.

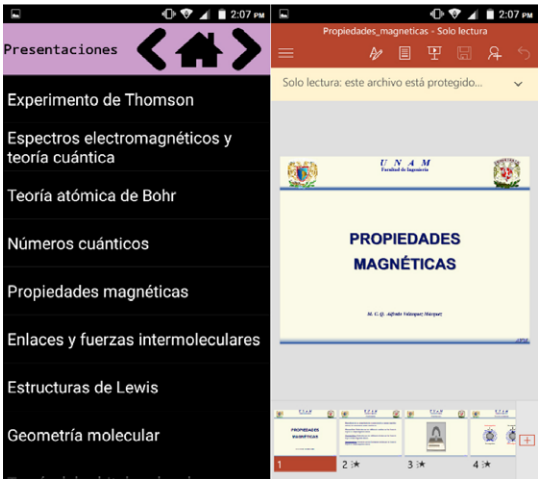


Figura 6. Menú de las presentaciones en powerpoint y forma en cómo se despliegan las presentaciones en el dispositivo.

Las series de ejercicios, son una compilación de ejercicios, correspondientes a los diferentes temas de las asignaturas de Química, incluyen las respuestas de cada ejercicio y se actualizan cada semestre y se pretende que los profesores las empleen como apoyo para solicitar tareas y como un indicativo del nivel de profundidad con el que deben abordar cada tema de las asignaturas, se encuentran en archivo PDF y se pueden descargar.

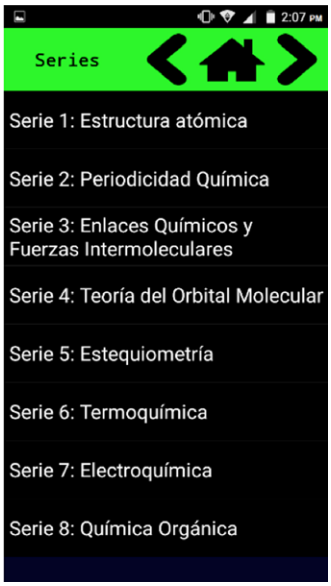


Figura 7. Menú de las series de ejercicios.

Las sugerencias son documentos elaborados para servir de apoyo a profesores de nuevo ingreso, ya que les permite conocer cuáles son los puntos más importantes a resaltar en cada tema y el nivel de profundidad con el que se deben abordar los mismos. En estos documentos se sugiere el uso de algunos recursos didácticos, como apoyo para el desarrollo de los temas, tales como: direcciones electrónicas, artículos, presentaciones en Power Point y series de ejercicios. Adicionalmente, el documento también contempla las prácticas de laboratorio, fomentando con esto la relación entre la teoría y la práctica. Se encuentran en archivos de formato PDF y se pueden descargar.

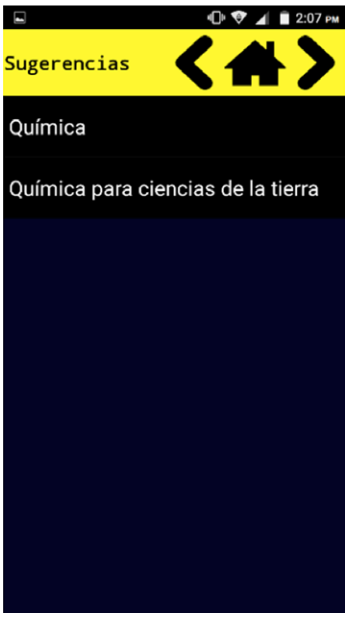


Figura 8. Menú de las series de ejercicios y de las sugerencias.

Recientemente se han elaborado 11 videos que tratan sobre la explicación de algunos conceptos propios de las asignaturas de química y sobre la resolución de ejercicios similares a los incluidos en los exámenes colegiados. Los videos se encuentran en un canal de YouTube y se diseñaron con el objetivo de que los alumnos puedan verlos antes o después de la explicación de sus profesores, para facilitar la comprensión de los temas.

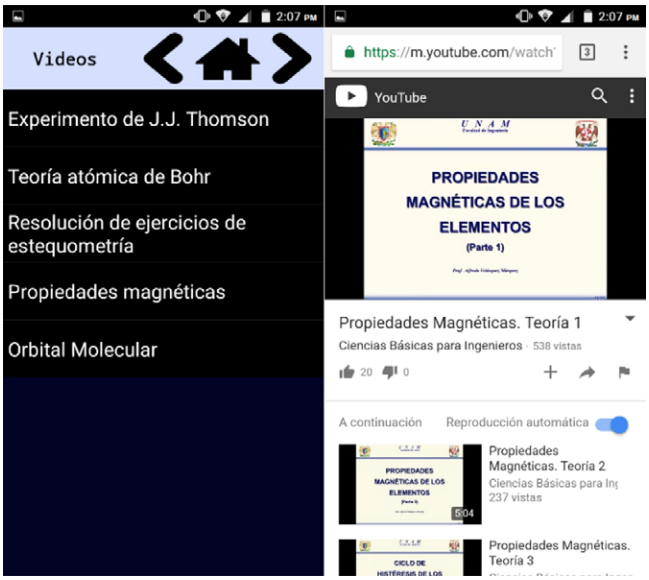


Figura 9. Menú de losvideos y su reproducción a través de YouTube.

La App fue diseñada en lenguaje HTML 5 para que se pudiera visualizar en todo tipo de dispositivos móviles y la última versión se concluyó en el mes de abril de 2018; sin embargo, conforme se vayan desarrollando diferentes materiales didácticos, se irá a actualizando la App; por ejemplo, se pretende incluir simuladores que permitan ejemplificar diferentes experimentos en los que se podrán modificar diversas variables, también se tiene pensado elaborar diferentes infografías concernientes a diferentes temas, conceptos o experimentos de Química.

Adicionalmente, como se puede observar en la figura 2, se tiene las ligas para contacto por Facebook, Twitter, YouTube e Instagram, para que los usuarios puedan expresar sus opiniones o sugerencias para mejorar la App.

Conclusiones

El uso de apps en educación tiene muchas ventajas, permite la comunicación en tiempo real entre estudiantes y docentes; permite una cómoda distribución de tareas, recursos a través de internet y complementos audiovisuales para la docencia. También provee de medios complementarios de contacto con estudiantes y profesores. Ayuda a la superación de las barreras de espacio y de tiempo tanto en docencia como en investigación.

Las apps educativas son un campo en expansión que combina educación, pedagogía y tecnología buscando hacer la vida más fácil a profesores y alumnos. La integración de las nuevas tecnologías de la información y la comunicación (TIC) implica construcción de aprendizajes colectivos y, por lo tanto, exige un curriculum y una planificación rigurosa. No podemos desarrollar habilidades y aprendizajes, si no hay contenidos planificados. Por lo tanto la inclusión de estas nuevas herramientas ha de orientarse también a fortalecer las competencias básicas de toda la vida y las nuevas competencias digitales que permiten sobre todo aprender a aprender y también a desaprender. Esto es válido para nuestros alumnos y alumnas, pero también para nosotros mismos como docentes.

Referencias

Monteagudo I Vidal, J. L. Estilos de Aprendizaje y Diseño de Materiales. Recuperado el 3 de diciembre de 2015 de http://www.upc.edu/euetib/xiicuieet/comunicaciones/din/comunicacions/70.pdf.

Suber, P. (2015) Acceso Abierto / Peter Suber; Remedios Melero, traductora.--[1ª ed.-- Toluca, Estado de México: Universidad Autónoma del Estado de México, 2015.]

UNESCO (2014) Enfoques estratégicos sobre las TIC en Educación en América Latina y el Caribe. Publicado en 2014 por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura 7, place de Fontenoy, 75352 París 07 SP, Francia y la Oficina Regional de Educación para América Latina y el Caribe.

UrsulSolanes, J.; Valdés y Alfaro I. (2012): Unidades Básicas de Conocimientos, Documento Interno de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Sistema Universidad Abierta y Educación a Distancia (SUAyED) 2014; Modelo Educativo; recuperado el 5 de diciembre 2015 en: http://www.cuaed.unam.mx/consejo/interiores/MODELO_SUAYED.pdf

CASTELLS, M. (2006). "La Sociedad Red". Indiana (USA): Madrid: Alianza.

Referencias online

Apple Weblog. Disponible en: http://appleweblog.com.

"Claves para el desarrollo de aplicaciones móviles educativas". Disponible en: http://cesei.wordpress.com/2011/12/05/claves-para-el-desarrollo-de-aplicaciones-movileseducativas/.

Curriculum bimodal. Disponible en: http://peremarques.blogspot.com.es/2011/09/que-es-el-curriculum-bimodal-i.html.

"Dispositivos móviles son percibidos como un gran catalizador para la educación". Disponible en: http://blogs.funiber.org/tic/2012/05/16/dispositivos-moviles-son-percibidoscomo-un-gran-catalizador-para-la-educacion-2/.

El Androide Libre. Disponible en: www.elandroidelibre.com.

"Enseñando a aprender: Aplicaciones móviles que educan". Disponible en: www.wayerless.com/201/04/ensenando-aaprender-aplicaciones-moviles-que-educan.

Presentaciones en powerpoint para laboratorio de química

Pérez León Antonia del Carmen*, Velásquez Márquez Alfredo

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, División de Ciencias Básicas. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: pela72@yahoo.com.mx

Recibido:
12/mayo/2018

Aceptado:
13/septiembre/2018

Palabras clave:
Química
Laboratorio
Presentaciones

Keywords:
Chemistry
Laboratory
Presentations

RESUMEN

Para optimizar el tiempo de cada sesión y para homogeneizar, en la medida de lo posible, los contenidos que imparte cada profesor de laboratorio de Química, se elaboraron unas presentaciones en Power Point, que incluyeran la parte teórica mínima necesaria y las instrucciones para realizar las prácticas de acuerdo con los manuales del laboratorio. En este trabajo, se describen las características y contenidos de las presentaciones elaboradas y el proceso de revisión al que fueron sometidas por parte de la Academia de Profesores de los Laboratorios de Química. Al final, se obtuvieron 18 presentaciones que están a disposición de profesores y alumnos, para que los primeros las puedan emplear como apoyo para sus clases y los segundos como material de repaso.

ABSTRACT

To optimize the time of each session and to homogenize, as far as possible, the contents taught by each chemistry lab teacher, power point presentations were prepared, including the minimum theoretical part needed and the instructions for carrying out the practices according to the laboratory manuals. In this work, is describe the characteristics and contents of the elaborated presentations and the revision process to which they were submitted by the Teachers Academy of the Chemistry Laboratories. In the end, 18 presentations were made available to teachers and students, so that the first ones can use them as support for their classes and the second as a review material.

Introducción

En la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (FI-UNAM) se tiene una población promedio de 12 500 alumnos de licenciatura, de los cuales aproximadamente el 40 % cursan los primeros cuatro semestres, en los que se imparten principalmente las asignaturas correspondientes a las Ciencias Básicas (Física, Química y Matemáticas), las cuales se encuentran a cargo de la División de Ciencias Básicas (DCB) de la propia Facultad; entre estas, se encuentran las tres asignaturas de Química correspondientes al plan de estudios 2016. En la FI-UNAM, 12 de las 13 carreras que se imparten, llevan un curso de Química, de tal forma que dichas asignaturas, se atienden entre 1000 a 1500 alumnos por semestre, de 25 a 35 grupos de teoría y de 40 a 60 grupos de laboratorio. En la DCB se cuenta con dos laboratorios de Química que dan servicio a los grupos antes mencionados, en sesiones de 2 horas con 25 a 30 alumnos por grupo, esto implica, que los profesores deben optimizar el tiempo que tienen frente a grupo. Para atender esta necesidad, se elaboraron unas presentaciones en Power Point que incluyeran la parte teórica mínima necesaria que deben conocer los estudiantes para realizar cada experimento; así como también, que incluyeran las instrucciones necesarias para realizar dichos experimentos de acuerdo con los manuales propios del laboratorio (DCB, FI-UNAM, 2018).

Desarrollo

La Química es de gran importancia en muchos campos del conocimiento y uno de ellos es la Ingeniería, todo ingeniero, debe tener una educación integral en el conocimiento delos principios básicos de las ciencias exactas, entre las que se encuentra la Química, a fin de que pueda comprender, lo mejor posible, los cambios que ocurren no sólo en la naturaleza, sino tambiénen los procesos industriales y en los eventos de la vida diaria; además, esos conocimientos leproporcionan las herramientas necesarias para que, dado el caso, pueda optimizar procesos,explicar fenómenos y crear o mejorar dispositivos que redunden en beneficios a la sociedad.Adicionalmente a lo anterior, resulta de singular importancia que el ingeniero conozca el lenguajetécnico básico de las ciencias exactas, para que pueda comprender la literatura especializada en losavances científicos y tecnológicos (Velásquez et al., 2017). Por lo anterior, en los planes de estudio vigentes, de las trece carreras que se ofrecen en la FI-UNAM, en doce de ellas, se tiene contemplada la asignatura de Química, orientadas a las diferentes carreras de Ingeniería, con contenidos diferentes en aproximadamente un 60 por ciento cada una y ubicados en semestres distintos, como se muestra en la **tabla 1** siguiente, donde solo se incluyen las asignaturas de Química correspondientes a los planes de estudio actuales (FI-UNAM 20018).

Tabla 1. Carreras que llevan Química en los planes de estudio actuales de la FI-UNAM.

Carrera	Semestre	Asignatura
Ingeniería Eléctrica y Electrónica. Ingeniería en Computación. Ingeniería en Telecomunicaciones Ingeniería Mecánica Ingeniería Mecatrónica Ingeniería en Sistemas Biomédicos	Primero	Química
Ingeniería Geofísica Ingeniería Geológica Ingeniería Petrolera	Primero	Química para Ciencias de la Tierra
Ingeniería Industrial	Segundo	Química
Ingeniería en Minas y Metalurgia	Segundo	Química para Ciencias de la Tierra
Ingeniería Civil	Cuarto	Sistemas Químicos en Ingeniería

En las asignaturas de Química y Química para Ciencias de la Tierra, se imparten 4 horas de teoría y 2 de laboratorio a la semana, mientras que, en la asignatura de Sistemas Químicos en Ingeniería, se imparten 2 horas de teoría y 2 de laboratorio a la semana. Los alumnos que cursan las asignaturas de Química tienen su sesión de laboratorio generalmente con profesores diferentes a los que les imparten la teoría, motivo por el cual, llegan a la sesión de laboratorio con diferentes grados de avance en cuanto al desarrollo de los programas de cada asignatura; ello provoca, que algunos alumnos comprendan mejor que otros los conceptos que se ven en cada práctica. Para subsanar esa situación, los profesores de laboratorio tienen que impartir en cada sesión, una pequeña parte de teoría, con el fin de homogeneizar los conocimientos de los alumnos y que todos puedan comprender los conceptos que se incluyen en cada práctica; sin embargo, eso disminuye el tiempo dedicado a la parte experimental como tal; por lo cual, es necesario que se optimicen los

tiempos dedicados a la exposición de la parte teórica, a la explicación de cómo realizar la parte experimental, a la realización de la parte experimental, a la limpieza del material y al análisis de los resultados.

En general, los profesores hacen uso de diferentes recursos para optimizar el tiempo en los Laboratorios de Química, y algunos de ellos emplean las presentaciones en Power Point que se encontraban en la página del Departamento de Química de la DCB, esas presentaciones fueron elaboradas a lo largo de diferentes semestres y puestas a disposición de los profesores y estudiantes, desde hace ya varios años; sin embargo, requerían de una actualización y mejora, además de la revisión por parte de los miembros de la Academia de Química de la DCB.

Por todo lo anteriormente descrito, se decidió por parte de la Jefatura de Academias de los Laboratorios, realizar un curso-taller en el que los profesores asistentes conocerían, comentarían y harían propuestas de mejora de las presentaciones en Power Point para las prácticas de los Laboratorios de Química. En dicho curso se dieron a conocer las presentaciones corregidas y actualizadas, además de nuevas presentaciones que no se tenían para algunas prácticas,todas éstas de acuerdo a las nuevas versiones de los manuales de prácticas para las asignaturas de Química de los nuevos planes y programas de estudio.

El resultado del curso-taller, fue satisfactorio, ya que todos los profesores asistentes, participaron de forma entusiasta y colaborativa en los comentarios y propuestas de mejora para cada presentación. Sus colaboraciones contribuyeron de forma significativa para la mejora de las presentaciones, dando como resultado un total de 18 presentaciones revisadas, corregidas y mejoradas, que se han puesto a disposición de profesores y alumnos a través de la página del Departamento de Química, cuya dirección electrónica es la siguiente:

http://dcb.fi-c.unam.mx/CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/

Todas las presentaciones incluyen:

- Nombre de la práctica.
- Objetivos.
- Antecedentes teóricos y conceptos propios de la práctica.
- Material y/o equipo.
- Reactivos.
- Metodología para desarrollar la parte experimental.

Algunas presentaciones incluyen adicionalmente:

- Fotografías o esquemas.
- Enlaces a videos de Youtube.
- Animaciones.
- Cálculos.
- Apéndice.

En cuanto a los antecedentes teóricos y los conceptos propios de la práctica, se puede comentar que fue un punto que suscitó varios comentarios durante el curso, ya que algunos profesores opinaban que las presentaciones tenían demasiada información, y otros comentaban lo contrario; sin embargo, se llegó al acuerdo de dejar la información suficiente para que el profesor eligiera libremente cuáles diapositivas podría emplear y hasta qué punto podría abordarlas.

Se procuró incluir en todas las presentaciones esquemas y/o fotos de los dispositivos experimentales (como los mostrados en las figura 1, para mayor claridad a la hora de explicar los procedimientos para llevar a cabo la práctica.

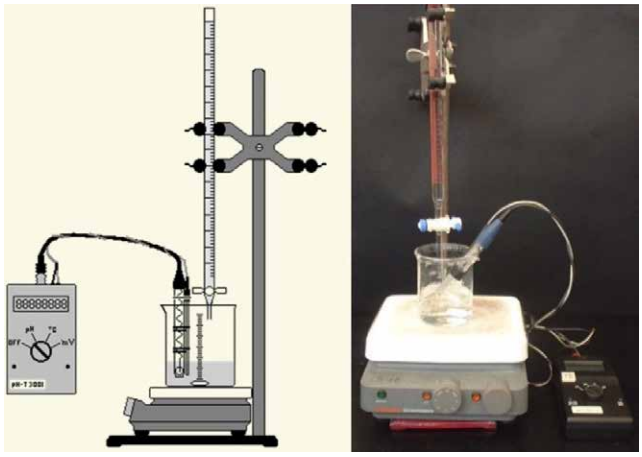


Figura 1. Esquema y foto del dispositivo experimental para la titulación de un ácido.

También se incluyeron, tablas de datos como la mostrada en la figura 2, para las presentaciones de aquellas prácticas que así lo requerían, con objeto de explicar su llenado y posterior uso.

Concentración [M] / Conductividad [µS·cm]	Disolución 1 100 [ml]	Disolución 2 50 [ml]	Disolución 3 25 [ml]	Disolución Madre
CH_3COONa				
$NaHCO_3$				
KNO_3				
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$				
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$				
$C_{12}H_{22}O_{11}$				

Figura 2. Tabla para la práctica de conductividad eléctrica en disoluciones acuosas.

En algunas presentaciones, se incluyeron ejemplos de los cálculos necesarios para determinar ciertos parámetros, a partir de los datos obtenidos experimentalmente, como los mostrados en la figura 3.

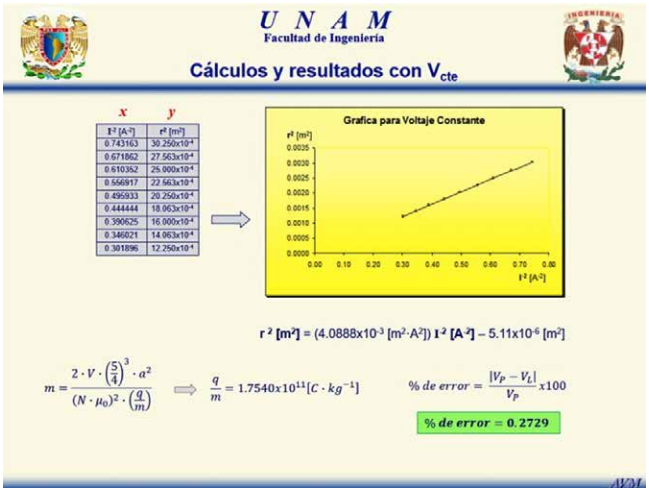


Figura 3. Cálculos y gráfica para el experimento de Thomson con voltaje constante.

Durante la revisión delas presentaciones,algunos profesores comentaron que sería conveniente tener en video el desarrollo experimental de cada práctica, con el equipo y material que se emplea particularmente en el Laboratorio de Química de la DCB, para que los alumnos pudieran ver antes de cada sesión el video correspondiente a la práctica que van a realizar, argumentando que eso facilitaría la explicación de cada sesión. Por ello, actualmente algunos profesores están trabajando en la elaboración de algunos videos.

Después de haber realizado todas las correcciones y modificaciones sugeridas por los profesores que participaron en la revisión de las presentaciones, éstas se entregaron a la Jefa de la Academia del Laboratorio de Química, la cual procedió a ponerlas a disposición de profesores y alumnos a través de la página web del Departamento de Química.

Cabe mencionar que todos los profesores que participaron en la revisión de las presentaciones fueron incluidos como revisores en la diapositiva final de cada práctica como se muestra en la figura 4.

Figura 4. Diapositiva con los profesores que participaron en la revisión de las presentaciones.

Las 18 presentaciones elaboradas, son para las prácticasque constituyen los tres manuales de prácticas del laboratorio de Química, las cuales son las siguientes:

- Equipo de laboratorio y medidas de seguridad.
- Experimento de J. J. Thomson.
- Determinación de la densidad de disoluciones y sólidos.
- Ciclo del sulfato de cobre pentahidratado.
- Ley de la conservación de la materia.
- Cálculo del rendimiento porcentual de una reacción química.
- Preparación y conductividad de disoluciones.
- Termoquímica. Entalpía de disolución.
- Equilibrio químico.
- Electrólisis de disoluciones acuosas y constante de Avogadro.

- Construcción de una pila.
- Extracción y síntesis orgánica.
- Fuerzas intermoleculares.
- Titulación ácido-base.
- Cinética química.
- Pasivación y corrosión de metales y aleaciones de metales.
- Fraguado, caracterización física y química del cemento. Parte I.
- Fraguado, caracterización física y química del cemento. Parte II.

Cabe mencionar que las prácticas de laboratorio se adecuaron a los temas de los nuevos planes y programas de estudios de cada asignatura de Química, quedando cada manual de prácticas, con las prácticas correspondientes, como se muestra en las tablas siguientes:

Tabla 2. Prácticas para la asignatura Química.

Temas de la asignatura de Química	Práctica
	• Equipo de laboratorio y medidas de seguridad.
1. Estructura atómica.	• Experimento de J.J. Thomson.
2. Periodicidad química.	• Determinación de la densidad de una disolución.
3. Enlaces químicos y fuerzas intermoleculares.	• Preparación y conductividad de disoluciones.
4. Teoría del orbital molecular y cristaloquímica.	• Cristales: Ciclo del Sulfato de Cobre.
5. Estequiometria.	• Ley de la conservación de la materia. • Rendimiento porcentual de una reacción química.
6. Termoquímica y equilibrio químico.	• Termoquímica, entalpía de disolución. • Equilibrio Químico.
7. Electroquímica.	• Electroquímica. Electrolisis de disoluciones acuosas y número de Avogadro. • Construcción de una pila galvánica.

Tabla 3. Prácticas para la asignatura Química de Ciencias de la Tierra.

Tema de la asignatura de Química de Ciencias de la Tierra	Práctica
	• Equipo de laboratorio y medidas de seguridad.
2. Estructura atómica.	• Experimento de J.J. Thomson.
3. Periodicidad química.	• Determinación de la densidad de una disolución.
4. Enlaces químicos y fuerzas intermoleculares.	• Preparación y conductividad de disoluciones.
6. Teoría del orbital molecular y cristaloquímica.	• Cristales: Ciclo del Sulfato de Cobre.
7. Estequiometria.	• Ley de la conservación de la materia. • Rendimiento porcentual de una reacción química.
6. Termoquímica y equilibrio químico.	• Termoquímica, entalpía de disolución. • Equilibrio Químico.
7. Electroquímica.	• Electroquímica. Electrólisis de disoluciones acuosas y número de Avogadro.
8. Química orgánica.	• Extracción y síntesis orgánica.
9. Tópicos selectos de química en las ingenierías de ciencias de la tierra.	

Tabla 4. Prácticas para la asignatura Sistemas Químicos en Ingeniería.

Tema de la asignatura de Sistema Químicos en Ingeniería	Práctica
	• Equipo de laboratorio y medidas de seguridad.
3. Importancia de la química en la ingeniería civil.	• Fraguado, caracterización física y química del cemento. Parte I. • Fraguado, caracterización física y química del cemento. Parte II.
4. Enlaces químicos y fuerzas intermoleculares.	• Fuerzas intermoleculares.
5. Estequiometria y unidades de concentración.	• Ley de la conservación de la materia. • Preparación y conductividad de disoluciones. • Rendimiento porcentual de una reacción química. • Titulación acido-base.
8. Termoquímica y equilibrio químico.	
9. Cinética química.	• Cinética Química.
6. Procesos de Oxidación-Reducción.	• Electroquímica. Electrolisis de disoluciones acuosas y número de Avogadro • Pasivación y corrosión de metales y aleaciones de metales.
7. Química orgánica.	

Actualmente, varios profesores hacen uso de las presentaciones de forma total o parcial, para complementar su exposición y optimizar el tiempo de cada sesión de prácticas.

Esta experiencia de elaboración de presentaciones para las prácticas de Laboratorio de Química, con la revisión de los profesores que imparten el laboratorio y el aval de la Academia de los Laboratorios, ha permeado a los laboratorios de otras asignaturas de la DCB, como el Laboratorio de Física, el Laboratorio de Termodinámica y el Laboratorio de Electricidad y Magnetismo, que están en el proceso de elaboración de presentaciones para sus prácticas correspondientes.

Finalmente, cabe mencionar que todos los Laboratorios de la DCB de la FI-UNAM, están certificados como proceso de realización del "Servicio de impartición de prácticas en los laboratorios de docencia de la Facultad de Ingeniería", de acuerdo con la norma ISO 9001:2015 (figura 5).

Certificación Mexicana, S.C.

Otorga el presente

CERTIFICADO DE CONFORMIDAD

a:

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ingeniería

Circuito exterior s/n, Colonia Copilco el Alto, Ciudad Universitaria, delegación Coyoacán, México, C.P. 04510 Ciudad de México.

Por haber implementado y mantener un Sistema de Gestión de la Calidad de conformidad con:

NMX-CC-9001-IMNC-2015

ISO 9001: 2015

Sistemas de Gestión de la Calidad – Requisitos

Alcance de la Certificación:

Servicios de impartición de prácticas desde su calendarización hasta la evaluación del servicio para todas las asignaturas curriculares de licenciatura atendidas en los laboratorios de docencia de la Facultad de Ingeniería, que incluyen:

Laboratorio de Electricidad y Magnetismo (DCB, Edificio G)
Laboratorio de Termodinámica (DCB, Edificio G)
Laboratorio de Mecánica (DCB, Edificio G)
Laboratorio de Física (DCB, Edificio H)
Laboratorio de Química (DCB, Edificio H)
Laboratorios de Computación Salas A y B (DIE, Edificio O)
Laboratorio de Automatización Industrial (DIMEI, Edificio O)
Laboratorio de Hidráulica (DICyG, Edificio D)

El presente Certificado es válido en el período de:
19 de octubre de 2017 al 18 de octubre de 2020
Fecha de emisión: 19 de octubre de 2017

Ing. Roberto Vargas Soto
Director General

IAF
ema
IAF: 34 y 37
ACREDITADO 18/10

Figura 5. Certificado de conformidad por implementar y mantener el sistema de Gestión de la Calidad en los laboratorios de la DCB.

Por ese motivo, entre otras cosas, se mantiene una revisión constante de las prácticas que conforman los manuales de prácticas, del equipo y del material de Laboratorio, lo que implica que eventualmente se realizan adecuaciones a las prácticas, mismas que se tienen que realizar a las presentaciones cuando ello lo amerite; es decir, se mantiene también una constante actualización de las presentacionesde las prácticas de laboratorio.

Conclusiones

De este trabajo podemos concluir lo siguiente:

- Se elaboraron 18 presentaciones en Power Point que permitirán optimizar el tiempo de impartición de

cada práctica de laboratorio de Química en la DCB de la FI-UNAM.

- Las presentaciones fueron revisadas por los propios profesores que imparten los laboratorios y fueron mejoradas y actualizadas con sus contribuciones.

- Las presentaciones fueron avaladas por la Jefa de Academia de los Laboratorios de la DCB.

- Las presentaciones se pusieron a disposición de profesores y alumnos para su uso, por medio de la página web del Departamento de Química de la DCB.

- Actualmente las presentaciones son empleadas de forma total o parcial por los profesores que imparten el Laboratorio de Química y se han tenido buenos comentarios por parte de los mismos.

- Se mantiene una actualización constante de las presentaciones, conforme a las modificaciones que se hacen de los manuales de prácticas.

Referencias

DCB, FI-UNAM, 2018. Página del Departamento de Química de la División de Ciencias Básicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Recuperado el 17 de abril de 2018. http://dcb.fi-c.unam.mx/CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/lab_quimica/lab_quimica.htm

FI-UNAM, 2018. Programas académicos de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Recuperado el 16 de abril de 2018. http://www.ingenieria.unam.mx/programas_academicos/licenciatura.php#

Velásquez et al., 2017. La química en la Ingeniería. Recuperado el 16 de abril de 2018. http://dcb.fi-c.unam.mx/CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/articulos/0a_quim_ing(Varios).pdf

Videos educativos para favorecer el aprendizaje de la química en estudiantes de carreras de ingeniería

Velásquez Márquez Alfredo*, Román García Ayesha Sagrario

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, División de Ciencias Básicas. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México. C. P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: velasquez777@yahoo.com.mx

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
13/septiembre/2018

Palabras clave:
Química
Ingeniería
Videos

Keywords:
Chemistry
Engineering
Videos

RESUMEN

Actualmente el aprendizaje de los alumnos se ve favorecido por el uso de medios audiovisuales en redes sociales, uno de los recursos más empleados por los estudiantes son los videos; sin embargo, muchos de los que se encuentran en internet no tratan los temas de la Química General Universitaria con la claridad y el nivel adecuado para estudiantes de diferentes carreras de Ingeniería. Enel presente trabajo se describe el proceso de elaboración y las características de los videos diseñados para asignaturas de Química, los cuales fueron elaborados mediante el uso de software libre como el grabador de pantalla en línea *Apowersoft* y el editor de audio *Audacity*, además del editor de videos *MovieMaker* de la suite de Microsoft, y una vez terminados fueron subidos a un canal de*Youtube* para ponerlos a disposición de profesores y alumnos.

ABSTRACT

Currently, student learning is favored by the use of audiovisual media in social networks, one of the resources most used by students are videos; However, many of those found on the Internet do not deal with the topics of General University Chemistry with the clarity and level suitable for students of different engineering careers. In the present work,is described the elaboration process and the characteristics of the videos designed for Chemistry subjects, which were elaborated through the use of free software as the *Apowersoft* online screen recorder and the audio editor *Audacity*, besides the editor of videos *MovieMaker* of the Microsoft suite, and once finished they were uploaded to a*Youtube* channel to make them available to teachers and students.

Introducción

En la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México (FI-UNAM),se ofertan las trece carreras siguientes

- Ingeniería Eléctrica y Electrónica.
- Ingeniería en Computación.
- Ingeniería en Telecomunicaciones.
- Ingeniería Mecánica.
- Ingeniería Mecatrónica.
- Ingeniería en Sistemas Biomédicos.
- Ingeniería Geofísica.
- Ingeniería Geológica.
- Ingeniería Petrolera.
- Ingeniería Industrial.
- Ingeniería en Minas y Metalurgia.
- Ingeniería Civil.
- Ingeniería Geomática.

En todas las carreras, a excepción de Ingeniería Geomática, se incluye un curso de Química*ad hoc* a sus necesidades, de allí que se tengan tres cursos de Química con contenidos en común, pero con diferencias notables. Los cursos que se imparten, las horas/semana y las horas totales de cada uno, se describen en la tabla 1.

Tabla 1. Cursos de Química con horas/semana y horas totales.

Curso	Horas/ semana	Horas totales
Química	4	64
Química de Ciencias de la Tierra	4	64
Sistemas Químicos en Ingeniería	2	32

Estos cursos se deben impartir en un total de 16 semanas; sin embargo, éstostienen contenidos muy abundantes, lo que implica que el profesor debe implementar las estrategias que considere necesarias, para abarcar todos los contenidos de forma adecuada en los tiemposasignadosy con la profundidad necesaria para cada Ingeniería.

Considerando lo anterior, en el Departamento de Química de la División de Ciencias Básicas (DCB) de la FI-UNAM, se han elaborado diferentes materiales didácticos como:

- Formularios
- Series de ejercicios
- Cuadernos de ejercicios
- Artículos sobre diferentes temas propios de las asignaturas.
- Presentaciones en Power Point.
- Clases virtuales.
- Sugerencias para la impartición de las asignaturas.

Todos esos materiales se tienen a disposición de profesores y alumnos, a través de la página web del Departamento de Química, cuya dirección electrónica es :

http://dcb.fi-c.unam.mx/CoordinacionesAcademicas/FisicaQuimica/Quimica/

Allí, los profesores y alumnos pueden consultar directamente el material, imprimirlo o descargarlo. Adicionalmente a lo anterior, en los últimos tres semestres se ha trabajado en la elaboración de videos educativos, en los que se explique en un máximo de 7 minutos, algún concepto propio de las asignaturas de química o la forma de resolver problemas de los diferentes temas.

Los videos,tienen una serie de características que los distinguen del resto de los medios que conforman el ecosistema audiovisual, entre estas características, destacan las siguientes (Cebrián, 1987):

- Dan permanencia a los mensajes y permite su intercambio y conservación.
- Permite la reproducción instantánea de lo grabado.
- Tienen un soporte reutilizable un número determinado de veces.
- Permiten la ordenación de los distintos planos y secuencias en un proceso de edición.
- Funcionan como soporte de soportes, pues admite el trasvase de producciones realizadas por otros procedimientos.
- Presentan baja definición de imagen.
- Genera procesos de microcomunicación originales

Particularmente, el vídeo como recurso didáctico presenta una serie de características adicionales, tales como su bajo coste o facilidad de manejo, que le permiten estar presente en distintos momentos del proceso educativo: como Medio de Observación, como Medio de Expresión, como Medio de Autoaprendizaje y como Medio de Ayuda a la Enseñanza (Bravo, 2000).

Los videos educativos se pueden clasificar en cuatro tipos (Cebrián, 1987):

- **Curriculares**, es decir, los que se adaptan expresamente a la programación de la asignatura.

- **De divulgación cultural**, cuyo objetivo es presentar a una audiencia dispersa aspectos relacionados con determinadas formas culturales

- **De carácter científico-técnico**, donde se exponen contenidos relacionados con el avance de la ciencia y la tecnología o se explica el comportamiento de fenómenos de carácter físico, químico o biológico.

- **Videos para la educación**, que son aquellos que, obedeciendo a una determinada intencionalidad didáctica, son utilizados como recursos didácticos y que no han sido específicamente realizados con la idea de enseñar.

Los videos educativos, también se pueden clasificar en función de los objetivos didácticos que pueden alcanzarse con su empleo (Schmidt, 1987). En este caso, los videos pueden ser:

- **Instructivos**, cuya misión es instruir o lograr que los alumnos dominen un determinado contenido.

- **Cognoscitivos**, si pretenden dar a conocer diferentes aspectos relacionados con el tema que están estudiando.

- **Motivadores**, para disponer positivamente al alumno hacia el desarrollo de una determinada tarea.

- **Modelizadores**, que presentan modelos a imitar o a seguir.

- **Lúdicos o expresivos**, destinados a que los alumnos puedan aprender y comprender el lenguaje de los medios audiovisuales.

- Inclusive, los videos educativos se pueden clasificar de acuerdo a su potencialidad expresiva (Bravo, 1996), en:

- **Videos debaja potencialidad**, cuando son una sucesión de imágenes de bajo nivel de estructuración que sirven de apoyo o acompañamiento a la tarea del profesor y no constituyen por sí solos un programa con sentido completo.

- **Videos de media potencialidad**, donde la sucesión de imágenes y sonidos transmite un mensaje completo, pero carece de elementos sintácticos que ayuden a la comprensión de los conceptos y a la retención de la información que el vídeo suministra.

- **Videos de alta potencialidad**, son videos elaborados en forma de videolección, donde se plantean unos objetivos de aprendizaje que deben ser logrados una vez que ha concluido el visionado.

Tomando en cuenta las definiciones anteriores, se decidió elaborar una serie de videos que fueran ***videos para la educación, instructivos y de alta potencialidad***. Para ello, se procedió como se describe a continuación:

Desarrollo

Debido a que, como ya se mencionó, se cuenta con poco tiempo para impartir los contenidos de las asignaturas de Química, se decidió elaborar una serie de videos en los que se explicaran algunos conceptos teóricos muy específicos de las diferentes asignaturas de Química y otros en los que se explicará la forma de resolver algunos ejercicios relacionados con los conceptos anteriores, que presentan un nivel parecido al de las series de ejercicios y al de los exámenes finales colegiados. Lo anterior, con el fin de que los alumnos puedan revisar dichos videos antes o después de las correspondientes sesiones, a manera de antecedente o como repaso de la teoría y de la resolución de ejercicios.

Los temas tratados en los primeros videos, corresponden principalmente a conceptos incluidos en las tres asignaturas de Química, en los que se procuró emplear un lenguaje adecuado para la enseñanza de esta ciencia a alumnos de carreras de Ingeniería.

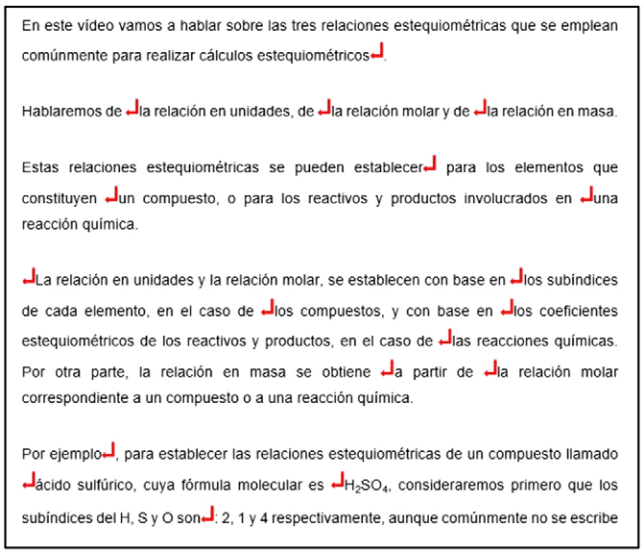
La elaboración de los videos se basó principalmente en el uso de las diapositivas en Power Point (antes mencionadas), que se encuentran en la página web del Departamento de Química de la DCB, esto debido a que ya fueron revisadas por varios profesores del colegio de Química y a que son empleadas comúnmente como apoyo para exponer los conceptos teóricos.

Para crear los videos, lo primero que se hizo fue elegir el tema que se deseaba explicar, partiendo de la premisa de que debería ser uno que presentara dificultad para su comprensión por parte de los alumnos y que estuviera en al menos dos de los tres programas de Química.

Posteriormente, se empezó a elaborar un guion para explicar el tema tomando como base las diapositivas en Power Point. En este punto, se vio la necesidad de modificar algunas de éstas para adecuarlas al guion, con objeto de que la explicación fuese más corta y concisa, ya que un objetivo primordial, como se mencionó anteriormente, era que los videos tuvieran una duración máxima de 7 minutos, lo que correspondía aproximadamente a tres cuartillas del guion.

Una vez teniendo el guion y las diapositivas, se insertaron indicadores en éste para señalar en qué punto se

presentaría cada transición de diapositiva o animación, ya que cabe mencionar que, en la medida de lo posible, se incluyeron animaciones en las diapositivas para favorecer la explicación. Una muestra del guion con los indicadores se muestra en la figura 1.


En este vídeo vamos a hablar sobre las tres relaciones estequiométricas que se emplean comúnmente para realizar cálculos estequiométricos.

Hablaremos de la relación en unidades, de la relación molar y de la relación en masa.

Estas relaciones estequiométricas se pueden establecer para los elementos que constituyen un compuesto, o para los reactivos y productos involucrados en una reacción química.

La relación en unidades y la relación molar, se establecen con base en los subíndices de cada elemento, en el caso de los compuestos, y con base en los coeficientes estequiométricos de los reactivos y productos, en el caso de las reacciones químicas. Por otra parte, la relación en masa se obtiene a partir de la relación molar correspondiente a un compuesto o a una reacción química.

Por ejemplo, para establecer las relaciones estequiométricas de un compuesto llamado ácido sulfúrico, cuya fórmula molecular es H_2SO_4, consideraremos primero que los subíndices del H, S y O son: 2, 1 y 4 respectivamente, aunque comúnmente no se escribe

Figura 1. Guion con indicadores de transición.

Posteriormente, se imprimió el guion con los indicadores de transición y se procedió a capturar la primera versión del video; para ello, se empleó el grabador de pantalla online de ***Apowersoft***, el cual es de uso gratuito y no requiere cargar el programa en la computadora, sino que se emplea directamente desde la página web, cuya dirección electrónica es la siguiente:

https://www.apowersoft.es/grabador-de-pantalla-gratis

Dicho programa es muy sencillo de usar y permite grabar un vídeo en diferentes formatos; básicamente lo que hace es grabar todo lo que aparece en pantalla y captura el sonido del sistema o del medio. En este caso el formato que se eligió fue MP4, ya que se obtiene un archivo pequeño cuyo video tiene buena resolución. Considerando lo anterior, se procedió a capturar el video, proyectando en la pantalla de la computadora las diapositivas en Power Point, al mismo tiempo que se iba leyendo el guion y realizando las transiciones con ayuda de los indicadores.

Después de haber capturado el video, se procedió a su edición empleando el programa ***MovieMaker*** de la suite de Microsoft Office, Con este programa se eliminaron aquellos segmentos en los que se cometieron errores y se guardó el video en formato para pantalla de alta definición.

Posteriormente, con el video se obtuvo un archivo de audio empleando un programa en línea convertidor de audio de uso gratuito, que se puede emplear directamente desde la dirección siguiente:

https://online-audio-converter.com/es/

Con dicho programa se puede extraer el audio de un video para obtener un archivo en formato MP3, el cual es necesario para poder editar el audio con el programa ***Audacity***, el cual se puede descargar gratuitamente desde la dirección electrónica siguiente:

https://www.audacityteam.org/download/

Al editar el audio con *Audacity*, se pudo eliminar el ruido y aumentar el volumen, de aquí se obtuvo un audio mejorado, el cual se emplea en el paso final de la creación del video.

Finalmente, se abrió el archivo del video obtenido para pantallas de alta definición con MovieMaker se le quitó el sonido que tenía para sustituirlo por el audio mejorado con *Audacity* y se guardó nuevamente en el formato para pantallas de alta definición. Con lo anterior, se logró obtener un video de buena calidad ya que su sonido y resolución son adecuados para lo que se pretende, que es exponer un concepto concreto en menos de 7 minutos.

Cabe mencionar, que los videos editados por primera vez con *MovieMaker*, fueron revisados cuidadosamente en contenido y forma, para que no presentaran errores o para realizarles alguna mejora antes de proceder con la extracción y edición del audio. Si hubo algunos videos en los que se tuvo que realizar modificaciones mayores en el guion o algunas de las diapositivas, para lograr un video que permitiera exponer un concepto de forma concreta y adecuada.

Con el procedimiento descrito, se han obtenido hasta el momento 11 videos que presentan los temas que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Nombre de los videos y descripción.

Nombre del video:	Descripción:
Modelo Atómico de Bohr. Teoría	Se describe el modelo atómico de Bohr con base en tres postulados.
Propiedades Magnéticas. Teoría 1	Se describe cómo se clasifican los elementos de acuerdo a sus propiedades magnéticas.
Propiedades Magnéticas. Teoría 2	Se describe el comportamiento de las sustancias paramagnéticas y ferromagnéticas.

Tabla 2. Nombre de los videos y descripción. (Continuación)

Propiedades Magnéticas. Teoría 3	Se describe el ciclo de histéresis de los materiales ferromagnéticos.
Experimento de Thomson. Ejercicio 1	Se describe la resolución de un ejercicio relacionado con el experimento de J. J. Thomson.
Orbital Molecular. Teoría 1	Se describe la teoría del orbital molecular empleando diagramas de energía para orbitales.
Orbital Molecular. Teoría 2	Se describe la forma de llenado de los orbitales moleculares que permite determinar el carácter magnético y la estabilidad de las moléculas diatómicas.
Estequiometría. Teoría 1: Conceptos básicos	Se describen tres de los conceptos básicos de la estequiometría: Mol, Masa molar y Densidad. Además, se describe cómo se obtienen los factores de conversión relacionados a dichos conceptos y su uso en cálculos estequiométricos.
Estequiometría. Teoría 2: Relaciones estequiométricas	Se describe como se obtienen las relaciones estequiométricas para compuesto o reacciones químicas.
Estequiometría. Teoría 3: Reactivo limitante y rendimientos de una reacción química	Se describe cómo identificar al reactivo limitante en una reacción química y los diferentes tipos de rendimientos que se pueden tener en una reacción química.
Estequiometría. Teoría 4: Cantidades de reactivos y productos	Se describen las diferentes cantidades de reactivos y productos, involucradas en una reacción química.

Estos videos fueron proporcionados al Jefe de las Academias de Física y Química de la DCB de la FI-UNAM para someterlos a su aprobación y ponerlos a disposición de profesores y alumnos como parte del material didáctico del Departamento de Química; sin embargo, en tanto que se tiene la evaluación por parte de la academia, estos videos se han subido a un canal de***Youtube*** denominado **Ciencias Básicas para Ingenieros**, cuyo logo y dirección electrónica son los siguientes:

https://www.youtube.com/channel/UC8PA7L6pDwS_bVEA4-8KLnA/videos

Figura 2. Logo y dirección electronica del canal de Youtube Ciencias Básicas para Ingenieros.

Dicho canal se creó en agosto de 2017 para poner a disposición de profesores y alumnos los videos, y de esta forma ir recogiendo algunos comentarios. Hasta el momento el canal tiene 171 suscriptores y algunos videos han sido reproducidos más de dos mil veces, no se han tenido comentarios negativos y han sido reproducidos los videos por personas de diferentes países, entre los países con más reproducciones están los siguientes:

México (981)

Perú (353)

Argentina (360)

Colombia (333)

Actualmente, se está trabajando en videos relacionados con la resolución de ejercicios de los temas siguientes:

- Teoría atómica de Bohr
- Teoría del orbital molecular
- Estequiometría

También se desarrollan videos relacionados a los temas siguientes:

- Experimento de R. A. Millikan
- Enlaces Químicos

Adicionalmente, se está trabajando con otros profesores para elaborar videos relacionados con las prácticas del laboratorio de Química y de Fundamentos de Física. Estos videos serán un poco diferentes a los ya realizados para las clases de teoría, debido a que constarán de tres partes: una explicación teórica de los conceptos involucrados en la práctica, la explicación de cómo realizar el procedimiento experimental y la explicación de los cálculos involucrados en la práctica. Por lo anterior, se considera que dichos videos tendrán una duración aproximada de 15 o 20 minutos.

Conclusiones

De este trabajo podemos concluir lo siguiente:

- Una de las labores más importantes que desempeñan los profesores es la elaboración de material didáctico, sin embargo, para este tipo de videos es necesario contar con la capacitación adecuada para el manejo del software, pues un video mal elaborado, puede

proporcionar información no adecuada o que dificulte el entendimiento de los temas.

- Actualmente ya existen videos que tratan algunos de los temas que se imparten en la asignatura de Química, sin embargo, los que se describen en el presente trabajo son *ad hoc* para los alumnos de la FI-UNAM que cursan la asignatura, pues están desarrollados con el lenguaje apropiado y con la profundidad que se pide en el plan de estudios.

- La utilización de recursos como videos en redes sociales, ayuda al alumno a comprender mejor los temas de la asignatura de Química, pues facilita el repaso de lo vistos en clase y la resolución de ejercicios.

- La disponibilidad del material didáctico que se elaboró es parte fundamental, pues posibilita al alumno el repaso de algún tema a cualquier hora del día y en cualquier lugar.

Referencias

CEBRIÁN H. M., 1987. El video Educativo. Actas del II Congreso de Tecnología Educativa. Sociedad Española de Pedagogía.

Bravo R. J. L., 1996. ¿Qué es el vídeo educativo?.*Revista Comunicar* Vol. IV, No. 6, 1º semestre, 1 marzo 1996. Andalucía, España.

Bravo R. J. L., 2000. El Video Educativo. Madrid: ICE Universidad Politécnica.

SCHMIDT, M. (1987) Cine y vídeo educativo. Madrid: MEC.

Portafolio en la unidad de aprendizaje de química general de la carrera ingeniería metalúrgica y materiales de ESIQIE-IPN

Morales Sánchez Leticia Andrea[1*], Morales Sánchez Virginia[2], Kaziev Garry Z. [3]

[1] Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, Departamento de Formación Básica. UALM Edificio 6 cubículo 6311, Col. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

[2] Instituto Politécnico Nacional UPIICSA, Departamento de Estudios Profesionales Genéricos, Té 950, Col. Granjas México, Iztacalco, Ciudad de México. C.P. 08400. México.

[3] Universidad Pedagógica Estatal de Moscú

* Autor para correspondencia: lamoraless@outlook.com

Recibido:
01/junio/2018

Aceptado:
13/septiembre/2018

Palabras clave:
Educación, evaluación del aprendizaje.

Keywords:
Education, evaluation of learning.

RESUMEN

El objetivo del trabajo es, determinar el compromiso de los alumnos en la elaboración del portafolio en la unidad de aprendizaje de Química General de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la ESIQIE – IPN. Se hizo un estudio descriptivo, con diseño transversal, prospectivo y univariado. El cuestionario evalúa: la elaboración del portafolio, la adquisición de conocimiento, información e interacción con el mundo físico, los procesos propios del análisis y la indagación científica, entre otras. La muestra fue de 40 alumnos y es no probabilística. Los datos se procesaron en el programa IBM SPSS Statistics versión 23. El análisis estadístico se realizó por medio de frecuencias, porcientos y tablas estadísticas. En los resultados se encontró que existe compromiso de los alumnos en la realización del portafolio. Este resultado está directamente relacionado con la evaluación y entrega de resultados de las actividades extraclase por parte de los docentes.

ABSTRACT

This work has to objective identify the commitment students to elaboration the evidences portfolio in the General Chemistry class of the Metallurgical and Materials Engineering bachelor's degree at ESIQIE - IPN. A descriptive study was made, with a transversal, prospective and univariate design. The questionnaire evaluates: the preparation of the portfolio, the acquisition of knowledge, information and interaction with the physical world, the processes of analysis and scientific inquiry, among others. The sample was 40 students and is not probabilistic. The data were processed in the IBM SPSS Statistics program, version 23. The statistical analysis was carried out using frequencies, percentages and statistical tables. In the results it was found that there is commitment of the students in the realization of the portfolio. This result is directly related to the evaluation and delivery of results of extraclass activities by teachers.

Introducción

A partir de la implementación del modelo educativo se realizó una reducción en las horas- semana clase. Con esta medida los docentes tienen que realizar sus actividades académicas con menos horas y más premura para abordar todos los contenidos del curso. Esto provoco que los alumnos se les asigne más actividades extraclase, con el fin de cubrir el grado de profundidad marcado en el programa para cada contenido y para satisfacer las necesidades educativas de los estudiantes. Si bien, el alumno aprende cuando escucha, el aprendizaje es más efectivo cuando el alumno realiza él mismo los ejercicios. Cuando el alumno asume un rol pasivo no se involucra en las actividades en el aula ni se motiva. En ingeniería, al alumno no le sirve memorizar datos únicamente, este necesita comprender y hacer suyos los contenidos, para después poder aplicarlos.

La enseñanza de la química está basada en la comprensión y asimilación de los contenidos de química. Esto significa que, el alumno entiende, comprende y puede aplicar estos conocimientos en otros contextos. La relación entre enseñanza y aprendizaje es directa. Los alumnos de la ESIQIE se encuentran en una etapa definitiva de aprendizaje que los marcará en su vida profesional.

Sin embargo, los docentes que imparten unidades de aprendizaje de química mencionan que los alumnos no aprenden los contenidos debido a que no realizan las actividades extra -clase. Atribuyen tales conductas a la falta de disciplina, insuficiencias en la formación básica, así como, la falta de competencias transversales como la comprensión lectora, capacidad de análisis y de síntesis, elaboración de un razonamiento lógico y corrección al expresarse verbalmente y por escrito.

Por su parte, los alumnos afirman que hay profesores que no les proporcionan suficientes ejercicios para su aprendizaje y no revisan los trabajos solicitados y tampoco les exigen la entrega de trabajos extra-clase.

En la unidad de aprendizaje de química, la enseñanza de esta se orienta principalmente a la adquisición de los conocimientos teóricos y a la solución de problemas de química para casos de poca complejidad. El problema se presenta al momento de la aplicación de la evaluación escrita, ya que los reactivos que se incorporan al examen suelen tener niveles de complejidad mucho mas alto al de los ejercicios vistos en clase.

De esta forma, lo que se pretende es que los alumnos aprendan tanto los contenidos teóricos como a resolver problemas de diferentes grados de complejidad. Al mismo tiempo que aprenden a comunicarse con el lenguaje propio de la actividad científica de la química. El Instituto Politécnico Nacional tiene el desafío de la incorporación generalizada de enfoques centrados en el aprendizaje, con una adecuada adaptación de los sistemas formativos, basados en la introducción de metodologías y herramientas de enseñanza que otorguen prioridad a la innovación, a la creatividad y al uso intensivo de estas (IPN, 2004). En donde las metodologías y herramientas de enseñanza contribuyan a que los estudiantes sean los propios constructores de su proceso formativo integral. Y que estas ayuden y promuevan que los alumnos sean activos, entusiastas y autónomos en el aprendizaje (IPN, 2004). Por todo lo anterior se formula la siguiente pregunta: ¿los alumnos están comprometidos con la elaboración del portafolio en la unidad de aprendizaje de Química General de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la ESIQIE – IPN?

En nuestra investigación se debe de entender como portafolio, a la herramienta de enseñanza que permite la recopilación, compilación, colección y registros de evidencias y competencias profesionales que permiten que un individuo tenga un desarrollo satisfactorio. El portafolio en la educación ha ido evolucionando conforme cambian los procesos de enseñanza, los programas, contenidos, las TIC's, entre otras (Rey, 2015).

El portafolio también es una estrategia metodológica alternativa de estilo cuantitativo. Que funge como un procedimiento de evaluación de trayectorias de aprendizaje que se fundamenta en las ejecuciones y logros obtenidos.

El portafolio de evidencia es una herramienta de enseñanza y aprendizaje que permite la adquisición de conocimientos. Así también, es una herramienta que promueve un proceso de evaluación y valoración de los nuevos conocimientos que se adquieren. De esta forma el portafolio cumple dos funciones, además de la elaboración de actividades extra-clase, también, es una herramienta en la construcción del nuevo conocimiento en virtud de que el alumno debe de crear valorar y evaluar las actividades que realiza, además, conlleva, en la realización del portafolio un tiempo y espacio de análisis y reflexión de los contenidos, que ayudan a la solución de problemas. De esta forma los conocimientos adquieren nuevos significados que enriquecen a los alumnos, promoviendo la autonomía de estos (Gómez, 2006).

El portafolio es un sistema de recopilación de evidencias en la enseñanza de nuevos conocimientos que se lleva a cabo entre docentes y alumnos en diferentes ámbitos educativos (Gómez, 2006). Otra definición de portafolio lo propone como instrumento para la evaluación por

competencias en una asignatura, y su principal propósito es la evaluación continua del aprendizaje del alumnado en todo el programa. Este sirve para guardar todas las evidencias y permite la consulta de forma fácil e integral, que proporciona al facilitador del avance tanto grupal como individual, en todo momento. Este se puede llevar mediante el uso de blogs, Twitter y espacios de almacenamiento en red teléfono celular. El portafolio, promueve un enfoque más amplio y reflexivo del desarrollo de las competencias de cada alumno (Silva, 2013).

Metodología

La investigación tiene como objetivo: determinar el compromiso de los alumnos en la elaboración del portafolio en la unidad de aprendizaje de Química General de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la ESIQIE – IPN.

Para este trabajo la definición conceptual de portafolio: es un documento que integra y organiza las evidencias que se consideran fundamentales para representar las competencias establecidas en el perfil de egreso de la unidad de aprendizaje de Química General. Se trata de una recopilación de distintos tipos de productos académicos seleccionados por la relevancia que tuvieron con respecto al proceso de aprendizaje, por lo que muestran los principales logros y aspectos a mejorar en el desarrollo y la trayectoria profesional de quien lo realiza. De la misma forma indican el conocimiento que se tiene de lo que se hace, por qué debería hacerse y qué hacer en caso de que el contexto cambie.

La importancia del portafolio en la unidad de análisis Química General es que otorga las producciones de los alumnos, de las cuales se derivan del consenso de la Academia de Química Básica.

La clasificación de los portafolios de evidencia es: de evaluación diagnostica, de trabajo y de exhibición. Para nuestra investigación se considera al portafolio de evidencia es de trabajo realizado por los alumnos. Este se define de acuerdo Rey como “la colección general y deliberada de producciones, de acuerdo con objetivos específicos de la unidad de aprendizaje. Es la constatación de acciones realizadas por el alumno (Rey, 2015)”.

El compromiso de elaboración del portafolio se medirá con base a la elaboración de las actividades del portafolio de evidencia y la no elaboración de las actividades del portafolio de evidencia tanto dentro como fuera del aula.

La investigación realizada es observacional ya que no hubo intervención del investigador, es decir, los datos reflejan la evolución natural de los eventos, ajena a la voluntad del investigador (Supo, 2012). Es cuantitativa y empírica, no hubo manipulación deliberada de la variable compromiso en la elaboración del portafolio de evidencia. Tiene un diseño de tipo transversal debido a que se hizo una sola medición de las variables, tomándose los datos del periodo 2018. Es una investigación prospectiva, debido a que los datos se recogieron a propósito de la investigación, por lo que se tiene control sobre su medición. El análisis estadístico es univariado ya que se analizó solo la variable el compromiso en la elaboración del portafolio de evidencia. La unidad de estudio son los alumnos de la ESIQIE. Es una investigación descriptiva ya que solo se describe y estiman parámetros de una sola variable de la población constituida por los alumnos de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales.

La operacionalización de la variable se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. De operacionalización (Elaboración propia)

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Portafolio de evidencias	Elaboró	P	Nominal
	No lo elaboro	N	Nominal

El instrumento utilizado para medir la variable: compromiso en la elaboración del portafolio de evidencia tienen las siguientes características:

Nombre: El uso del portafolio como recurso metodológico y autoevaluativo en el área de conocimiento.

Autor: Ernesto Rey Sánchez
Universidad: Universidad de Córdova España
Grado de Aplicación: Superior
Forma de Aplicación: Individual.
Duración de la Prueba: 10 minutos aproximadamente.
Área que evalúa: Datos de la elaboración del portafolio de evidencia

Descripción del instrumento

El cuestionario del portafolio evalúa las siguientes competencias: 1.- Competencia en la elaboración del portafolio. 2.- Competencia en conocimiento, información e interacción con el mundo físico; los procesos propios del análisis y de la indagación científica y competencias para resolver problemas. 3.-acitud hacia la elaboración del portafolio y la química, y en autonomía e iniciativa personal.

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 se aplicó a 40 alumnos que cursan el primer semestre de la carrera de Ingeniería en Metalúrgica y Materiales.

Recolección de datos. Los datos de la muestra fueron proporcionados por el cuestionario que se aplicó a 40 alumnos del primer semestre que cursan el primer semestre de la Carrera de Ingeniería en Metalúrgica y Materiales.

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 23.

Resultados y discusión

Resultados de las características de los alumnos:

La edad de los alumnos. En la tabla 2 y figura 1, se muestran los resultados en porciento de las edades de los alumnos encuestados. 48.8% de los alumnos tiene 18 años, el 31.7% tiene 19 años, el 9.8% tiene 20 años, el 7.3% tiene 21 años, y el 2.4% tiene 23 años. Como se puede observar 80.5% de los alumnos tienen entre 18 y 19 años.

Tabla 2. Muestra los resultados en porciento de las edades de los alumnos encuestados. (Elaboración propia)

Edad	18	19	20	21	23
Frecuencia	20	13	4	3	1
Porciento	48.8	31.7	9.8	7.3	2.4

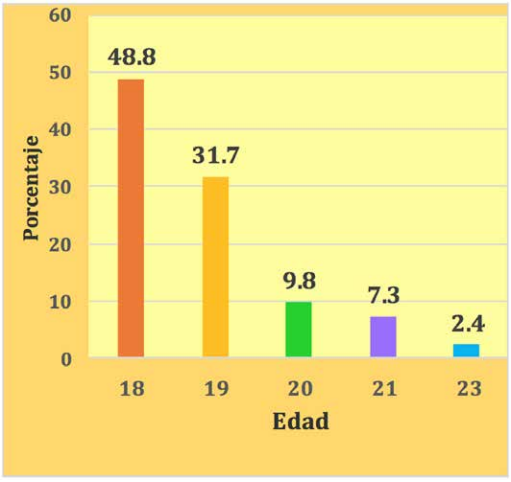


Figura 1. Muestra los resultados en porcentaje de edad de los alumnos.

Resultados del género de los alumnos

En la tabla 3 y figura 2, se muestran los resultados del género de los alumnos: el 22% son del género femenino y el 78 son del género masculino. Como se puede observar la población es predominantemente masculina con un 78%.

Tabla 3. Muestra los resultados en porciento de género de los alumnos encuestados.

Genero	Femenino	Masculino
Frecuencia	9	22
Porcentaje	22	78

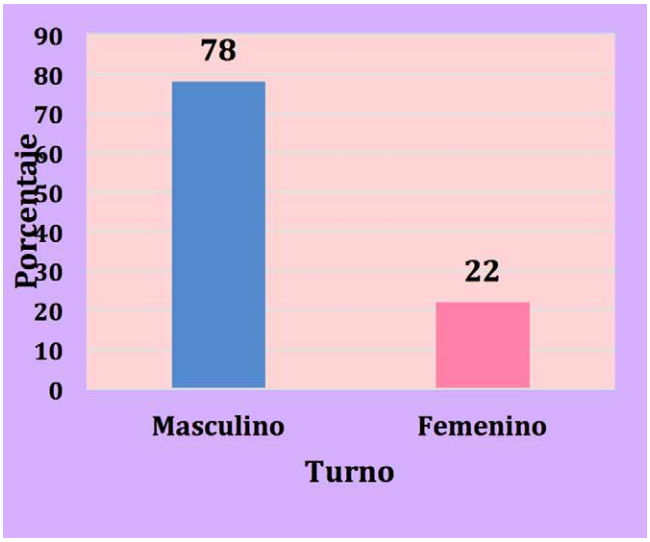


Figura 2. Porcentaje de alumnos por genero

Resultados de la condición académica de los alumnos

En la tabla 4 y figura 3, se muestran los resultados en porciento de la condición académica de los alumnos.

El 78% de los alumnos es regular mientras que el 22 % es irregular. Esto se debe a que el 22% de los alumnos encuestados son recursadores.

Tabla 4. Muestra los resultados en porciento de la condición académica de los alumnos encuestados.

Genero	Regular	Irregular
Frecuencia	31	8
Porcentaje	78	22

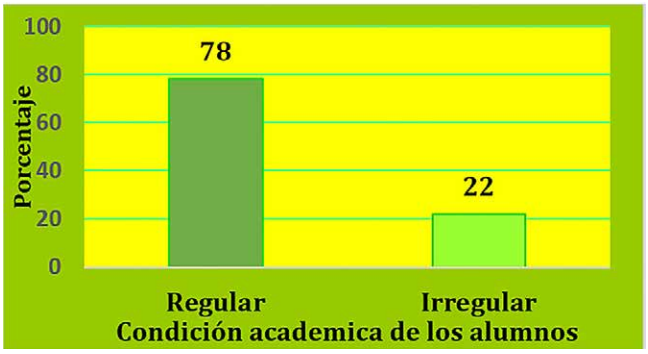


Tabla 3. Muestra los resultados en porciento de la condición académica de los alumnos encuestados.

Resultdos referentes al compromiso de la elabración del portafolio

En tabla 5, se muestran los resultados del compromiso que tienen los estudiantes en la elaboración del portafolio.

Los resultados a la pregunta acerca de si realizaron actividades del portafolio como: tareas, problemarios y evidencias de aprendizaje; obtuvo una respuesta afirmativa de 85.4% y unicamente el 12.2% fue negativa.

En cuanto a si el maestro evaluó y entregó la evaluación del portafolio como, tareas, problemarios y evidencias de aprendizaje; reportó un 87.4% con respuesta positiva y solamente el 9.8% respondio negativamente.

En lo concerniente a sí, el alumno es puntual en la entrega de trabajos del portafolio como: tareas, problemarios y evidencias de aprendizaje; el 92.7% respondio afirmativamente y solo el 4.9% respondio negativamente

En la pregunta referente a s**í,** el alumno es constante en la realización de sus tareas, problemarios y evidencias de aprendizaje; respondieron 82.9% afirmtiva y el 14.6% negativa.

En lo concerniente si el alumno prefiere que sus compañeros realicen los trabajos tareas y evidencias que tú tiene que realizar solo tuvo el 12.4%, mientras que el 85.4 fue negativo

Con un promedio porcentual de 86.76% se puede inferir que los alumnos tienen un compromiso en la elaboración de las actividades del portafolio. También, se hace evidente que los alumnos prefieren realizar ellos mismos las actividades extra clase y lo ponderan con un 85.4%. En cuanto a la puntualidad en la entrega y elaboración del portafolio los alumos lo consideran muy importante y lo ponderan con un 92.7%, dandole mas imporancia incluso que a la elaboración del mismo portafolio que alcanzo un valor menor de 85.4%. Así también, la importancia que le dan los alumnos puede estar referida a que el docente evalua y entrega los resultados de las actividades que los alumnos realizan, ya que su respuesta es positiva en el 87.4%

Resultados en relación a las competencias en información conocimientos, para resolver problemas y organizarse

En lo concerniente a sí el alumno considera que el portafolio le ayudo a formular preguntas de carácter científico y hipótesis necesarias para resolver los problemas que se le plantean en química, el 70.7% dió una respuesta positiva, mientras que 29.3% contesto negativamente.

En cuanto, sí el portafolio ayudó al alumno a registrar y sistematizar la información para resolver los problemas de química, 73.2% considera que si le ayudo y el 26.8% que no.

La respuesta a la pregunta: sí el portafolio le hace explícitos los conocimientos científicos que sustentan los procesos para la solución de problemas de química al alumno; el 85.4% respondió positivamente, y solo el 12.5% conteto negativamente.

En cuanto sí el portafolio le ayudó al alumno a diseñar modelos o prototipos para resolver problemas de química; obtuvo un 58.5% de respueta positiva y un 41.5% la respuesta fue negativa.

Referente a sí, la elaboración del PE le ayudó al alumno a relacionar las expresiones simbólicas de un fenómeno de la naturaleza y los rasgos observables a simple vista o mediante instrumentos o modelos científicos; el 75.6% respondió positivamente mientras que el 24.4% contesto negativamente.

Tabla 5. Muestra los resultados en porciento del compromiso en la elaboración del portafolio de los alumnos encuestados.

Elaboración del portafolio de evidencia	Respuesta positiva	Respuesta Negativa
Elaboraste PE los trabajos como tareas, problemarios, evidencias de aprendizaje	**85.4**	**12.2**
El maestro te evaluó y entregó la evaluación del PE los trabajos como tareas, problemarios, evidencias de aprendizaje	**87.4**	**9.8**
Eres puntual en la entrega de trabajos como tareas, problemarios evidencias de aprendizaje	**92.7**	**4.9**
Eres constante en la realización de tus tareas, problemarios, evidencias de aprendizaje	**82.9**	**14.6**
Prefieres que tus compañeros realicen los trabajos tareas y evidencias que tú tienes que realizar	**12.4**	**85.4**
El PE te ayudo formular preguntas de carácter científico e hipótesis necesarias para resolver los problemas que se te plantean en química	**70.7**	**29.3**

Tabla 5. Muestra los resultados en porciento del compromiso en la elaboración del portafolio de los alumnos encuestados. (continuación)

EL PE te ayudo a registra y sistematizar la información para resolver los problemas de química	**73.2**	**26.8**
El PE te hace explícitos los conocimientos científicos que sustentan los procesos para la solución de problemas de química	**85.4**	**12.5**
La elaboración del PE te ayudo a diseñar modelos o prototipos para resolver problemas de química	**58.5**	**41.5**
La elaboración del PE te ayudo relacionar las expresiones simbólicas de un fenómeno de la naturaleza y los rasgos observables a simple vista o mediante instrumentos o modelos científicos.	**75.6**	**24.4**
La elaboración del PE te ayudo analizar las leyes generales que rigen la química	**65.9**	**34.1**
La elaboración del PE te ayudo aprender los conocimientos de química.	**82.9**	**14.6**
La elaboración del PE mejoró tu aprendizaje, de los conocimientos de química	**78**	**22**
La elaboración del PE te ayudo resolver los problemas de química	**70.7**	**29.3**
La elaboración del PE te ayudo a diseñar modelos o prototipos para resolver problemas de química.	**58.5**	**41.5**
La elaboración del PE te ayudo analizar las leyes generales que rigen la química	**65.9**	**34.1**
La elaboración del PE te hace más fácil estudio de la química	**61**	**39**
El PE te ayudo como material de estudio para resolver los problemas del examen	**63.4**	**36.6**
El PE te proporciono nuevos conocimientos	**63.4**	**36.6**
La elaboración del porfolio de evidencia te ayudo a organizarte	**53.7**	**43.9**
El PE te sirvió como técnica de estudio.	**63.4**	**34.1**
La elaboración PE te pareció fácil	**61**	**39**
La elaboración PE te pareció divertido	**36.6**	**63.4**
La elaboración PE te pareció interesante	**56.1**	**43.9**
La elaboración PE te pareció motivador	**34.1**	**63.4**
La elaboración PE te pareció entretenido	**53.7**	**45.3**
La elaboración PE te pareció laborioso	**82.9**	**17.1**
Te gusta la química	**85.4**	**14.5**
Te agrada la clase de química	**90.2**	**9.8**
Crees qué la química puede mejorar tu calidad de vida	**95.1**	**4.9**

A la pregunta, **sí** el portafolio le ayudó al alumno a analizar las leyes generales que rigen la química; el 65.9% contestó positivamente, mientras que el 34.1% lo respondió negativo.

La respuesta a la pregunta: **sí** el portafolio te ayudó aprender los conocimientos de química; el 82.9% respondió afirmativo, mientras que solo el 14.6% lo hizo negativamente.

La pregunta: **sí** el portafolio mejoró el aprendizaje de los conocimientos de química, obtuvo el 78% de respuestas positivas, y 22% lo respondió negativamente.

En cuanto a, **sí** el portafolio ayudo resolver los problemas de química; el 70.7% respondió que sí, mientras que el 29.3%respondio que no.

Las respuestas a, **sí** el portafolio le ayudo a diseñar modelos o prototipos para resolver problemas de química el 58.5% respondió afirmativamente, mientras 41.5% contesto negativamente.

En lo referente a, **sí** el portafolio le ayudo al alumno a analizar las leyes generales que rigen la química el 65.9% contestó positivamente, mientras que el 34.1% lo hizo negativamente.

En cuanto a, **sí** el portafolio le hace más fácil estudio de la química; el 61% contesto positivamente, mientras que el 39% respondió negativamente.

En lo concerniente a, **sí** el portafolio le ayudo como material de estudio para resolver los problemas del examen; el 63.4% respondió positivamente, mientras que el 36.6% lo hizo negativamente.

A la pregunta: **sí** el portafolio le proporcionó nuevos conocimientos el 63.4% respondió positivamente, mientras que el 36.6% respondió negativamente.

La respuesta a la pregunta: **sí** el portafolio le ayudo a organizarse, fue de 53.7% respuestas positivas, mientras que el 43.9% respondió negativamente.

En cuanto a, sí el portafolio le sirvió como técnica de estudio, el 63.4% respondió positivamente, mientras que el 34.1% respondió negativamente.

Con un promedio porcentual del 69% los alumnos consideran que obtuvieron las competencias en información conocimientos, para resolver problemas y organizarse. Pero sobre todo los alumnos consideran que con la elaboración del portafolio aprenden los conocimientos de química y lo ponderan con un 82.9%. También, el 85.4% considera que, con el portafolio, les es posible hacer explícitos los conocimientos y por tanto accesibles para dar solución a los problemas de química.

Además, un 75.6% de los alumnos, piensa que obtienen competencias para relacionar las expresiones simbólicas de un fenómeno de la naturaleza. Esto es importante ya que les ayuda para relacionarlos con la vida cotidiana.

Resultados en relación a la actitud de los alumnos hacia la elaboracion del portafolio

Su repuesta a la pregunta: s**í** el portafolio le pareció fácil, el 61% respondió positivamente, mientras que el 39% respondió negativamente.

En cuanto a, sí el portafolio le pareció divertido, el 36.6% respondió positivamente, mientras que el 63.4% respondió negativamente.

En lo referente a, s**í** el portafolio le pareció interesante, el 56.1% respondió positivamente, mientras que el 43.9% fue negativo

La pregunta: el portafolio me pareció motivador; el 34.1% respondió positivamente, mientras que el 63.4% respondió negativamente.

Al 53.7% el portafolio le pareció entretenido, mientras que el 45.3% no lo encuentra entretenido.

El 82.9% encuentra laboriosa la elaboración de portafolio y el 17.1% no lo considera así.

Al 85.4% le gusta la química y al 14.5% no le gusta.

El 90.2% respondió positivamente a la pregunta: Te gusta la química; mientras que el 9.8% respondió negativamente.

En cuanto a, qué si la química puede mejorar su calidad de vida el 95.1% respondió positivamente, mientras que el 4.9% respondió negativamente.

Con un promedio porcentual de 66.12% de los alumnos se puede afirmar que tienen una actitud positiva hacia la elaboración del portafolio. Así pues, la actitud positiva hacia la química es muy alta, con un 90.2%. Sin embargo, no les parece ni divertido, ni motivador, la elaboración del portafolio ya que se reporta valores del 36.6% y 34% respectivamente para estos ítems y demás, fue muy laborioso para los alumnos su elaboración, ya que alcanzó un 82.9%.

Conclusiones

Se puede inferir que los alumnos de la carrera de Metalurgia y Materiales que cursan la unidad de aprendizaje Química General, con la elaboración del portafolio, los conocimientos de química se les hace más accesibles. Así también, el desarrollo del portafolio promueve la autoevaluación y valoración de los nuevos conocimientos que se abordan en clase, y les da el espacio para reflexionar acerca de los mismos.

Con este trabajo se puede afirmar que los maestros de química evalúan y entregan los resultados de las actividades que les encargan a los estudiantes. Y esto se transforma en puntualidad, constancia, disciplina y una actitud positiva, por parte de los estudiantes, hacia la química.

Referencias

Gómez, H. H. (2006). *Tesis de Maestria "Portafolio una herramienta par desarrollar la habilidad de tesis".* UPN. Ciudad del Carmen Campeche: Universidad Pedagógica Nacional. Obtenido de http://200.23.113.51/pdf/24501.pdf

IPN. (2004). Nuevo Modelo Educativo. (I. Politécnico, Ed.) Obtenido de http://www.dess.seis.ipn.mx/egresados/Documents/pdf/EstudioEgre/METODOLOGIA_ENC_EGRESADOS3BCD.PDF

Rey, E. (2015). *Tesis Doctoral "El uso del portafolio como recurso metodológico y autoevaluativo en el área del Conocimiento del Medio".* (S. d. Cordoba, Ed.) Cordoba, España. Obtenido de http://helvia.uco.es/xmlui/handle/10396/12764

Silva, J. H. (22 -25 de Enero de 2013). El uso del portafolio de evidencias de aprendizaje como herramienta para la evaluación por competencias en una asignatura. (C. d. A.C., Ed.) Obtenido de https://www.uv.mx/personal/alorandi/files/2010/07/C48.pdf

Supo, J. (mayo de 2015). Seminario de análisis de datos categoricos y variables discretas. *ADACA*. (ADACA, Ed.) Lima, , Perú. Obtenido de https://www.youtube.com/watch?v=_K9AFXxodvk

Actitud de los alumnos hacia la química, en la carrera de ingeniería química petrolera de ESIQIE-IPN

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

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

* Autor para correspondencia: lamoraless@outlook.com

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
26/septiembre/2018

Palabras clave:
Actitud hacia la química

Keywords:
Attitude towards chemistry

RESUMEN

El objetivo del trabajo es indagar cuál es la actitud de los alumnos hacia la química, en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de ESIQIE-IPN. Se hizo un estudio descriptivo, con diseño transversal, prospectivo y univariado. El cuestionario fue de 20 ítems, entre los que se evalúa el entusiasmo, la asistencia, el trabajo en equipo, como consideran los conceptos de química entre otros. Los ítems se miden mediante la escala de Likert con cinco opciones: "totalmente de acuerdo" hasta "totalmente en desacuerdo (1)". La muestra fue de 102 alumnos, no probabilística. Los datos se procesaron en el programa IBM SPSS Statistics versión 23. El análisis estadístico se realizó por medio de frecuencias, porcientos y tablas estadísticas. En los resultados se encontró una actitud moderadamente positiva hacia la química en los alumnos.

ABSTRACT

The objective of work is research the attitude of the students towards the chemistry in Chemical Engineering bachelor's degree of ESIQIE-IPN. A descriptive study was made, with a transversal, prospective and univariate design. The questionnaire with 20 items among which the enthusiasm, attendance, teamwork, as they consider chemistry concepts among others are evaluated. The items are measured using the Likert scale with five options: "totally agree" to "totally disagree (1)". The sample was 102 students, not probabilistic. The data were processed in the IBM SPSS Statistics program, version 23. The statistical analysis was carried out using frequencies, percentages and statistical tables. The results showed a moderately positive attitude toward chemistry in the students.

Introducción

En las Instituciones de Educación Superior en México los docentes tienen el desafió de la enseñanza de las ciencias básicas, ya que estas resultan complejas para la mayoría de los estudiantes. No es la excepción el caso de la Unidad de Aprendizaje de Química General que se imparte en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Entre los propósitos del modelo Educativo del IPN es facilitar el aprendizaje en todas las áreas del conocimiento (IPN, 2004). Sin embargo, muchos estudiantes perciben a la química, "...como algo aburrido, principalmente porque en las clases tienen problemas que conllevan, el análisis, la comprensión, la organización, los métodos de resolución, la toma de decisiones, entre otras; ello trae como resultado que los alumnos al no contar con estas habilidades, poco a poco se desmotiven, se alejen de la ciencia y pierdan el interés, hasta un bajo rendimiento o el abandono de sus estudios" Rioseco, (1997) citado en (V. Hernández, 2011). Al concebir a la química como algo complicado, los alumnos dejan de realizar las actividades en la clase.

El punto de este estudio radica en preguntarnos ¿es la actitud de los alumnos hacia la ciencia de la química lo que impide la elaboración de las actividades de aprendizaje?,¿La motivación o la desmotivación por los conocimientos de química generan una actitud negativa por parte de los alumnos hacia la química? Dentro de la actitud de los alumnos hacia la química se involucran, términos como son el autoconcepto, la motivación y las creencias académicas, estos influyen en el aprendizaje de la química (Hernández V, 2011).

De forma positiva si el alumno cree en sus actitudes, procurará por conseguir buenos resultados y estos coadyuvaran a reforzar su auto concepto de buen estudiante, lo que refuerza su autoconfianza. Lo anterior es importante, ya que, al partir de su autopercepción, los individuos tienen un buen autoconcepto académico como estudiantes. Así pues, la motivación académica y las actitudes académicas se van desarrollando a través de las experiencias de aprendizaje y se basa en esquemas mentales que asocian el objeto con experiencias positivas o negativas (Hernández V, 2011). Por todo lo anteriormente expuesto se plantea la siguiente pregunta de investigación: ¿Cuál es la actitud de los alumnos hacia la química en la carrera de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE?

Metodología

La investigación tiene como objetivo: investigar la actitud hacia la química de los alumnos que cursan la unidad de aprendizaje: "Química General" de la Carrera de Ingeniería Química Petrolera, de la ESIQIE. La definición conceptual de la variable: actitud de los alumnos hacia la química, para este trabajo se define de acuerdo a Díaz, Medina y Peña "actitud es la disposición que muestra el estudiante para las actividades de clase (Muñoz-Osuna Francisca, 2013)", estos autores definen en dos categorías, que son: la actitud positiva, "cuando el estudiante manifiesta su interés a través de la participación significativa en las actividades propuestas, su responsabilidad en el cumplimiento, su puntualidad en sus compromisos y la búsqueda permanente de la calidad en general en sus distintos desempeños en el área (Lucena de Ciafré, 2009)"; y la actitud negativa: "cuando el estudiante se muestra desinteresado en las actividades del área y lo revela en su falta de participación, responsabilidad, puntualidad o baja calidad en sus desempeños escolares (Lucena de Ciafré, 2009)". La operacionalización de la variable se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. De operacionalización (Elaboración propia)

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Actitud de los alumnos	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal

El tipo de investigación es observacional – cuantitativo y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable actitud de los alumnos hacia la química, en virtud de que los datos fueron recabados en un solo periodo 2018. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2018 y solo se describen frecuencias y tablas estadísticas. *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, 2015). *Es una investigación prospectiva*, debido a que los datos se recogieron a propósito de la investigación, por lo que se tiene control sobre su medición. El análisis estadístico es univariado ya que se analizó solo la variable actitud de los alumnos hacia la química. La unidad de estudio son los alumnos de la ESIQIE. La investigación de tipo transversal ya que solo se hizo una medición de las variables. Es una investigación descriptiva ya que solo se describe y estiman parámetros de una sola variable de la población constituida por los alumnos de la carrera de Ingeniería Química Petrolera.

El instrumento utilizado para medir la variable la actitud de los alumnos hacia la química tiene las siguientes características: Nombre del cuestionario: Actitudes que propician el aprendizaje de la Química en estudiantes universitarios conforme avanzan en la carrera. Institución donde ha sido aplicado a nivel superior: Universidad: Universidad Nacional Autónoma de México

en las carreras de Químico Biólogo Clínico y Químico en Alimentos (Muñoz-Osuna Francisca, 2013).

El cuestionario mide cada ítem mediante la escala de Likert con cinco opciones: "Totalmente de acuerdo (5)", "De acuerdo en parte (4)", "Indeciso (3)", "Desacuerdo en parte (2)" y "Totalmente desacuerdo (1)", con base en la escala de Likert.

La Valides y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 7.3 mediante el SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versión 15.0. este valor expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hérnandez R, 2010), que para este caso es considerado regular.

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 se aplicó a 102 alumnos que cursan el primer semestre de la carrera de Ingeniería Química Petrolera.

Recolección de datos. Los datos de la muestra fueron proporcionados por el cuestionario que se aplicó a 102 alumnos del primer semestre que cursan el primer semestre de la Carrera de Ingeniería Química petrolera. 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 23.

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 23.

Resultados y discusión

Resultados de las características de la muestra

Edad de los alumnos

Tabla 2. Muestra los resultados en porciento de las edades de los alumnos encuestados. (Elaboración propia)

Edad	18	19	20	21	23
Frecuencia	44	36	12	4	4
Porcentaje	43.1	35.3	11.8	3.9	3.9

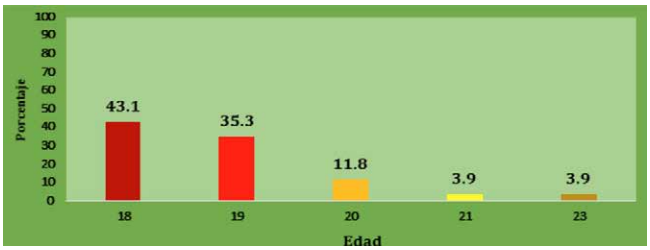


Figura 1. Muestra los resultados del porcentaje de la edad de los de alumnos (eleboración propia).

Genero de los alumnos

En la tabla 2 y figura 1, se muestran los resultados en porciento de las edades de los alumnos encuestados. El 43.1% de los alumnos encuestados tiene 18 años, el 35.3% de los alumnos tiene 19 años, el 11.8% de los estudiantes tiene 20 años, mientras que el 3.9% tiene 21 años, y el 3.9% tiene 23 años. Como se puede observar el 78.4% oscila entre los 18 y 20 años.

Tabla 3. Muestra los resultados en porciento de género de los alumnos encuestados (elaboración propia).

Genero	Femenino	Masculino
Frecuencia	44	58
Porcentaje	43.1	56.9

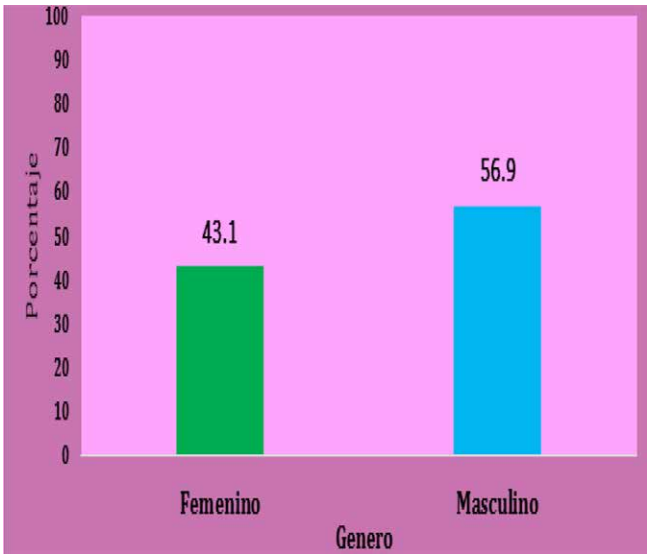


Figura 2. Muestra los resultados en porcentaje de los alumnos por genero (elaboración propia)

En la tabla 3, y figura 2, se muestran los resultados del género de los alumnos, el 43.19% son del género femenino y el 56.9% son del masculino. Como se puede observar es ligeramente mayor la población masculina.

Turno en que cursan los alumnos

En la tabla 4 y figura 3, se muestran los resultados del turno en el que cursan los alumnos: el 43.1% cursa en el turno matutino el 11.8% cursa en el turno mixto y el 45.1% cursan el turno vespertino.

Tabla 4. Muestra los resultados en porcientos del turno en que cursan los alumnos encuestados.

Turno	Matutino	Mixto	Vespertino
Frecuencia	44	12	46
Porcentaje	43.1	11.8	45.1

Figura 3. Muestra los resultados en porciento del turno en el que cursan los alumnos (elaboración propia).

Como se puede observar los alumnos cursan en mayor porcentaje en el turno vespertino con un 45%, en el turno mixto solo el 11.8% cursaron, siendo los alumnos están recursando el curso.

Resultados de la descripción de la variable actitud de los hacia la química

Tabla 5. Muestra los resultados en porcentaje de la actitud de los alumnos hacia la química (elaboración propia).

Actitud	Frecuencia positiva	Actitud Positiva %	Actitud Negativa %
Cuando se acerca la hora de química siento entusiasmo	84	82.4	17.6
No sé para qué sirve la clase de química	94	92.2	7.8
Siento agrado por la clase de química porque encuentro relación con mi cotidianidad	82	80.4	19.6
Me desagrada consultar los temas relacionados con química	64	62.7	37.3
Estar en clase de química es una obligación	58	56.9	43.1
Dedico más tiempo a estudiar química que otras materias	40	39.2	60.8

Tabla 5. Muestra los resultados en porcentaje de la actitud de los alumnos hacia la química (elaboración propia). (continuación)

Se me facilita aprender química cuando trabajo en grupo	58	56.9	43.1
Ojalá no tuviera clase de química	90	88.2	11.8
Me intereso por profundizar los temas vistos en química	68	66.7	33.3
En la asignatura de química trabajar en grupo no aporta a mi aprendizaje	62	60.8	39.2
Para mí los conceptos y las teorías de química no tienen sentido	86	84.3	15.7
Prefiero trabajar en grupo porque despierta mi interés hacia la química	46	45.1	54.9
La clase de química no es más que un compendio de fórmulas	84	82.4	17.6
De la clase de química lo que más me gusta es ir al laboratorio	68	66.7	33.3
Me suelo distraer y aburrir en clase de química.	72	70.6	29.4
No me gusta tener que hacer trabajos de química en grupo porque nunca nos ponemos de acuerdo.	58	56.9	41.3
Para mí la química no es más que una asignatura memorística	40	39.2	60.8
Conocer los hechos científicos de la química enriquece mi conocimiento	90	88.2	11.8
En la clase de química trabajar en grupo es perder el tiempo	64	62.7	35.3
Con el trabajo en grupo enriquezco mis conocimientos en química porque escucho y respeto las ideas de mis compañeros	64	62.7	37.3

Figura 4. Muestra en porcentaje de la actitud de alumnos hacia la química (elaboración propia).

En la tabla 5 y figura 4 se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje la actitud positiva y la negativa de los alumnos encuestados.

En el ítem "cuando se acerca la hora de química siento entusiasmo, alcanzo un 82.4% estuvieron de acuerdo mientras que solo el 17.6% no siente entusiasmo.

En la pregunta "no sé para qué sirve la clase de química", que incluye una actitud negativa, el 92.2% no estuvo de acuerdo con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que, la respuesta también índica una actitud positiva hacia la química, ya que solo el 7.8% estuvo de acuerdo con la actitud negativa de la pregunta.

En el item: Siento agrado por la clase de química porque encuentro relación con mi cotidianidad, el 80.4% estuvo de acuerdo y el 19.6% no estuvo de acuerdo como la pregunta encierra una actitud positiva, podemos decir que los encuestados tienden a una actitud positiva hacia la química.

La pregunta: Me desagrada consultar los temas relacionados con química, que incluye una actitud negativa, el 62.7% expresó que no estuvo de acuerdo con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que la respuesta también índica una actitud positiva hacia la química, y solo el 37.3% estuvo de acuerdo con la actitud negativa de la pregunta.

En la pregunta: Estar en clase de química es una obligación, encierra una actitud negativa el 56.9% estuvo en desacuerdo, por lo que se puede afirmar que los encuestados tienden a una actitud positiva, y solo el 43.1% hacia una actitud negativa.

En la pregunta: Dedico más tiempo a estudiar química que otras materias, sólo el 39.2% de los encuestados estuvo de acuerdo, mientras que el 60.8% no estuvo de acuerdo, en virtud de que la pregunta tiene un contenido negativo hacia la química, la respuesta de los alumnos indica una actitud positiva.

En la pregunta "se me facilita aprender química cuando trabajo en grupo", el 56.9% estuvo de acuerdo y el 43.1% no estuvo de acuerdo, por lo que se puede afirmar que los encuestados tienden a una actitud positiva, y les agrada trabajar en equipo por encima del 56.9%.

La pregunta: Ojalá no tuviera clase de química, que encierra un contenido negativo, el 88.2% no estuvo de acuerdo con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que la respuesta también índica una actitud positiva hacia la química, ya que solo el 11.8% estuvo de acuerdo, lo que indica que solo este porcentaje tiene una actitud negativa hacia la química. Por lo que se infiere que a los alumnos prefieren tener clase.

En cuanto a la pregunta: Me intereso por profundizar los temas vistos en química, el 66.7% estuvo de acuerdo y 33.3% de los encuestados no estuvo de acuerdo, lo que indica una actitud positiva en la mayoría de los encuestados.

La respuesta a la pregunta: En la asignatura de química trabajar en grupo no aporta a mi aprendizaje, el 60.8% estuvo de acuerdo con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que la respuesta índica una actitud negativa hacia la química, mientras que solo el 39.2% no estuvo de acuerdo; lo que indica que solo este porcentaje tiene una actitud positiva hacia la química.

En la pregunta: Para mí los conceptos y las teorías de química no tienen sentido, el 84.3% no estuvo de acuerdo con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que la respuesta índica una actitud negativa hacia la química y sólo el 15.7% de los encuestados estuvo de acuerdo con la actitud negativa de la pregunta con la actitud negativa de la pregunta.

La pregunta: Prefiero trabajar en grupo porque despierta mi interés hacia la química, sólo el 45.1% de los encuestados estuvo de acuerdo, mientras que el 54.9% no estuvo de acuerdo, por lo que se puede inferir la actitud negativa de la mayoría de los alumnos.

La pregunta: La clase de química no es más que un compendio de fórmulas, misma que encierra un contenido de actitud negativa, el 82.4% de los alumnos encuestados no estuvo de acuerdo por lo que se convierte en una actitud positiva y solo el 17.6% estuvo de acuerdo, por lo que se puede inferir la actitud positiva de la mayoría de los alumnos.

En la pregunta: De la clase de química lo que más me gusta es ir al laboratorio, el 66.7% estuvo de acuerdo, mientras que el 33.3% no estuvo de acuerdo, por lo que se puede inferir una actitud positiva de la mayoría de los alumnos.

La pregunta: Me suelo distraer y aburrir en clase de química, que contiene un contenido de actitud negativa, el 70.6% no estuvo de acuerdo con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que la respuesta índica una actitud positiva hacia la química, y solo el 29.4% de los encuestados estuvo de acuerdo, que indica una actitud negativa.

En la pregunta: No me gusta tener que hacer trabajos de química en grupo porque nunca nos ponemos de acuerdo, que encierra una actitud negativa, solo el 56.9% de los encuestados no estuvo de acuerdo, mientras con lo que se convierte en una actitud positiva que el 41.3% de los alumnos encuestados estuvo de acuerdo, lo que indica una actitud negativa.

Los resultados a la pregunta: Para mí la química no es más que una asignatura memorística, la cual contiene una actitud negativa hacia la química, el 39.2% no estuvo de acuerdo, mientras que el 60.8% de los encuestados estuvo de acuerdo, lo que indica una actitud negativa de los alumnos.

En la pregunta “conocer los hechos científicos de la química enriquece mis conocimientos”, el 88.2% de los alumnos están de acuerdo y sólo el 11.8% de los alumnos no está de acuerdo, lo que muestra una actitud positiva de los alumnos hacia la química.

La pregunta: En la clase de química trabajar en grupo es perder el tiempo; la cual contiene una actitud negativa hacia la química, el 62.7% no estuvo de acuerdo, con la afirmación incluida en la pregunta, por lo que la respuesta índica una actitud positiva hacia la química, mientras que el 35.3% estuvo de acuerdo.

En la pregunta “con el trabajo en grupo enriquezco mis conocimientos en química porque escucho y respeto las ideas de mis compañeros”, el 62.7% de los encuestados estuvo de acuerdo por lo que la respuesta índica una actitud positiva hacia la química, mientras que el 37.3% no está de acuerdo

Con un promedio porcentual del 62.47%, se puede afirmar, que los alumnos tienen una actitud positiva hacia la química. También, se puede afirmar que les agrada la clase de química, ya que un 80% de los encuestados lo dijo así. Igualmente, el asistir a la clase es una respuesta con un 88.2% y expresan que conocer los hechos científicos de la química enriquece sus conocimientos con un 90%. Sin embargo, los alumnos encuestados, también tienen una actitud negativa hacia el trabajo en equipo en la clase de química, y se puede afirmar que no les agrada trabajar en equipo.

Conclusiones

Si bien existe una actitud moderadamente positiva hacia la química, es necesario realizar un trabajo estructurado en cuanto a la motivación de los estudiantes en relación con la clase de química. Para lo cual, sería conveniente una revisión del proceso de enseñanza, específicamente a las actividades que los estudiantes deben realizar en el aula y los materiales didácticos utilizados por ellos para abordar los contenidos.

De igual forma, sería conveniente programar tareas en clase que reduzcan el tiempo extra-clase que los alumnos deben dedicar a la unidad de aprendizaje de química, ya que, actualmente consideran que dedican más tiempo a la clase de química que a otras unidades de aprendizaje.

Por los resultados se tiene que trabajar por fomentar el trabajo en equipo de los estudiantes en química. Y revisar en que parte del currículo se esta promoviendo el individualismo.

Referencias

Hérnandez R, F. C. (2010). *Metodología de la Investigación* (5° Edición ed.). México: Mc. Graw Hill.

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

IPN. (2004). Nuevo Modelo Educativo. (I. Politécnico, Ed.) Obtenido de http://www.dess.seis.ipn.mx/egresados/Documents/pdf/EstudioEgre/METODOLOGIA_ENC_EGRESADOS3BCD.PDF

Lucena de Ciafré, A. (2009). Actitudes exhibidas por los estudiantes de química, durante el monitoreo de situaciones de aprendizaje. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal, 15*(29). Obtenido de http://www.redalyc.org/html/761/76120642011/

Muñoz-Osuna Francisca, K. L. (2013). Actitudes que propician el aprendizaje de la Química en estudiantes universitarios conforme avanzan en la carrera. (UNAM, Ed.) *Educaciòn quìmica, 24*(2), 529- 537. Obtenido de www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0187893X13725242

Supo, J. (mayo de 2015). Seminario de análisis de datos categoricos y variables discretas. *ADACA*. (ADACA, Ed.) Lima, , Perú. Obtenido de https://www.youtube.com/watch?v=_K9AFXxodvk

Actividad experimental enfocada en la enseñanza de la glucólisis

Gaviria Romero Lujambio Silvia Idalia, Gaviria González Llaraí Carolina, Jacobo Reyes Diana Xiadani, López Arredondo Erick José, Vázquez Medrano Josefina, Perales Vela Hugo Virgilio*.

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.

*Autor para correspondencia: hugo.perales@gmail.com

Recibido:
27/junio/2018

Aceptado:
21/julio/2018

Palabras clave
Glucólisis, inhibición, metabolismo

Keywords
Glycolisis, inhibition, metabolism

RESUMEN

Uno de los objetivos más desafiantes durante la enseñanza de la bioquímica es la integración de los procesos bioquímicos, por lo que asociarlos con las experiencias cotidianas de los estudiantes puede facilitar su comprensión. La glucólisis es un proceso ubicuo tanto en la vida como en los programas de bioquímica del todo el mundo. A pesar de la importancia de este proceso, son escasas las actividades experimentales enfocadas en dicha ruta metabólica. El objetivo de este estudio fue desarrollar una actividad experimental centrada en la observación del proceso de glucólisis en bacterias extraídas de un yogurt comercial. Esta actividad les permite a los estudiantes observar un proceso bioquímico en un elemento de su vida cotidiana, mientras que desarrollan su habilidad práctica en la aplicación de técnicas bioquímicas básicas, así como su comprensión sobre la glucólisis.

ABSTRACT

One of the most challenging goals in the teaching of biochemistry is the integration of biochemical processes, therefore associating them with student's daily life experiences might facilitate their comprehension. Glycolysis is a ubiquitous process both in life as in biochemistry programs around the world. Despite the importance of this process, there are few experimental activities focused on said metabolic pathway. The objective of this study was to develop, and experimental activity focused on the observation of the glycolytic process in bacteria extracted from a commercial yogurt. This activity allows students to observe a biochemical process in an element f their daily life, while at the same time developing their practical skill in the application of basic biochemical techniques as well as their understanding about glycolysis.

Introducción

La bioquímica es una asignatura fundamental del tronco común de todas las carreras de las ciencias biológicas. Esta asignatura le permite entender a los estudiantes los procesos químicos fundamentales que ocurren en todos los seres vivos. No obstante, la enseñanza de la bioquímica es un reto constante para los profesores de esta asignatura debido a la complejidad de los procesos bioquímicos (Glew, 2003).

Dentro de la bioquímica las vías metabólicas relacionadas con el metabolismo central energético son las más estudiadas. Debido a la importancia de este tema el metabolismo energético debería ser uno de los temas más populares; lamentablemente, esto rara vez se observa en el aula (Rabinowitz y Vastag, 2012).

El poco interés en estas vías metabólicas usualmente se debe a que su enseñanza se reduce a hacer que los estudiantes memoricen las vías metabólicas (Rabinowitz y Vastag, 2007). No obstante, se ha observado un incremento en el interés de los estudiantes después de realizar actividades experimentales que relacionen el conocimiento teórico adquirido en las aulas con su vida cotidiana (Gil *et al.*, 1999).

La mayoría de las actividades experimentales escolares se diseñan teniendo como referente lo que hacen los científicos, cuando en realidad deberían ser como un guion especialmente diseñado para aprender determinados aspectos de las ciencias, con su propio escenario, es por esto que en el diseño de este experimento se utilizaron lactobacilos de un yogurt comercial, permitiendo que los alumnos puedan relacionar con su vida diaria los resultados que obtienen y el análisis que realizan a partir de ellos.

Es posible presentar el metabolismo como una secuencia realista de reacciones (Novelli y Fernandes, 2007). El protocolo de la práctica permitió la integración del conocimiento teórico del proceso de glucólisis con la observación del incremento en la concentración del piruvato a diferentes tiempos.

Los experimentos en el laboratorio brindan escenarios para enseñar y aprender, proporcionan a los estudiantes oportunidades para pensar, debatir y resolver problemas reales. Se ha demostrado que los estudiantes aprenden mejor cuando pueden aproximarse al conocimiento y se puede lograr, si asumen un papel activo, haciendo lo que aprendieron (Di Bernardo y Guana, 2016). A causa de que mejorar la instrucción se ha convertido en una prioridad (Diane y Hakuta, 1997), desarrollar nuevas actividades prácticas permite la transferencia de entrenamiento que es un elemento fundamental durante la enseñanza de la ciencia.

A través de las actividades de laboratorio, los estudiantes llegan a comprender los procedimientos de la investigación científica, como; el control de variables, la observación cuidadosa, el registro de datos, y el desarrollo de conclusiones (Hart *et al.*, 2000).

Dicho lo anterior y considerando que la experimentación es una base importante del conocimiento y la comprensión científica (Diane y Hakuta, 1997), diseñamos una práctica de laboratorio enfocada en el análisis de la glucólisis. Esta actividad tiene una gran sensibilidad a errores metodológicos, por lo que además es excelente para evaluar las habilidades prácticas adquiridas por los estudiantes. En este trabajo presentamos la metodología para la realización de la práctica y el resultado obtenido por un grupo de estudiantes.

Ejemplificar de forma práctica cómo funciona una ruta metabólica; así como el significado de su inhibición, constituye una estrategia didáctica útil para abordar temas como la glucólisis.

Metodología

Materiales y reactivos para la actividad experimental

Material

4 matraces Erlenmeyer de 125 mL.
2 pipetas de 10 mL.
1 micro centrifuga.
3 vasos de precipitados de 25 mL.
1 incubadora a 37 °C.
1 micropipeta de 20 a 200 µL.
1 micropipeta de 200 a 1000 µL.
16 tubos de micro centrifuga de 1.5 mL.
1 bureta de 50 mL.
1 soporte universal.
1 gradilla para tubos Eppendorf.
18 tubos de ensayo de 13 x 100.
1 gradilla para tubos de vidrio.

Reactivos

Solución de 2,4-DNFH (Dinitrofenil hidracina).
Solución de ácido tricloroacético al 5 %.
Solución NaOH 0.6 M.
Solución patrón de piruvato de sodio 50 mM.
Solución de NaF 5 M.

Medio mínimo M9 (33.9g/L Na2HPO4,15g/L KH2PO4,5g/L NH4Cl y 2.5g/L NaCl).

Descripción de las actividades para estudiantes

La actividad experimental consiste en 3 etapas. Durante la primera etapa los estudiantes aíslan y lavan lactobacilos de un yogurt comercial, posteriormente durante la segunda etapa inducen glucólisis en las células teniendo un grupo de células con NaF que inhibe la enolasa y detiene la producción de piruvato, además tienen un grupo control sin NaF. Finalmente, en la tercera etapa cuantifican el piruvato producido por las células durante el experimento. A continuación, describimos la metodología seguida por los estudiantes.

A) Separación de lactobacilos

1. Transfiera 100 mL de yogurt a un tubo de centrífuga, y centrifugue por 10 minutos a 4000 rpm.
2. Deseche el sobrenadante, resuspenda la pastilla en 20 mL de medio M9 y vuelva a centrifugar por 10 minutos a 4000 rpm.
3. Deseche el sobrenadante y resuspenda la pastilla en 20 mL de medio M9, (resguarde sus células, las utilizará dos veces).
4. Deposite las células en un vaso de precipitado de 100 mL y cúbralas con un papel aluminio hasta su posterior uso.

B) Inducción de la glucólisis

1. Tome 5 mL de las células resuspendidas (mezcle ligeramente el vaso antes de tomarlas) y colóquelos en un matraz de 125 mL con 50 mL de medio M9.
2. Inmediatamente agite el matraz y pase 500 µL de la solución a un tubo eppendorf limpio, adicione 500 µL de la solución de TCA (ácido tricloroacético) al 5 %, y etiquete el tubo como control.
3. Adicione 1 ml de la solución de glucosa al matraz 1 (considere el momento en el que adiciona la glucosa como tiempo 0).
4. Repita el punto 1 y etiquete el tubo como glucosa tiempo 0.
5. Incube el matraz 1 a 37 °C en agitación constante (200 rpm).
6. Repita el punto 2 a los 30 y 60 minutos posteriores a la adición de glucosa y etiquete los tubos como glucosa tiempo 30 y tiempo 60.

C) Inducción e inhibición de glucólisis

1. Adicione 5 mL de sus células resuspendidas al Medio M9 con glucosa e inhibidor (matraz 2), (considere el momento en el que adiciona sus células como tiempo 0).
2. Inmediatamente agite y pase 500 µL de la solución a un tubo eppendorf limpio, adicione 500 µL de la solución de (ácido tricloroacético) TCA al 5 %, etiquete el tubo como inhibidor tiempo 0.
3. Lleve el matraz a incubar a 37 °C.
4. También procese las muestras a los 30 y 60 minutos posteriores a la adición de las células al matraz 2.

D) Cuantificación del piruvato

1. Una vez que tenga sus 7 tubos eppendorf listos, centrifugue a 14000 rpm durante 5 minutos y pase los sobrenadantes a tubos eppendorf limpios, identifíquelos bien, estos constituyen sus muestras problema.
2. Cuantifique la concentración de piruvato de cada una de las muestras problema, transfiriendo a un tubo de vidrio 0.5 ml del problema, 0.5 ml de agua y 1 ml de solución 0.0125 % de 2,4-Dinitrofenil hidracina.
3. Incube sus tubos por 10 minutos a 37 °C.
4. Adicione 1 ml de NaOH 0.6 N.
5. Simultáneamente prepare su curva patrón utilizando la tabla 1 como guía, no olvide incubar los tubos y adicionar el NaOH.
6. Lea en el espectrofotómetro a 420 nm.

Tabla 1. Elaboración de la curva patrón de piruvato.

Tubo	PV (mL)	DH (mL)	Agua mL
1	0	1	1
2	0.020	1	0.980
3	0.040	1	0.960
4	0.060	1	0.940
5	0.080	1	0.920
6	0.100	1	0.900

DH: Solución 0.0125 % de 2,4-Dinitrofenil hidracina, PV: Patrón de piruvato 50 mM

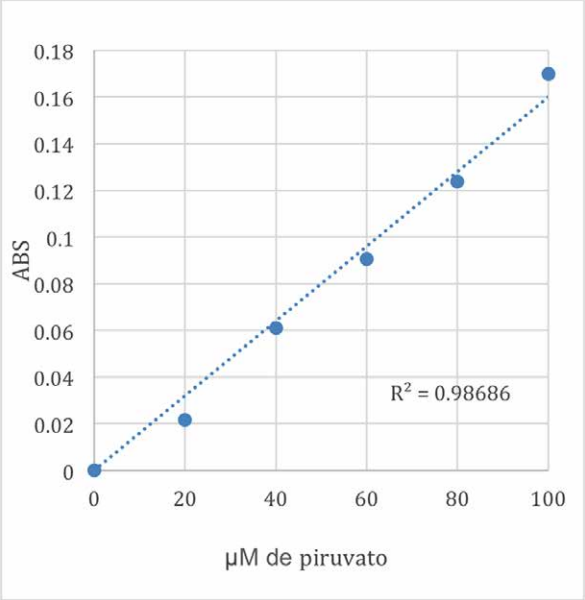
Resultados y discusión

Se preparó la curva con concentraciones conocidas de piruvato, la cual se utilizó para calcular las concentraciones de piruvato en el medio M9 con Glucosa y el medio M9 con Glucosa más NaF (fluoruro de sodio) como inhibidor (Gráfica 1).

El ácido pirúvico o piruvato, es el producto de la glucólisis (Viloche y Vargas, 2009), por lo tanto, una manera de

medir la actividad glucolítica de *Lactobacillus sp.* y de identificar el efecto de un inhibidor de su metabolismo puede lograrse por medio de la medición del piruvato. Con la estandarización de la medición de la actividad glucolítica en *Lactobacillus sp.* se puede demostrar que entre el medio M9 con Glucosa y el medio M9 con Glucosa más NaF como inhibidor, hay diferencias de producción de piruvato.

El aumento de la concentración de piruvato cuando no hay inhibidor (NaF) en el medio, se observa en la línea azul de la gráfica 2. Este incremento se debe a que las bacterias, metabolizan glucosa a través la vía Embden-Meyerhof en cantidades significativas en un corto periodo de tiempo (Baeza-Jiménez *et al.*, 2011), al añadir glucosa al medio que contiene *Lactobacillus* y mantenerlos a una temperatura favorable, las bacterias crecieron en un ambiente ideal.



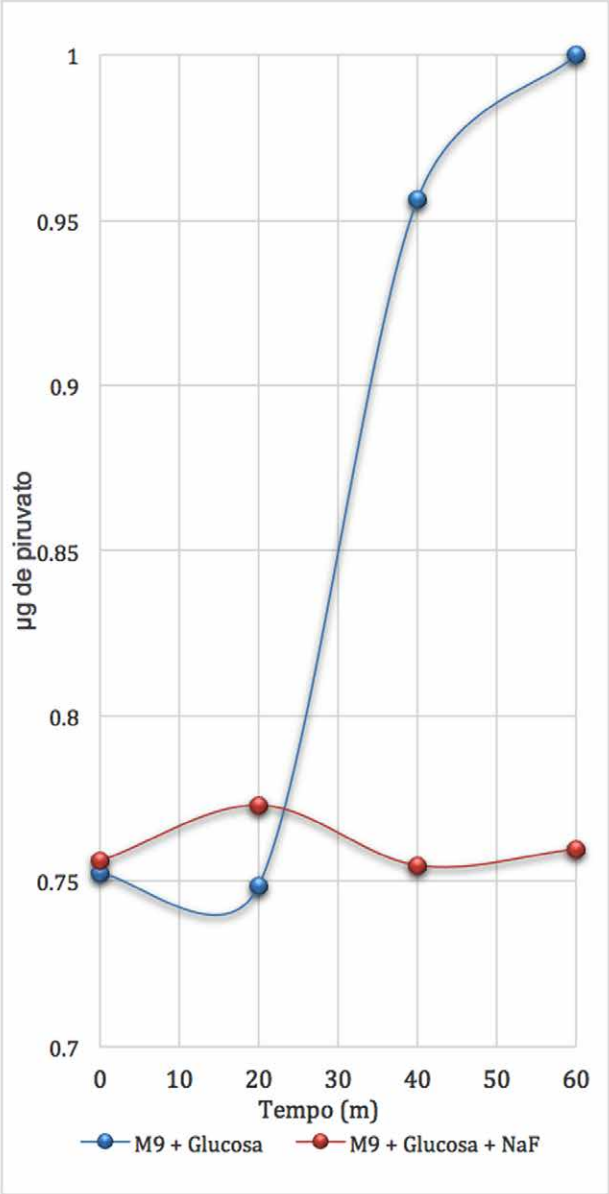
Gráfica 1. Curva patrón de piruvato.

Sin embargo, en el medio al que se adicionó el inhibidor NaF se observa que la concentración de piruvato no incrementa (Gráfica 2).

El fluoruro inhibe a la enolasa, que está en la última etapa de la vía glucolítica, pero las enzimas ubicadas en la cadena metabólica antes de la enolasa permanecen activas, y continúan metabolizando la glucosa hasta que se agoten los sustratos (Shalini y Harpreet, 2014), es por esto que se usó como indicador de inhibición de la glucólisis, la producción de piruvato.

El efecto del inhibidor de NaF en Lactobacillus se observa en la Gráfica 2 desde el tiempo 0, las bacterias comienzan a tener un rendimiento bajo en la producción de piruvato, contrastando con los estudios *in vitro* previamente descritos, se demuestra claramente que el fluoruro puede inhibir el metabolismo de carbohidratos por microorganismos orales al inhibir la enolasa y, por consiguiente, el transporte de glucosa a la célula (Hamilton, 1977).

Por otro lado, el cambio en la concentración del metabolito que se usa para medir la actividad glucolítica es pequeño, por lo que el resultado es muy sensible, así que requiere que los alumnos mantengan la atención a las actividades que realizan.



Gráfica 2. Concentración de piruvato en tiempos 0, 20, 40, 60 minutos en grupo experimental y control

Conclusiones

El objetivo de este trabajo fue el desarrollar una actividad práctica que les permitiera a los estudiantes observar el proceso de glucólisis en un sistema cotidiano. La práctica aquí descrita permite a los estudiantes monitorear e inhibir el proceso de glucólisis en bacterias obtenidas a partir de un yogurt comercial, lo que no solo favorece que los estudiantes desarrollen habilidades prácticas, sino que actúa como una actividad de refuerzo e integración para el conocimiento teórico de la glucólisis adquirido durante su formación en el aula.

Agradecimientos

Se agradece a los alumnos y a la profesora Amanda Moreno Rodríguez por participar en la realización de la práctica.

Referencias

Arteaga, E., Armada, L., Del Sol, J. (2016). La enseñanza de las ciencias en el nuevo milenio. Retos y sugerencias. Revista Universidad y Sociedad, 8(1), 169-176.

Baeza-Jiménez, R. Lopez-Martinez, L.X. De la Cruz-Medina, J.; Espinosa de los- Monteros, J.J. García-Galindo, H.S. (2011). Effect of glucose 1,3-propanediol production by Lactobacillus reuteri. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 10(1), 39-46

Bradley, R. L. (1968). Is the science laboratory necessary for general education science courses? Science education. 52(1), 58-66.

Di Bernardo., J. J, Guana, P. M. (2016). Determinación de los "estilos de aprendizaje" de los estudiantes de bioquímica como paso inicial en la búsqueda de un aprendizaje significativo. Departamento de Bioquímica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura.

Dinae, A., Hakuta, K. (1997) Improving Schooling for Language-Minority Children: A Research Agenda. National Academy Press 32(1), 157-162.

Gil, D., Furió, M. C., Valdés, P., Salinas, J., Martinez-Torregrosa, J., Guisasola, J., González, E., Dumas-Carré, A., Goffard, M., Pessoa de Carvalho, A. N. (1999). ¿Tiene sentido seguir distinguiendo entre aprendizaje de conceptos, resolución de problemas de lápiz y papel y realización de prácticas de laboratorio?. Enseñanza de las Ciencias. 17 (2), 311-320.

Glew, R. (2003). Response to commentaries on "The problems with problem-based learning" in biochemistry and molecular biology education. Biochemistry and Molecular Education. 31, (6). 424 –427.

Hamilton, I. R. (1977). Effects of Fluoride on Enzymatic Regulation of Bacterial Carbohydrate Metabolism. Caries Research 11(1), 262-291

Hart, C., Mulhall, M., Berry, A., Loughran, J., Gunstone, R. (2000). What is the Purpose of this Experiment? Or Can Students Learn Something from Doing Experiments? Journal of Research in Science Teaching. 37 (6), 655-675.

Hernández, M. G. (2012). Enseñanza experimental. ¿Cómo y para qué?. Educación química, 23(1), 92-94.

http://files.procesos.webnode.com/200001317-25783276c2/ea10.pdf

http://www.redalyc.org/pdf/166/16612205.pdf

Izquierdo, M., Sanmartí, N., Espinet, M. (1999) Fundamentación y diseño de las prácticas escolares de ciencias experimentales, Enseñanza de las ciencias, 17(1), 45-59.

Meza, C. L. G., (2002). La teoría en la práctica educativa. Revista Comunicación. 12(2).

Novelli, E., Fernandes, A. (2007). Students' preferred teaching techniques for biochemistry in biomedicine and medicine courses. Biochemestry and Molecular Education. 35(4), 263–266.

Rabinowitz, J., Vastag, L. (2012). Teaching the design principles of metabolism. Nature Chemical Biology. 8(6). 497–501.

Shalini, G. Harpreet, K. (2014). Estimación de la inhibición de la glucólisis en plasma: Reciente directivas y sus implicaciones. Indian Journal Clinical Biochemistry. 29(2), 262-264.

Viloche, B, J. Vargas, C. T. (2009) Aislamiento de Lactobacillus nativos de productos de fermentación en la ciudad de Tacna. Ciencia y Desarrollo. Recuperado de http://www.unjbg.edu.pe/coin2/pdf/012-2009.pdf

Procesos de evaluación educativa

Relación entre la percepción de aprendizaje personal, la habilidad práctica y el aprendizaje teórico de una actividad teórico-práctica

Jacobo Reyes Diana Xiadani, Vázquez Medrano Josefina, Gaviria González Llaraí Carolina*, Romero Lujambio Silvia Idalia, López Arredondo Erick José, Perales Vela Hugo Virgilio.

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.

*Autor para correspondencia: llaraisia16@gmail.com

Recibido:
23/abril/2018

Aceptado:
13/julio/2018

Palabras clave
Teoría, práctica, aprendizaje

Keywords
Theory, practice, learning

RESUMEN

Uno de los principales retos en la enseñanza de la bioquímica el desarrollo y evaluación de actividades experimentales. Un criterio surgido de la evaluación de las actividades experimentales es la percepción propia de aprendizaje. Este criterio no ha sido evaluado con relación al desarrollo de habilidades prácticas o adquisición de conocimiento teórico. El objetivo de esta investigación fue determinar la relación entre la percepción propia en los estudiantes, el aprendizaje teórico, y el desarrollo de habilidades prácticas. Se contrastaron los resultados obtenidos en cuestionarios de percepción y aprendizaje con los de una actividad experimental en un grupo de estudiantes de la Carrera de Biología de la FES Iztacala. Encontramos que la percepción propia de los estudiantes no tiene relación con la habilidad (t= 0.029, sig. bilateral = 0.910, n = 18), pero se encuentra relacionada con su aprendizaje teórico (t = 0.303, sig. bilateral = 0.221, n = 18).

ABSTRACT

One of the main challenges in the teaching of biochemistry is the development and evaluation of experimental. An emerged criterion for the evaluation of experimental activities is the student's own perception of learning, however these criteria have not been evaluated in relation to the development of practical skills or acquisition of theoretical knowledge. The objective of this research was to determine the relationship between self-perception in students, theoretical learning, and the development of practical skills. These criteria were evaluated in a biology student group from FES-Iztacala after an experimental activity. We found that the student's own perception is not related to practical ability (r = 0.029, bilateral significance = 0.910, n = 18), but it's related to their theoretical learning (t = 0.303, sig. bilateral 0 0.221, n = 18).

Introducción

La enseñanza de las ciencias experimentales como la bioquímica es un reto constante, debido a que no solo es necesaria la enseñanza teórica, sino que también requiere de habilidades prácticas (Alberts, 2009). Éstas no solo contribuyen a la formación inmediata de los estudiantes, además los ayudan a tomar decisiones sobre su formación futura (Russell *et al*, 2007). El constante desarrollo de la bioquímica hace que las habilidades prácticas que requieren los estudiantes cambien día con día. Por esto el desarrollo de nuevas actividades de laboratorio es un proceso que se realiza constantemente en la academia.

Las actividades de laboratorio tienen como objetivo el ilustrar, demostrar y validar los conocimientos adquiridos durante las clases teóricas (Hofstein y Lunetta, 1982). Además, estas promueven el desarrollo intelectual, y la capacidad de resolución de problemas (Tobin, 1990). Incidentalmente también incrementan la cohesión entre los estudiantes mejorando de esta manera su capacidad de trabajar en equipo (Wolf y Fraser, 2008). Lo anterior remarca las razones por las cuales las prácticas de laboratorio son un elemento fundamental en cualquier plan de estudios y una herramienta imprescindible para la enseñanza de la ciencia.

La evaluación de las actividades de laboratorio usualmente es llevada a cabo midiendo tanto el aprendizaje teórico como el práctico de los estudiantes. No obstante, en literatura reciente han medido las actividades de laboratorio únicamente con autoevaluaciones de los estudiantes sobre su percepción de aprendizaje (Yang *et al*, 2015; Lipchock y Lipchock, 2016; Nam, 2018). Por lo que nos preguntamos si la percepción de aprendizaje de los estudiantes después de una actividad experimental, puede ser utilizada como un indicador del aprovechamiento de dicha actividad, y de qué manera se relaciona con el conocimiento teórico y las habilidades prácticas adquiridas en el laboratorio.

El objetivo de esta investigación fue determinar la relación entre el aprendizaje teórico, el desarrollo de actividades prácticas, y la percepción propia de aprendizaje por los estudiantes. Para esto evaluamos estos criterios en un grupo de estudiantes de primer semestre de la Carrera de Biología de la FES Iztacala después de realizar una actividad experimental que forma parte de la asignatura de estructura y función celular de la Carrera de Biología.

La actividad experimental seleccionada para esta investigación tiene como objetivo evaluar el efecto del fluoruro de sodio (NaF) sobre la actividad glucolítica de lactobacilos aislados de yogurt comercial. Esta práctica fue seleccionada principalmente por dos razones; en primer lugar, permite a los estudiantes la integración de elementos de su vida cotidiana dentro su desarrollo profesional, y en segundo lugar, su correcta ejecución requiere de mucha precisión, por lo que su resultado nos permite evaluar el desempeño de los estudiantes en la realización de las actividades prácticas.

Metodología

Ejecución de la actividad experimental

La actividad experimental fue una práctica de glucólisis realizada como parte del programa de la asignatura de estructura y función celular de la Carrera de Biología de la FES Iztacala. El objetivo de la práctica es determinar experimentalmente la actividad inhibitoria del flúor sobre la actividad glucolítica de lactobacilos aislados de yogurt comercial. Durante esta actividad los estudiantes adquieren habilidades en el uso de diverso equipo de laboratorio como micropipetas, espectrofotómetros, y centrifugas. Esta práctica fue seleccionada debido a que el resultado final es muy sensible a errores metodológicos, lo que nos permite evaluar las habilidades prácticas adquiridas. El propósito de esta actividad es que los estudiantes realicen el diseño de un experimento por bloques, en el cual se incluye lavar células, preparar soluciones, realizar extractos celulares, y estudiar vías metabólicas a través del uso de inhibidores.

Previo al inicio de la actividad práctica se impartió una clase teórica de 1 hora sobre glucólisis, donde se abordó la vía metabólica, sus interconexiones y algunos de los métodos para su estudio. Posteriormente los estudiantes fueron divididos aleatoriamente en 4 equipos para obtener grupos de trabajo de por lo menos de 4 integrantes, la formación aleatoria de los equipos fue seleccionada sobre la formación libre de equipos, ya que esta última tiene un efecto negativo sobre el desarrollo de las actividades experimentales (Lawrenz y Munch, 1984).

La actividad experimental consistió en lo siguiente: la realización de lavados celulares y obtener células para la práctica, donde lavaron *Lactobacillus sp*. de un yogurt comercial utilizando centrifugación diferencial, y posteriormente establecieron un ensayo de glucólisis en el que inocularon las células obtenidas en la primera parte de la actividad en 2 matraces con medio mineral M9, adicionados con 5 g de glucosa por litro, uno con inhibidor y otro sin inhibidor, éstos se mantuvieron en agitación a 37°C y se tomaron muestras de los mismos cada 20 minutos. A las muestras se les adicionó ácido

tricloroacético para lisar las células liberando el piruvato al medio y además para precipitar las proteínas y de esta manera evitar la degradación enzimática del piruvato. Estas muestras fueron centrifugadas en una microcentrifuga para precipitar los restos celulares y se recuperó el sobrenadante que contenía el piruvato. Finalmente, la concentración de piruvato fue determinada mediante un análisis espectrofotométrico.

Selección de los estudiantes

La actividad experimental fue realizada por un grupo conformado por 17 estudiantes regulares del primer semestre de la Carrera de Biología de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala con un promedio de edad de 19 años.

Este grupo fue seleccionado considerando que todos ellos han tenido entrenamiento previo en el uso de equipo de laboratorio básico, así como de las normas de seguridad del mismo. Adicionalmente ninguno de ellos había cursado con anterioridad la asignatura o realizado la actividad experimental y por lo tanto no tenían conocimiento previo sobre la glucólisis.

Evaluación del conocimiento teórico adquirido

La evaluación del conocimiento teórico fue realizada por medio de un cuestionario de opción múltiple con 8 preguntas y 4 posibles respuestas. Las preguntas del cuestionario y sus opciones se muestran a continuación.

1.- Es la razón para realizar los lavados con medio M9 al yogurt:

a) Concentrar las células.
b) Retirar la glucosa del medio.
c) Retirar los lactobacillos del medio.
d) Retirar el inhibidor del medio.

2.- El ácido tricloroacético.

a) Precipita a las proteínas.
b) Se asocia a los fosfolípidos.
c) Se asocia a los carbohidratos.
d) Calienta las muestras.

3.- El NaF es un inhibidor de la enzima:

a) Triosa fosfato isomerasa.
b) Enolasa.
c) Catalasa.
d) Fosfoglucoquinasa.

4.- Los lactobacilos participan en la formación de la caries dental; el Flúor inhibe el desarrollo de los microorganismos al inhibir:

a) La beta oxidación.
b) La vía de las pentosas fosfato.
c) La glucólisis.
d) El ciclo de Krebs.

5.- El destino final del piruvato en los lactobacilos es:

a) La formación de etanol.
b) La formación de ácido láctico.
c) La formación de CO2 y H2O.
d) La formación de lactosa.

6.- Es el metabolito final de la glucólisis:

a) Etanol.
b) Piruvato.
c) Lactato.
d) Acetil coenzima A.

7.- Es el sitio en las bacterias donde ocurre la glucólisis

a) Núcleo.
b) Ribosoma.
c) Periplasma.
d) Citoplasma.

8.- Iniciando la glucólisis desde fructuosa 6 fosfato, es la ganancia neta de ATP hasta piruvato:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4

9.- Son los elementos con los que inicia la glucólisis

a) Agua, CO2 y FADH2.
b) Glucosa, ATP y NAD^+.
c) Piruvato, lactato y CoA.
d) Glucosa, ADP y Oxígeno.

Evaluación de la percepción de aprendizaje

La evaluación de la percepción de aprendizaje por los estudiantes se realizó con un cuestionario de 6 preguntas con 4 posibles respuestas de tipo likert típico de 4 niveles para clasificar el nivel de confianza de los estudiantes, como se ha realizado en estudios similares (Phornphisutthimas *et al*, 2007; Gliddon y Rosengrer, 2012). Las preguntas se enfocaron en evaluar la percepción del aprendizaje propia de los estudiantes, considerando tanto las habilidades prácticas como

teóricas que dichos estudiantes deberían adquirir durante el desarrollo de la práctica.

Las preguntas se muestran a continuación.

1. Soy capaz de identificar las variables dependientes e independientes del experimento.
2. Soy capaz de realizar un diseño experimental para determinar el efecto de in inhibidor sobre una ruta metabólica.
3. Comprendo el efecto del NaF sobre la producción de piruvato.
4. Comprendo el efecto del ácido tricloroacético.
5. Puedo calcular la concentración de glucosa y NaF que hay en el medio.
6. Entiendo cuál es la razón de realizar lavados celulares.

La escala de evaluación fue la siguiente:

a) Totalmente de acuerdo.
b) Parcialmente de acuerdo.
c) Parcialmente en desacuerdo.
d) Totalmente en desacuerdo.

Evaluación de las habilidades prácticas adquiridas

Las habilidades prácticas adquiridas durante la práctica fueron evaluadas por equipo. Esto se realizó calculando la diferencia de concentración de piruvato entre el grupo control y el experimental de cada equipo. Esta medida fue comparada con la obtenida por un técnico de la asignatura utilizando el mismo equipo y condiciones que los estudiantes. Los datos fueron estandarizados en una escala del 0 al 10 tomando como 10 la diferencia obtenida por el técnico y como 0 una ausencia de diferencias entre el grupo control y el experimental.

Análisis estadísticos

Los análisis estadísticos fueron realizados utilizando el programa IBM SPSS Statistics 23.0 (IBM Corp. Lanzado en el 2014. IBM SPSS Statistics for Windows, Versión 23.0. Armonk, NY: IBM Corp). Todos los datos fueron estandarizados a una escala del 0 al 10. Realizamos un total de 3 pruebas de T pareadas entre la experiencia personal, habilidades prácticas y conocimiento teórico. Posteriormente realizamos un análisis de correlación entre los datos.

Resultados y discusión

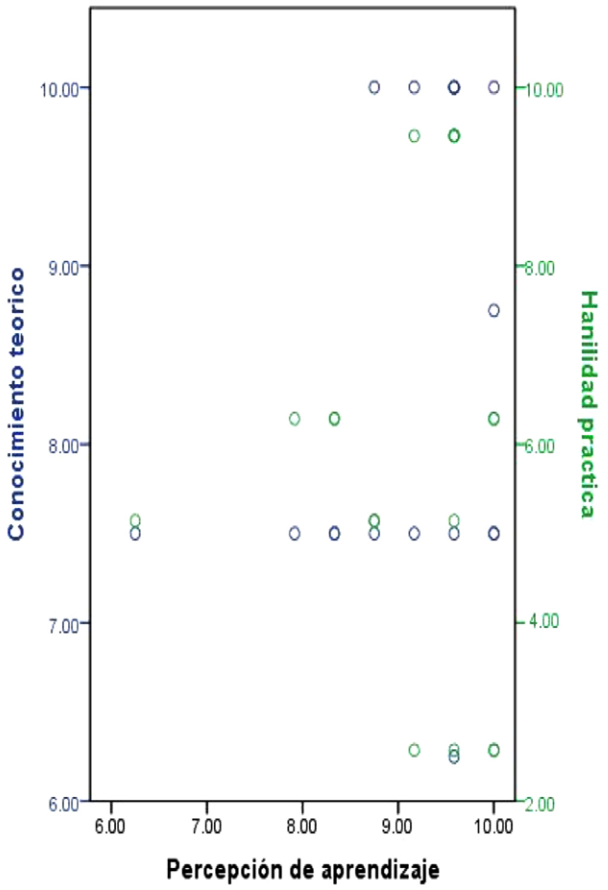
Para evaluar la relación entre el aprendizaje teórico-práctico y la experiencia personal de los alumnos, realizamos dos cuestionarios y evaluamos el resultado de la práctica comparando con un control. En todos los casos las evaluaciones se realizaron en una escala del 0 al 10 (Grafica 1). El promedio de aprendizaje teórico fue de 8.42 (α 1.28, n = 18), el de la parte práctica de 6.08 (α 2.47, n = 18), y el de su percepción de aprendizaje de 9.12 (α 0.93, n = 18).

Para evaluar la relación entre la percepción del aprendizaje (μ = 9.12), y el conocimiento teórico adquirido (μ = 8.42), primero realizamos una prueba de T pareada, y encontramos que no existen diferencias estadísticas significativas entre ellas (Sig. bilateral = .063). Esto muestra que la percepción de aprendizaje por los estudiantes tiene una relación fuerte con el conocimiento teórico adquirido. La percepción de los estudiantes puede ser utilizada como un indicador de su aprendizaje, no obstante, no recomendamos su uso con fines de evaluación formal, simplemente como un indicador de aprovechamiento y satisfacción con el curso. Los cuales son elementos pocas veces evaluados durante un curso y que tienen un impacto significativo sobre el proceso de aprendizaje de los estudiantes (Richardson y Swan, 2003).

El coeficiente de correlación entre la percepción del aprendizaje y la habilidad práctica de los estudiantes fue de 0.02. Esto muestra que a pesar de que los estudiantes se sienten seguros de sus habilidades prácticas, éstas pueden ser deficientes. Lo que resalta la necesidad de realizar múltiples actividades experimentales para fortalecer las habilidades prácticas de los estudiantes (Freedman, 1997). No obstante, la evaluación práctica no solo depende de la habilidad individual de cada estudiante, sino del equipo completo, por lo que una posible falta de trabajo en equipo causada por la formación aleatoria de los mismos pudo afectar significativamente esta evaluación, lo que se ha observado en la enseñanza de la medicina (Sharp, 2001). Recomendamos evaluar la capacidad de trabajo en equipo de los estudiantes para estudios posteriores.

La relación entre el conocimiento teórico y la habilidad práctica de los estudiantes mostró el coeficiente de correlación más elevado (con un valor de 0.565). Esto muestra que la evaluación tradicional del conocimiento teórico adquirido se relaciona con la habilidad práctica de los estudiantes, lo que se ha observado en clases de otras áreas como la física (Thornton y Sokoloff, 1998) y la enfermería (Raphaela *et al*, 2007). No obstante, la habilidad práctica depende no solo del conocimiento teórico sino de la repetición de la actividad, ya que esto perfecciona las habilidades, al mismo tuiempo que incrementa la retención de éstas (Stefanidis *et al*, 2006). Por lo que podríamos esperar que el coeficiente de

correlación entre el conocimiento teórico y la habilidad práctica de los estudiantes se incrementara conforme los alumnos realicen más prácticas relacionadas con la asignatura.



Grafica 1. Relación entre la percepción de aprendizaje, la habilidad práctica, y el conocimiento teórico adquirido por los alumnos después de la actividad práctica. El coeficiente de correlación entre la habilidad practica y la percepción de aprendizaje fue de 0.303 (sig. bilateral = .221, n = 18), el de la habilidad practica y la percepción de aprendizaje de 0.029 (sig. bilateral = .910, n = 18), y el del conocimiento teórico con la habilidad practica de .565 (sig. bilateral = .015, n = 18).

Conclusión

El incremento en el número de publicaciones reportando actividades prácticas de laboratorio utilizando como criterio único de evaluación la autopercepción del aprendizaje por los estudiantes, nos llevó a preguntarnos ¿cuál era la relación entre la autopercepción del aprendizaje, el conocimiento teórico y las habilidades prácticas adquiridas durante el desarrollo de las actividades experimentales? En este estudio mostramos que la percepción propia de los estudiantes sobre su aprendizaje no tiene relación con la habilidad práctica adquirida, pero se encuentra fuertemente relacionada con su aprendizaje teórico. Por lo tanto, proponemos que la percepción propia de aprendizaje puede ser usada como un indicador previo a la realización de las actividades experimentales, con el objeto de determinar si los alumnos cuentan con el conocimiento apropiado para obtener el máximo provecho de la actividad experimental, o bien posterior a la práctica para evaluar la satisfacción de los estudiantes con ella, pero no como un sustituto de una evaluación formal de las habilidades prácticas adquiridas durante el trabajo en el laboratorio.

Agradecimientos

Se agradece a la profesora Amanda Moreno Rodríguez y a los profesores y alumnos de la asignatura de Biomoléculas por su apoyo para realizar este trabajo.

Referencias

Alberts, B. (2009) On becoming a scientist. Science 326, 916.

Freedman, M. P. (1997). Relationship among laboratory instruction, attitude toward science, and achievement in science knowledge. Journal of Research in Science Teaching: The Official Journal of the National Association for Research in Science Teaching, 34(4), 343-357.

Gliddon, C. M., y J. Rosengren, R. (2012). A laboratory course for teaching laboratory techniques, experimental design, statistical analysis, and peer review process to undergraduate science students. Biochemistry and Molecular Biology Education, 40(6), 364-371.

Hofstein, A., y Lunetta, V. N. (1982). The role of the laboratory in science teaching: Neglected aspects of research. Review of educational research, 52(2), 201-217.

Lawrenz, F., y Munch, T. W. (1984). The effect of grouping of laboratory students on selected educational outcomes. Journal of Research in Science Teaching, 21(7), 699-708.

Lipchock, J. M., y Lipchock, S. V. (2016). Elucidating concepts in drug design through taste with natural and artificial sweeteners. Biochemistry and Molecular Biology Education, 44(6), 550-554.

Nam, S. C. (2018). Integration of a faculty's ongoing research into an undergraduate laboratory teaching class in developmental biology. Biochemistry and Molecular Biology Education, 46(2), 141-150.

Phornphisutthimas, S., Panijpan, B., Wood, E. J., y Booth, A. G. (2007). Improving Thai students' understanding of concepts in protein purification by using Thai and English versions of a simulation program. Biochemistry and Molecular Biology Education, 35(5), 316-321.

Raphaela Godson, N., Goodman, M., y Wilson, A. (2007). Evaluating student nurse learning in the clinical skills laboratory. British Journal of Nursing, 16(15), 942-945.

Richardson, J., y Swan, K. (2003). Examing social presence in online courses in relation to students' perceived learning and satisfaction.

Russell, S. H., Hancock, M. P. and McCullough, J. (2007) The pipeline. Benefits of undergraduate research experiences. Science 316, 548–549.

Stefanidis, D., Korndorffer, J. R., Markley, S., Sierra, R., y Scott, D. J. (2006). Proficiency maintenance: impact of ongoing simulator training on laparoscopic skill retention. Journal of the American College of Surgeons, 202(4), 599-603.

Sharp, J. E. (2001). Teaching teamwork communication with Kolb learning style theory. In Frontiers in Education Conference, 2001. 31st Annual (Vol. 2, pp. F2C-1). IEEE.

Thornton, R. K., y Sokoloff, D. R. (1998). Assessing student learning of Newton's laws: The force and motion conceptual evaluation and the evaluation of active learning laboratory and lecture curricula. american Journal of Physics, 66(4), 338-352.

Tobin, K. (1990). Research on science laboratory activities: In pursuit of better questions and answers to improve learning. School science and Mathematics, 90(5), 403-418.

Wolf, S. J., y Fraser, B. J. (2008). Learning environment, attitudes and achievement among middle-school science students using inquiry-based laboratory activities. Research in science education, 38(3), 321-341.

Yang, Xiaohan, Luyang Sun, Ying Zhao, Xia Yi, Bin Zhu, Pu Wang, Hong Lin, and Juhua Ni (2015). The experimental teaching reform in biochemistry and molecular biology for undergraduate students in Peking University Health Science Center. Biochemistry and Molecular Biology Education, 43(6), 428-433.

Relación de estilos de aprendizaje y evaluación de contenidos temáticos de asignatura teórico-práctica en estudiantes de 2º semestre de la carrera de Biología

Martínez-García Martha*, Chirino Galindo Gladys, Salazar Rojas Víctor Manuel, Molina González María Graciela, Villanueva Santiago Guadalupe, Olvera Hernández Meztli Tlanezi

Universidad Nacional Autónoma de México, 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: marmartinezgar@hotmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
11/septiembre/2018

Palabras clave:
Estilos de aprendizaje, Contenidos temáticos, Biología

Keywords:
Learning styles, Thematic contents, Biology

RESUMEN

El futuro académico de los estudiantes decretado a través de la elección de carrera no resulta una tarea fácil. La toma de esta decisión crucial para la vida se analiza sobre influencias multifactoriales, por lo que demanda una buena orientación, conocer las inquietudes y habilidades personales para conformar un estilo individual. Son variadas las propuestas metodológicas para establecer el estilo de aprendizaje, en este estudio se ofrecen datos sobre la elección de la carrera de Biología en la FES Iztacala, UNAM y la relación del estilo de aprendizaje en los 10 contenidos temáticos de una asignatura, mediante la aplicación de instrumentos como: prueba objetiva y autoevaluación, encuesta de elección de carrera y la de Kolb a 81 estudiantes, del 2º semestre. La evaluación de esta relación se estableció por un análisis de correlación canónica. Cerca del 75 % de los encuestados eligió Biología como su primera opción y el estilo de aprendizaje preponderante fue el asimilador, para el 50 % de los contenidos. Se propone rediseñar estrategias para la enseñanza del contenido de objetivos.

ABSTRACT

The academic future of students decreed through career choice is not an easy task. This crucial decision for life is analyzed on multifactorial influences, so it demands an adequate vocational orientation, knowing the personal concerns and skills to conform an individual style. Are varied methodological proposals for learning style, in this study provide data on choosing the career of Biology at the FES Iztacala, UNAM and the relationship of learning style in the 10 thematic content of a subject, by applying instruments such as: objective test and self-assessment, career choice survey and Kolb's to 81 students, of the 2nd semester. The evaluation of this relationship was established by a canonical correlation analysis. About 75 % of the respondents chose Biology as their first choice and the predominant learning style was the assimilator, for 50 % of the contents. It is proposed to redesign strategies for the teaching of objective content.

Introducción

La matrícula de ingreso a carreras universitarias ha crecido en los últimos años, un ejemplo de ello es la carrera de Biología en la UNAM, que paso de ser una carrera sin demanda en los 90's a ser la 13ª carrera más solicitada en la UNAM en 2017 (DGAE, UNAM, 2017). Se reportó que en el ciclo escolar 2016-2017, el total de aspirantes a ingresar a esta licenciatura fue de 5,494 personas. De cada 5 estudiantes que pidieron la carrera ingresó 1. Del total de alumnos de primer ingreso 57 % son mujeres y 43 % hombres. (UNAM, 2018). Del total de personas que ingresaron a la carrera de Biología en la UNAM, 436 entraron en la FES Iztacala a su primer año de Licenciatura en el semestre 2018-1 según datos ofrecidos por la jefatura de la carrera.

La asignatura de Laboratorio de Investigación Científica II (LIC II), se sitúa en el 2º semestre de la carrera de Biología, dentro del Plan curricular 2034 (2015), está ubicada dentro del bloque básico, obligatoria, teórica-práctica, con una duración total de 160 horas y con un valor de 12 créditos; se relaciona de manera horizontal con las asignaturas de Biomoléculas, Fisicoquímica y Bioestadística II. Su objetivo principal es delimitar, elaborar, realizar, analizar y estructurar una investigación científica utilizando el método experimental, que lleve a la solución de un problema biológico en el área de biomoléculas; a partir de los conocimientos y procedimientos adquiridos en el curso antecedente (Plan de estudios Biología 2034, 2015, FES Iztacala, UNAM).

Asimismo, se viene desarrollando un patrón académico de formación permanente, a la vez que se observa un aumento de investigación en el aula universitaria, por el interés en conocer métodos de obtención de conocimientos y facilitar y profundizar en el proceso de aprendizaje, así como su vinculación con los objetos de conocimiento (Ventura *et al*., 2012). Esto conlleva a que los alumnos desarrollen conocimientos, habilidades y destrezas que estén orientados a la solución de problemas importantes en una sociedad, que involucra muchos aspectos y condiciones para que esto se logre con un nivel de calidad satisfactorio. Hay diversos factores implicados, algunos de ellos son los contenidos temáticos, los estilos del aprendizaje, así como el alcance y aprovechamiento de los recursos y también las características de cada estudiante (Esguerra y Guerrero, 2010).

Blasco y Mengual (2008), definen a los contenidos temáticos como un conjunto de unidades didácticas (objetivos, contenidos, actividades, evaluaciones, metodología...) que los profesores realizan durante un curso académico en cada una de las diferentes áreas de conocimiento, desarrolladas en un tiempo determinado.

Los docentes tienen que planificar los contenidos temáticos, porque deben resultar comprensivos a los estudiantes, para una propuesta de aprendizaje significativo, servirán para sostener y organizar lo que se va a enseñar, y con base en ellos se planearán los objetivos, los procedimientos (a través de ejes procedimentales) las estrategias y la evaluación, para su transmisión eficaz (Fingermann, 2014), esta batería de acciones son llevadas a cabo por la mayor parte de la plante docente del LIC II, durante el desarrollo de la asignatura.

Diversas investigaciones en Neurofisiología y Psicología expresan que cada individuo tiene una forma o estilo personal de interrelacionarse con el mundo, esto aplica también en el aprendizaje, en donde se han desarrollado diferentes modelos y teorías que apoyan múltiples aspectos que influyen en la manera de aprender (Gómez *et al*., 2004; Pantoja *et al*., 2013).

Velasco en 1996, define el estilo de aprendizaje como un conjunto de características biológicas, sociales, motivacionales y ambientales que una persona lleva a cabo a partir de una información nueva; para recibir, procesar, y cimentar conceptos, categorizar y solucionar problemas, que en conjunto construyen preferencias de aprendizaje y definen su potencial cognitivo.

La elección de un estilo, se afecta por varios factores y se conforman a lo largo del desarrollo personal por tres etapas que son: a) adquisición, desde que nacemos hasta la adolescencia, hay habilidades básicas y estructuras cognitivas; b) especialización, los primeros trabajos y experiencias de la adultez, hay estilos de aprendizaje especializado, formado por socialización; y c) integración, mitad de la adultez hasta la tercera edad, hay expresión del estilo no dominante de aprendizaje en trabajo y vida personal (Kolb, 1984; Gómez, 2011). Además indica que las personas tienen diferentes maneras para aprender, y esas diferencias son las que permiten definir cada uno de los estilos. El plantea la existencia de cuatro estilos de aprendizaje que son: convergente, divergente, asimilador y acomodador (Matalinares, 2003).

Hay muchas investigaciones en torno a estilos de aprendizaje, pero ninguna relacionada con contenidos temáticos; de las más destacadas están la de Martín y Rodríguez en 2003, que analizaron estudiantes de varias carreras en la Universidad de Salamanca, encontrando que los de Ciencias Experimentales muestran un estilo asimilador, y los de Humanidades o Ciencias de la

Educación muestran un estilo divergente. Otra es de Borracci y Arribalzaga en 2015, que estudiaron la relación de los estilos de aprendizaje de Kolb con el éxito o fracaso académico de 116 estudiantes de medicina en Argentina, encontrando que los estudiantes con perfil convergente o indefinido fueron más propensos a abandonar la carrera, y los que egresaron exitosamente fueron asimiladores. Rodríguez *et al.*, en 2017, analizaron los estilos de aprendizaje de Kolb y su distribución en 101 alumnos de Medicina de la Universidad de Chile, encontrando que el estilo de aprendizaje más frecuente en ellos es el convergente con 50,5 %.

La profundización de las investigaciones en estos temas proporcionará una mayor comprensión, y esto es importante ya que en la medida en que se clarifiquen las representaciones que cada autor le ha dado al tema y los modelos que surgen de estos estudios, será más fácil basarse en trabajos previos para avanzar en la investigación y aplicación de los estilos de aprendizaje (Pantoja *et al.*, 2013). Además, el interés pedagógico de conocer qué estilo de aprendizaje manejan los alumnos, es importante ya que en la medida que se disponga de esta información estaremos en mejores condiciones para ajustar la actividad docente y los diseños instructivos a las características de los sujetos, haciendo más eficiente y exitoso el aprendizaje (Martín y Rodríguez, 2003).

Por lo anterior, en este trabajo se presentará información acerca de la elección de la carrera de Biología en la FES Iztacala, referida por una muestra de estudiantes que cursan el primer año y el objetivo central del trabajo es relacionar el estilo de aprendizaje con la evaluación en los contenidos temáticos de Laboratorio de Investigación Científica de 2º semestre de la carrera de Biología.

Metodología

Aplicación de instrumentos

Se aplicó una prueba objetiva de 37 preguntas a 81 estudiantes, sobre diez contenidos temáticos de la asignatura de LIC II, del Plan de Estudios 2034 (2015): Método Científico (MC), Protocolo (PR), Problema Biológico (PB), Objetivos (OB), Diseño Experimental (DE), Equipo y Técnicas del Laboratorio (ET), Conversiones (CV), Disoluciones (DS), Informe de Investigación (II) y Referencias Bibliográficas(RB).

Concluida la primera parte del instrumento; se solicitó a los estudiantes que se autoasignaran una calificación sobre los mismos contenidos temáticos. Además, se requirió que contestaran las preguntas sobre la elección de Biología como primera opción de carrera, de lo contrario, se les pidió que anotaran la carrera correspondiente a su primera opción. También, se indagó sobre el plantel de la UNAM de su preferencia para cursar su licenciatura, y sí conocían el plan actual de la carrera de Biología de la FES Iztacala.

Posterior a esto, se aplicó la encuesta diseñada por Kolb en 1984, a los alumnos al su ingreso del 2º semestre de la carrera de Biología en la asignatura de LIC II, de forma voluntaria y vía electrónica. Kolb asevera que la gente asimila más cuando llega a sus propias conclusiones sobre una experiencia o contenido, lo que le facilita aplicar su aprendizaje a situaciones de vida cotidiana, a través de reflexionar sobre cuatro etapas del aprendizaje; Experiencia Concreta, Observación Reflexiva, Conceptualización Abstracta y Experimentación Activa.

Indicador de aprovechamiento-autoevaluación

Para la calificación del examen se siguió la metodología descrita por Martínez-García *et al.* (2016). Para establecer un indicador basado en el aprovechamiento y la percepción del estudiante sobre los conocimientos acerca de la asignatura de LIC II, se calculó un índice con base en la calificación obtenida de la prueba sobre la autoevaluación del estudiante en el correspondiente contenido temático, estos índices se escriben después de la abreviación del contenido temático con una extensión _A.

Análisis estadístico

Con la intención de evaluar si existe relación entre las capacidades de los estilos de aprendizaje (EC, Experiencia Concreta; CA, Conceptualización Abstracta; EA, Experimentación Activa; OR, Observación Reflexiva) y los resultados obtenidos en 10 contenidos temáticos a partir del índice de aprovechamiento-autoevaluación, derivado de la calificación recibida en la prueba objetiva aplicada a estudiantes sobre su autoevaluación en los mismos contenidos; se realizó un análisis de correlaciones canónicas (ACC) mediante el software XLSTAT©-Pro (Versión 5.03, 2003, Addinsoft, Inc., Brooklyn, NY, USA). Este 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 (Repetto, 1984).

Resultados y discusión

Elección de Carrera Profesional y Plantel de estudios

La elección de la carrera de Biología como primera opción de los 81 estudiantes encuestados fue del 74 %,

en contraste con el 26 %, los cuales eligieron una carrera diferente, como se observa en la Figura 1. Entre éstos últimos, y considerándolos como 100 %, la carrera con mayor porcentaje fue la de Médico Cirujano con el 19 %, Medicina Forense, Neurociencias y Ciencias Genómicas cada una con el 14 %, Física con 9 %, Psicología 5 %, todas las mencionadas pertenecen al área de la Ciencias Biológicas y de la Salud. Entre otras carreras que aportan un 5 % cada una, se encuentran las Ingenierías en Alimentos e Industrial. Finalmente, del área de la Ciencias Sociales y las Artes, se incluyen Teatro, Derecho y Traducción con el 5 %, cada una.

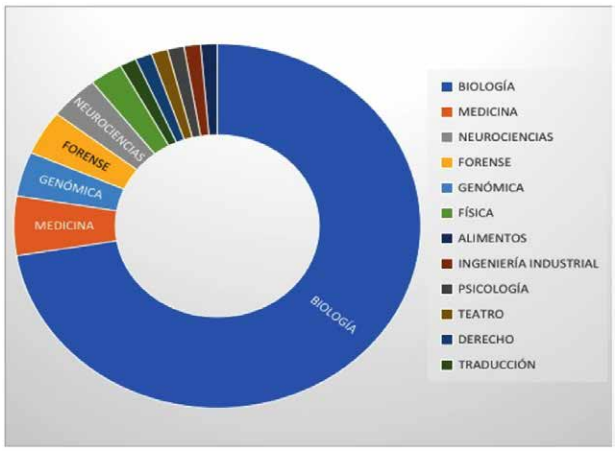


Figura 1. Primera opción de carrera en los estudiantes de Biología, FES Iztacala, segundo semestre, 2018.

El porcentaje que elige la carrera de Biología como primera opción, es moderada, ya que en otras carreras el porcentaje es mucho menor, por ejemplo el de Bibliotecología en la UNAM, y otras carreras (Escalona y Tejada, 2016); además, como bien sabemos, una de las decisiones importantes que el ser humano toma en su vida, es la profesión que desea ejercer y ello conduce a la elección de una carrera universitaria (Covey, 2015).

Pero si no se decide bien, podemos elegir una carrera equivocada, aparte de que en nuestro sistema educativo hay un déficit de programas de orientación vocacional para elegir carrera profesional, lo cual se comprueba en la insuficiente información y asesoría confiable que se brinda a los alumnos respecto a la oferta educativa y sus modalidades, ámbitos y perspectivas de acción, así como apoyos para proseguir una carrera en condiciones de equidad social (Leyva, 2007).

Asimismo, hay muchos aspectos que influyen en la toma de decisiones de los estudiantes: sus destrezas, habilidades, creencias, valores, hábitos de trabajo, intereses, aptitudes e información profesiográfica de la que disponen, y también en función del contexto familiar y la situación general del medio donde se está inserto, para poder decidir acerca del propio futuro (Molina, 2001; De León y Rodríguez, 2008).

Aparte de que la gran mayoría de estudiantes, escogen una carrera universitaria cuando sus resultados en preparatoria les demuestran que no pueden acceder a su primera opción y empiezan a descender en busca de otra opción u otra institución para la cual su puntaje sea aceptable (Leyva, 2007). El problema con esto, es que por lo general, los estudiantes "no hacen lo que quieren sino lo que pueden", y terminan conformándose con estudios que nunca fueron su primera opción.

De León y Rodríguez (2008), nos dicen que una carrera universitaria se debe elegir pensando en la vocación, sin pensar en la posibilidad de quedar fuera de esa carrera. De este modo, se preparará como si no existiera otra opción más que la de alcanzar el único objetivo en la mente del alumno. Con ello se aprende a confrontar la elección con las circunstancias; pero en algunos casos tendrán que generarse alternativas, como estudiar una carrera semejante.

El 9 % de estudiantes desconocen el plan actual de la carrera de Biología de la FES Iztacala, sin embargo, cuando se analizaron los datos entre la población que no eligió Biología, el porcentaje aumenta a 26 %. La FES Iztacala obtuvo el 84 % de las preferencias entre los estudiantes para cursar su carrera de elección, en tanto que solo un 14 % prefería a la FES Zaragoza, entre los encuestados ninguno selecciona Facultad de Ciencias.

En general hay un desconocimiento del contenido curricular de las carreras profesionales, que van dirigidas a los jóvenes del bachillerato a la universidad (Leyva, 2007). Esto afecta tanto a los que escogen su primera opción como a los que no la escogen, y es muy importante que los alumnos conozcan el plan de estudios, ya que tendrían que consultarlo para saber cuáles son los requisitos y los conocimientos necesarios para poder obtener un grado determinado.

Conocer el plan de estudios es vital para entender el proceso educativo al que se están sometiendo. La principal función de dicho plan es crear un individuo que pueda comprender a la perfección los conocimientos necesarios para afrontar nuestro mundo actual; y les genera entendimiento y seguridad de estar cursando las materias apropiadas para darle un sentido de orden y estructura en la búsqueda de éxito académico (Díaz-Barriga, 2014). De alguna forma los estudiantes que no eligieron la carrera de Biología, mostraron no ser de su interés el conocer el plan de estudios de una carrera ajena a su opción.

En cuanto al propósito de representar simultáneamente el patrón de los estilos de aprendizaje y el patrón de agrupamiento de los contenidos temáticos que se revisan en la asignatura de LIC II, a partir de la gráfica del ACC, se puede observar que hay una alta correlación entre los dos grupos de variables analizadas en el espacio de los dos primeros ejes F1 y F2 (81.16 %). Es decir, entre los patrones del indicador de aprovechamiento para cada contenido temático y el de las capacidades para definir cada estilo de aprendizaje entre los estudiantes de LIC II (Figura 2).

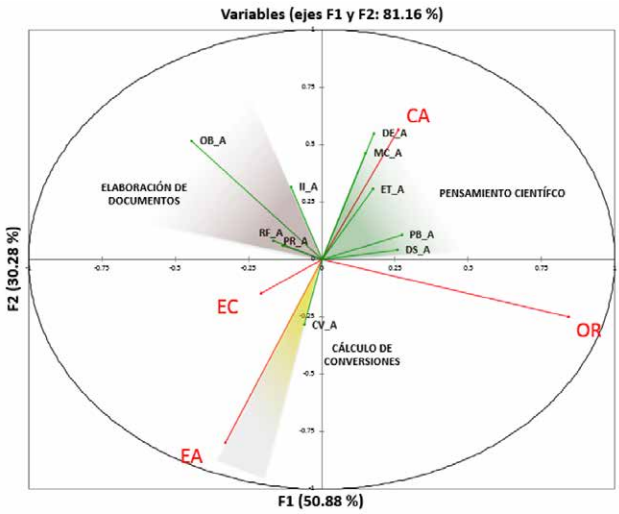


Figura 2. Correlación canónica (ACC) entre los valores de las capacidades de los estilos de aprendizaje (líneas rojas) y los resultados obtenidos en 10 contenidos temáticos a partir del índice de aprovechamiento-autoevaluación, derivado de la prueba objetiva aplicada a estudiantes sobre su autoevaluación (Abreviatura del contenido_A, líneas verdes).

Se distingue la formación de tres grupos, dos que concuerdan con alguna capacidad y el tercero sin relación directa con alguna de las habilidades para definir algún estilo en particular.

Los cinco indicadores de aprovechamiento y autoevaluación correspondientes a los contenidos temáticos; DE_A, MC_A, ET_A, PB_A, y DS_A se perciben a través de capacidades de la conceptualización abstracta (CA), los estudiantes crean conceptos que integran sus observaciones para establecer sus teorías, son pensadores, de tal forma que recae en el estilo de aprendizaje de tipo asimilador según la definición de Kolb, citado en Lozano 2000. Estas características favorecen el abordaje de una asignatura donde el objetivo es el desarrollo del pensamiento científico, el cual para nuestro estudio y para el estilo de aprendizaje de los alumnos, se esta apoyando de la exposición teórica de los temas.

Para la realización del cálculo de conversiones, los estudiantes procesan a través de la capacidad de Experimentación Activa (EA), usan la teoría para resolver los problemas y tomar decisiones, enfatizan en hacer, podría considerarse un estilo de aprendizaje convergente según la definición de Kolb, citado en Lozano 2000. Por tanto, pensamos que lo apropiado para la consolidación de este contenido sería trabajar en la resolución de problemas en clase teórica y posteriormente la práctica durante la fase experimental, aprovechando sus características analíticas.

En el otro grupo se observa que los estudiantes menos reflexivos reciben una mejor evaluación en los contenidos temáticos donde se siguen instrucciones, tales como: reconocer la estructura del protocolo PR_A e informe de investigación II_A, sobre los elementos y orden incluidos en los distintos tipos de referencias bibliográficas RB_A. En este sentido, los objetivos de investigación OB_A están siendo identificados desde la redacción y la sintaxis, más que derivados de un ejercicio de conceptualización abstracta y observación reflexiva como parte de la investigación científica, como se esperaba observar más relacionada con los temas afines al pensamiento científico.

Lo anterior puede explicarse debido a que en dos de las unidades de la asignatura se abordan temas de escritura de protocolo e informe, en ambos documentos de investigación estudiantil deben incluirse los objetivos en un apartado específico y redactados de forma independiente y jerárquica, el objetivo general y los particulares, a diferencia de un artículo científico en donde usualmente el o los objetivos están implícitos en párrafos introductorios, significa entonces, que en la asignatura LIC II, actualmente se trabaja con mayor énfasis en un proceso de redacción, sintaxis y ortografía de los escritos, por tal motivo, el grupo colegiado docente deberá establecer estrategias para que los estudiantes estructuren los objetivos como resultado de un pensamiento científico además de la parte operacional lingüítica.

Por otro lado, es importante resaltar que en este estudio, ningún contenido temático se percibe a través de la capacidad de Experimentación Concreta (EC), donde el aprendizaje no compromete al estudiante con una nueva experiencia, no se enfatiza el sentimiento. Resulta interesante que tampoco, los estudiantes procesen información por Observación reflexiva (OR), lo que implica que pese a sus conocimientos previos aún no llegan a la reflexión sobre las experiencias desde distintas perspectivas, lo cual pudiera estar influenciado por su nivel de madurez, ya que son estudiantes de la primera etapa de la carrera.

Con relación a los estilos de aprendizaje dependiendo de la carrera de elección Matalinares en 2003 señala que para la carrera de Biología el estilo divergente se presenta con mayor frecuencia, contrario a lo encontrado en esta investigación, ya que para la mayoría de contenidos temáticos de LIC II se ubica al estilo de aprendizaje asimilador; este estilo según Matalinares corresponde a carreras como medicina, química y bioquímica. Es importante señalar que en el actual plan de estudios de Biología, las asignaturas de química y biomoléculas se imparten en los dos primeros semestres de la carrera, lo cual pudiera explicar que los estudiantes muestren este estilo, ya que la asignatura de LIC II se imparte en el mismo semestre. También hay que considerar el porcentaje de estudiantes eligieron como primera opción a la carrera de medicina y afines y según Rodríguez *et al.*, en 2017, quien señala que los estudiantes de medicina presentan el estilo convergente, también se encontró entre algunos estudiantes de Biología de la FES Iztacala.

En el mismo estudio presentado en 2003 por Matalinares, donde señala que al analizar los grupos por edad en intervalo de 18 a 24 años, el estilo preponderante es el asimilador, lo cual concuerda con los resultados de presente investigación, sobre este estilo preponderante, al coincidir el rango de edad de los alumnos encuestados de LIC II.

Según Kolb (1984), el aprendizaje es el cómo procesamos las experiencias y se les da sentido, Kolb identificó 2 tipos de acciones de aprendizaje que juegan en el proceso: a) la percepción (las maneras en que captamos nueva información), y b) el procesamiento (los procederes en que resolvemos y transformamos la información en aprendizaje significativo y útil), pero a lo largo del ciclo educativo y de vida, se percibe y procesa de diferente manera, según la etapa en que se encuentren los alumnos.

De tal forma que el estilo asimilador mostrado por los alumnos encuestados presenta las siguientes características: se diferencía por conceptualización abstracta y observación reflexiva, son observadores, oportunos, sintetizan bien, genera modelos, disfruta la teoría, poco empático, planifica, poco sensible, productivos, reflexivos, desarrollan modelos teóricos y usan el razonamiento inductivo; se preocupan por los conceptos más que por las personas (García, 2009), todas estas son características que se necesitan en la carrera de Biología, y son las que distinguen a los alumnos de 2º semestre de la asignatura de LIC II.

Los rasgos del otro estilo encontrado es el convergente: se caracteriza por conceptualización abstracta y experimentación activa; son comprometidos, analíticos, juiciosos, organizados, les gusta experimentar, buen líder, deductivo, lógicos, conceptuales y racionales, hábiles para resolver problemas y tomar decisiones y obviamente con capacidad para experimentar (Martínez-Romero, 2011), rasgos que definen al estudiante de Biología, de la FES Iztacala.

El estilo divergente se especializa por experimentación concreta y observación reflexiva; son imaginativos, creativos, ven situaciones desde diferentes perspectivas, emotivos y no lo encontramos en este estudio. De igual manera, entre nuestros estudiantes no se encontro el estilo acomodador, el cual se distingue por desarrollo de experiencia concreta y experimentación activa, utilizan poco el análisis lógico, son intuitivos, planean, les gusta la acción, y se adaptan fácilmente a circunstancias inmediatas (Gómez, 2011).

La información obtenida de una muestra estudiantil, sirvió para mostrar los estilos presentados por los estudiantes de la primera etapa de la carrera, dependiendo del contenido temático despligan su estilo, además que estos, no son estables y suelen variar en función de las experiencias y necesidades de los individuos. De tal forma que la carrera elegida parece no ser independiente del estilo de aprendizaje. Un estudio de seguimiento de esta población participante, ya en una etapa intermedia o final de la carrera permitiría confirmar el dinamismo del estilo de aprendizaje en los futuros biológos de la FES Iztacala.

Conclusiones

Dentro de la población de estudiantes participantes en este estudio sólo una cuarta parte no eligió la carrera de Biología como primera opción y la FES Iztacala es la dependencia preferente para realizar sus estudios universitarios.

Los estudiantes de la FES Iztacala de la carrera de Biología del segundo semestre presentan un estilo de aprendizaje preponderantemente asimilador y en menor proporción convergente.

Esto nos da una pauta para desarrollar y ajustar estrategias didácticas, según las características de los alumnos, para ser eficaces y exitosos en la regulación del aprendizaje de los estudiantes durante la asignatura LIC II.

Se sugiere el seguimiento de la población de estudio y apoyar con la intervención para el desarrollo de otros estilos de aprendizaje, que complementen las que ya adquirieron.

Agradecimientos

Al Pas. de Ing. Electrónica Salvador Gutiérrez Herrera, por su apoyo en el uso de software. A los docentes de la asignatura por brindar las facilidades para el estudio.

Referencias

Blasco M. J. E., Mengual A. S. (2008). Tema 2 Las unidades didácticas. Recuperado el 25 de Marzo de 2018 de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8092/6/Las unidades básicas de programación.pdf

Borracci R. A., Arribalzaga E. B. (2015). Estilos de aprendizaje de kolb en estudiantes de medicina. *Medicina (buenos Aires),* 75 (2): 73-80.

Covey S. (2015). Las 6 decisiones más importantes de tu vida. 2ª Ed. Grijalbo. 336 p.

DGAE UNAM. (2017). ¿Cómo ingreso a la UNAM? Recuperado el 20 de marzo de 2018 de https://escolar1.unam.mx/pdfs/formasdeingreso17web.pdf

De León M. T., Rodríguez M. R. (2008). El efecto de la orientación vocacional en la elección de carrera. *REMO,* V (13); 10-16.

Díaz-Barriga A. (2014). Construcción de programas de estudio en la perspectiva del enfoque de desarrollo de competencias. *Perfiles educativos*, 36 (143): 142-162.

Escalona R. L., Tejada A. C. M. (2016). Tan lejos, tan cerca: perfil y percepciones de los alumnos de primer curso de Bibliotecología de la UNAM y de la UCM hacia sus estudios. *Invest. Bibliot.,* 30 (70): 165-196.

Esguerra P. G., Guerrero O. P. (2010). Estilos de aprendizaje y rendimiento académico en estudiantes de Psicología. *Diversitas: Perspectivas en Psicología*, 6 (1): 97-109.

Fingermann H. (2014). Ejes temáticos. Recuperado el 20 de Abril de 2018 de https://educacion.laguia2000.com/general/ejes-tematicos

García T. E. (2009). Estilos de aprendizaje: dos modelos teóricos. Modelo de David Kolb: aprendizaje basado en experiencias. Recuperado el 10 de marzo de 2018 de http://files.diana-alamo9.webnode.es/200000015-a3fbfa4f54/Estilos de Aprendizaje.pdf

Gómez N. C. L., Aduna L. A., García P. E., Cisneros V. A., Padilla C. J. (2004). Manual de estilos de aprendizaje. Recuperado el 10 de marzo de 2018 de http://biblioteca.ucv.cl/site/colecciones/manuales_u/Manual_Estilos_de_Aprendizaje_2004.pdf

Gómez P. J. (2011). El aprendizaje experiencial. Recuperado el 20 de febrero de 2018 de www.ecominga.uqam.ca/PDF/BIBLIOGRAPHIE/GUIDE…/3.Gomez_Pawelek.pdf

Kolb D. A. (1984). Experiential learning: experience as the source of learning and development. 1era Ed. Prentice Hall. 256 p.

Leyva P. A. C. (2007). La orientación de carrera; una competencia necesaria y desapercibida. Rev. Mex. Orient. Educ. V 5(11): 37-38.

Lozano A. (2000). Estilos de aprendizaje y enseñanza. 2ª Ed. Trillas. 116 p.

Martín G. A. V., Rodríguez C. M. J. (2003) Estilos de aprendizaje y educación superior. Análisis discriminante en función del tipo de estudios. Enseñanza, 21: 77-97.

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 ingresa a Metodología Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, UNAM. *Rev. Tend. en Doc. e Inv. Quím.* 2(2): 75-81.

Martínez-Romero A., Ortega-Sánchez J. L., Urtíz-Estrada N., Ruiz-Baca E., Alba-Romero J. J., Cervantes-Flores M. (2011). Estilos de aprendizaje que caracterizan a estudiantes de la Universidad Juárez del Estado de Durango, México. *Química Viva*, 3(10): 233-242.

Matalinares C. M. (2003). Relación entre el estilo de aprendizaje y la profesión elegida por estudiantes universitarios. *Rev. Inv. Psicol.*, 6 (1): 73-87.

Molina C. D. L. (2004). Concepto de orientación educativa: diversidad y aproximación. *Rev. Iberoamer. de Educ.,* 35 (1): 1-22.

Pantoja O. M. A., Duque S. L. I., Correa M. J. S. (2013). Modelos de estilos de aprendizaje: una actualización para su revisión y análisis. *Rev. Colomb. Educ.*, 64: 79-105.

Plan de estudios 2034. (2015). de la Licenciatura de Biología de la FES Iztacala. Recuperado el 10 de Abril de 2018 de http://biologia.iztacala.unam.mx/anterior/informacion/plan_biologia_2034.pdf

Repetto E. (1984). Inteligencia, personalidad y rendimiento académico: un análisis de correlación canónica. *Rev. Esp. de Pedag.,* 42 (166): 501-539.

Rodríguez H., Pirul J., Robles J., Pérez L., Vásquez E., Galaz I., Cuellar C., Díaz H., Arriaza C. (2017). Análisis de los estilos de aprendizaje en alumnos de Medicina de la Universidad de Chile. *Educ. Méd.* Recuperado el 2 de abril de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1575181316301541

UNAM. (2018). Oferta Académica UNAM | Biología. Recuperado el 1 de abril de 2018 de http://oferta.unam.mx/carreras/34/biologia

Velasco Y. S. (1996). Preferencias perceptuales de estilos de aprendizaje en cuatro escuelas primarias: Comparaciones y sugerencias para la formación y actualización de docentes. *Rev. Mex. Invest. Educ*., 1 (2): 283-313.

Ventura A. C., Moscoloni N., Gagliardi R. P. (2012). Estudio comparativo sobre los estilos de aprendizaje de estudiantes universitarios argentinos de diferentes disciplinas. *Psicol. Car.*, 29 (2): 276-304.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

¿Por qué y para qué estudiar Biología? Percepción de estudiantes universitarios

Molina González Ma. Graciela[1], Villanueva Santiago Ma. Guadalupe[2], Olvera Hernández Meztli Tlanezi[2], Chirino Galindo Gladys[2], Gutiérrez Herrera Salvador[4] y Martínez García Martha[3]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Colección de Cultivos Bacterianos, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios Número 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Edo. Méx. C.P. 54090. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Investigación Científica II y V, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios Número 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Edo. Méx. C.P. 54090. México.
[3]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, Edo. Méx. C.P. 54090. México.
[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: marmartinezgar@hotmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
11/septiembre/2018

Palabras clave:
Biología, percepción, estudiantes universitarios.

Keywords:
Biology, perception, university students

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue explorar las apreciaciones de estudiantes de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, sobre cursar la carrera de Biología. Para ello se aplicó una encuesta de dos preguntas, ¿Por qué estudiar la carrera de biología? y ¿Para qué estudiar biología?, a 72 estudiantes (19-20 años) de dicha carrera. Las respuestas se clasificaron en cuatro categorías y diversas subcategorías para después obtener la frecuencia. En las respuestas de por qué estudiar biología, el conocimiento e investigación tuvo una frecuencia de 68, seguida por la vocación profesional (58) y por ser una carrera multidisciplinaria (37). En relación al para que estudiar biología, la formación disciplinar tuvo la mayor frecuencia (98), seguida por la profesionalización (9). Por lo que concluimos que los estudiantes eligen biología por interés en el conocimiento e investigación científica y para alcanzar una formación disciplinar y resolver problemas.

ABSTRACT

The objective of the work was to explore the appreciation of students of the Iztacala UNAM, about studying the Biology career. For this, a survey of two questions was applied: Why study the biology degree? and Why study biology ?, to 72 students (19-20 years) of that career. The answers were classified into four categories and various subcategories to later obtain the frequency. In the answers to why study biology, the knowledge and research had a frequency of 68, followed by professional vocation (58) and for being a multidisciplinary career (37). In relation to the fact that to study biology, the disciplinary training had the highest frequency (98), followed by professionalization (9). We conclude that students choose biology for interest in scientific knowledge and research and to achieve a disciplinary training and solve problems.

Introducción

El desarrollo y la calidad de vida de una nación dependerán de sus niveles culturales y científicos, relacionados con la educación superior. Actualmente, la educación enfrenta tres problemas; el crecimiento de la demanda de conocimientos, la diversificación de las disciplinas a enseñar y el encarecimiento de la educación (Bastidas y Vázquez, 2005). Sin embargo, la formación científica ha pasado a ser prioridad para el desarrollo de cualquier país, toda vez que la ciencia depende de la explotación de los recursos, comprensión del entorno, desarrollo tecnológico, valores, etc.

El reconocimiento de los científicos en cuanto a su labor en un país no es tan desconocido, como lo es el punto de vista personal de los y las que se dedican a la ciencia. En el decálogo expuesto por Pérez Tamayo, científico mexicano con amplia trayectoria, sobre motivos para ser un científico, se rescata la importancia en lo personal: para hacer lo que me gusta, para no tener jefe ni horario, para no aburrirme, para usar mi cerebro, para que no me tomen el pelo, para hablar con otros científicos, para aumentar el número de científicos en México, para estar siempre bien contento y no envejecer (Pérez, 2014). Estos motivos, se aplican a todas las ciencias, pero hay un vacío de información sobre el porqué dedicarse en lo particular, a la investigación científica en las disciplinas químico-biológicas.

En el artículo clásico publicado por primera vez en 1986, para celebrar los 75 años la revista American Scientist's y con información actualizada en el 2012 para completar la opinión de 100 científicos e ingenieros sobre las razones por las cuales optaron por ingresar a sus respectivos campos de estudio, las respuestas fueron diversas, pero se visualizan coincidencias, tales como: la influencia de profesores y padres de familia (dedicados a la ciencia), lecturas relacionadas con la ciencia, curiosidad por conocer y explicar, descubrir cosas, servir de modelo a minorías, fomentar valores, y sobre todo la pasión y el gusto por la naturaleza y los fenómenos observados desde la infancia o adolescencia (American Scientist, 2012).

La información señalada en el párrafo anterior, se obtuvo de científicos no mexicanos ya consagrados y en su mayoría de áreas afines a la biología, nos permitimos señalar lo expresado por Lynn Margulis, quién fuera en su momento una referencia para la clasificación de los organismos en cinco reinos, cuando se le cuestionó en su juventud sobre lo que estudiaría, ella contestó "*quiero ser explorador y escritor"*; otros biólogos comentaron, *"parece que siempre iba a ser un biólogo",* al descubrir que podría resolver acertijos y tratar de entender cómo funciona el mundo; a preocuparme por lo que la humanidad está haciendo a la biología del planeta, a la consideración de los ecosistemas y los ciclos globales; descubrí insectos allí a los siete años, y desde entonces me he enamorado de los "bichos". Los puntos de vista vertidos por estos biólogos, son bien estructurados y resalta el hecho de que siempre poseyeran la certeza de la elección de estudiar una carrera científica, en particular ser biólogos, solo que el cuestionamiento y las respuestas se realizaron siendo todos ellos científicos con un vasto camino. La interrogante que queda en el aire es: ¿cambiaría el tipo de respuesta, siendo ellos unos jóvenes bachilleres? Por lo que surge la pregunta ¿los jóvenes en la actualidad que ingresarán o están en sus primeros semestres de una carrera, estarán conscientes de los motivos que los llevaron a elegir estudiar una profesión?

Por lo anterior, enfocar la atención en el proceso de elección de carrera es de suma importancia ya que en los últimos años se ha observado que la demanda estudiantil se concentra en las áreas de Ciencias Sociales y Administrativas (Derecho, Contabilidad y Administración) con cerca del 50 % de los estudiantes, en contraste con las Ciencias Naturales y Exactas que absorben el 2% de la demanda estudiantil, Ciencias Agropecuarias y Humanidades con un 3% cada una, mostrando signos preocupantes de disminución en la matrícula, a pesar de ser áreas de gran importancia para el desarrollo nacional (Cano 2008).

Así mismo, las investigaciones relacionadas con la elección de carrera en las ciencias sociales, han recibido basta atención (Kyriacou y Coulthard, 2000; Martínez y Valderrama, 2010; Nuñez, 2010; Castañeda y Solorio, 2014); por el contrario, en el área de ciencias naturales todavía resta por responder al cuestionamiento de ¿qué se conoce sobre el interés de alumnos que quieren incursionar en ellas?, y de manera específica sobre la carrera de biología; más aún que ésta es la treceava carrera más solicitada en la UNAM (Moreno, 2018).

De los trabajos donde se exploran las motivaciones de aquellos que deciden estudiar una carrera en el área de las ciencias químico-biológicas se encuentra el de Quintana et al (2007), quienes identificaron que los egresados de la Escuela Académico Profesional de Nutrición, ingresaron a la carrera profesional por influencia externa y por conveniencia para desplazarse a otras carreras. Con respecto a las metas y motivos que tuvieron estudiantes para ingresar a la carrera de biología, en España y Colombia, fueron principalmente el interés por las relaciones personales, logro genuino sin prestigio, construcción del conocimiento, motivación para superar

problemas afectivos, el fracaso en los exámenes del estado, la complementariedad de lo disciplinar y pedagógico, por último el interés por el poder y el prestigio (Gámez y Marrero, 2003; Ruiz y Rodas, 2011) En México, el Instituto Nacional de Estadística y Geografía, tienen los datos porcentajes de población que quieren estudiar biología u otras carreras, más no los motivos o intereses de los aspirantes. Siendo entonces, actualmente la biología una de las ciencias donde año con año aumenta su matrícula en las instituciones prestigiadas, el interés de esta investigación es: explorar las apreciaciones de los estudiantes de segundo semestre de la Facultad de Estudios Superiores (FES) Iztacala UNAM, sobre el por qué y para qué cursan la carrera de biología.

Metodología

Participantes en el estudio

Se realizó una investigación de tipo descriptiva en la que se aplicó una encuesta (previo consentimiento, con opiniones y percepciones en preguntas abiertas) a una población de 72 estudiantes de un total de 360 matriculados que cursaban el segundo semestre de la asignatura de "Laboratorio de Investigación Científica II" de la carrera de Biología en la FES Iztacala, UNAM. Los participantes fueron seleccionados al azar, mujeres y hombres de entre 19-20 años de edad.

Instrumento de medición y aplicación.

El estudio fue de tipo transversal y el instrumento utilizado consistió en dos preguntas semiestructuradas (abiertas); en las que se quería explorar la percepción de cada alumno sobre el interés de estudiar la carrera de Biología e indagar sobre la utilidad de esta profesión.

Las preguntas realizadas a los estudiantes fueron:

(1) ¿Por qué estudiar la carrera de biología?

(2) ¿Para qué estudiar biología?

Las preguntas se aplicaron a una muestra dirigida con 72 estudiantes, se les explicó a los alumnos que podían desarrollar las respuestas de manera libre, con una narrativa sin límite de párrafos, pero concreto. El tiempo para contestar las dos interrogantes fue ilimitado.

Análisis de datos

Se realizó un análisis entre pares del contenido de las respuestas dadas por los estudiantes; para cada una de las preguntas, las respuestas se clasificaron en cuatro categorías, las cuales se muestran en la Tabla 1; cada categoría se integró en subcategorías, las cuales se muestran en las Tablas 2 y 3; las subcategorías derivaron del análisis de las particularidades de las respuestas dadas por los estudiantes a las dos preguntas. Con las cuatro categorías generales, se realizó un análisis de frecuencias.

Resultados y discusión

Este trabajo tuvo la intención de explorar los motivos que tiene un estudiante universitario en sus primeros años de integrarse a una carrera científica, como lo es la biología. Korkmaz (2015) menciona que actualmente, los factores como el género, el tipo de escuela, el nivel de educación de los padres y el ingreso tienen un efecto significativo sobre las opciones de carrera de los adolescentes. En la encuesta aplicada en éste trabajo, del total de estudiantes que contestaron las preguntas sobre qué los motivó a estudiar biología, el 65.27% fueron mujeres, el resto 34.73% hombres. Éste resultado no es de sorprender, ya que la incorporación de las mujeres en carreras que solo eran accesibles para hombres, va en aumento. Además el artículo tercero de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, promueve una educación contextualizada en el progreso científico (Secretaría de Gobernación, 2014); aspecto que podría reafirmarse al ampliar el tamaño de muestra.

Con el análisis de contenido de las respuestas sobre ¿para qué y porqué estudiar biología?, se organizaron en cuatro categorías (Tabla 1). En la revisión de la literatura sobre este tema, no se encontró información sobre categorizar las respuestas que guían a los estudiantes a elegir la carrera de biología, aunque Vaidya (2017) menciona siete razones para estudiar biología: 1) curiosidad e interés, 2) proteger el ambiente fuera de la zona de confort, 3) amplia oportunidad en el campo de la biología e interdisciplinaria, 4) interés en la comprensión de la vida, 5) tener habilidades en matemáticas y física, interés en la ciencia de los organismos vivos, 6) salvar a las personas de la hambruna, 7) el mundo necesita biólogos para salvar el mundo. En las subcategorías se puede advertir que hay una clara coincidencia con lo considerado por investigadores biólogos, nos gustaría resaltar dos subcategorías, la cuestión de no volverse millonarios y principalmente el hecho de que el mundo necesita biólogos (Tabla 2), pues ésta respuesta solo la visualizamos en un biólogo dedicado a la investigación y de los alumnos que cursan la carrera de biología en la FES Iztacala, UNAM. Zeigler citado por Vaidya (2017), resume que la elección de una carrera en general debe girar en dos ejes; 1) hacer algo que se ame y 2) hacer algo útil que beneficie a la sociedad, esta idea se pudo detectar

en las respuestas de los estudiantes de la carrera biología FES Iztacala, UNAM.

Tabla 1. Categorías (4) para las dos preguntas semiestructuradas. Cat-Categorías. Elaboración propia.

Cat.	¿Por qué?	¿Para qué?
C1	CONOCIMIENTO E INVESTIGACION	FORMACIÓN DISCIPLINAR
C2	FOMENTAR VALORES	PROFESIONALIZACIÓN
C3	VOCACIÓN PROFESIONAL	MOTIVACIÓN
C4	CARRERA MULTIDISCIPLINARIA	OTROS

¿Por qué estudiar la carrera de biología?

El interés por conocer por qué los estudiantes eligen la carrera de Biología como licenciatura en la FES Iztacala; UNAM, es de vital importancia, pues la matricula año con año va en aumento y los docentes tienen un gran reto en cumplir con las expectativas de los educandos y mejorar tanto planes de estudio como la didáctica.

Los resultados a la pregunta de ¿por qué estudiar la carrera? Que se muestran en la Figura 1 fueron: aumentar el conocimiento de la investigación (C1) presentó la mayor frecuencia (68), la categoría 3 (C3) donde se involucra la vocación profesional tiene el segundo lugar (58); la categoría donde se enfatiza que es una carrera interdisciplinaria y multidisciplinaria (37) el tercer lugar y, por último, la relación con fomentar valores fue la de frecuencia menor (19) (Fig. 1). Los resultados concuerdan con el estudio de Ruiz y Rodas (2011), en que la construcción del conocimiento científico para los estudiantes de Colombia es primordial.

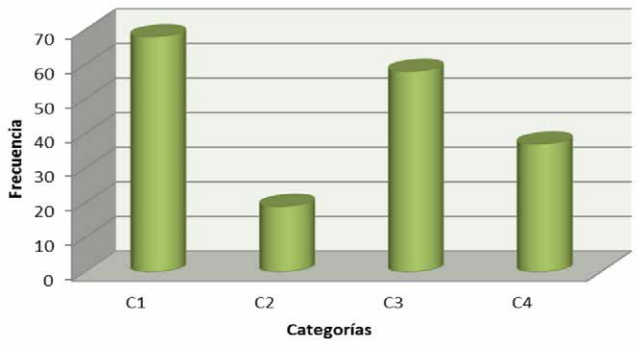


Figura 1. Frecuencia de respuestas para cada categoría con respecto al cuestionamiento de ¿Por qué estudiar la carrera de biología? donde C1: Conocimiento e investigación, C2: Fomentar Valores, C3: Vocación profesional y C4: Carrera Multidisciplinaria.

En la Tabla 2 se muestran las diversas respuestas organizadas en subcategorías, la categoría de conocimiento e investigación y fomentar valores se subdividieron en cinco, mientras que las relacionadas con la vocación profesional y carrera multidisciplinaria fueron las que presentaron mayor variedad de respuestas, 12 y 8 respectivamente.

Tabla 2. Categorías y subcategorías a partir del análisis de contenido para la pregunta ¿Por qué estudiar Biología? C-Categorías. Elaboración propia.

	CATEGORIAS			
SUBCATEGORIAS	C1. Conocimiento e investigación.	C2 – Fomentar valores.	C3 – Vocación profesional.	C4 – Carrera multidisciplinaria.
	Investigar y resolver científicamente problemas reales.	Pensamiento crítico y humanista.	Pasión.	Abarca muchas áreas de conocimiento.
	Comprender, explicar e interpretar la función de los organismos y su relación con la naturaleza.	Fomentar valores de respeto a la naturaleza.	Gusto.	Los biólogos son importantes y escasean.
	Obtener, generar e integrar conocimiento.	Ver el mundo con otros ojos.	Se relaciona con lo que me gustaría estudiar.	Multidisciplinaria.
	Mantener y aprovechar los recursos.	Estar en contacto con la naturaleza.	Curiosidad, Libertad.	Campo laboral amplio.
	Divulgar conocimiento.	Comparación con la biblia.	Vocación.	Área de investigación y aprendizaje en continuo movimiento.
			Viajar y conocer lugares.	Opciones de especialización variada.
			Gusto por el plan de estudios.	Carrera compleja y completa.
			Satisfacción y metas personales.	
			Tener trabajo.	
			Influencia de profesores.	

Para responder la pregunta del porqué estudiar biología, los estudiantes consideran que para desarrollar conocimiento e investigación es importante el comprender, explicar e interpretar la función de los organismos y la relación con la naturaleza, además de la resolución de problemas reales en el contexto científico. A nivel de fomentar valores (C2) los estudiantes consideran que tendrían que estar relacionados con el respeto a la naturaleza a partir de un pensamiento crítico y humanista.

Con respecto a la vocación profesional los estudiantes consideran que debe ser a partir del gusto y la pasión, ya que con ello se tendría mayor interés por las todas las áreas que abarca esta ciencia. Por el contrario, según Gámez y Marrero (2003) para un estudiante de biología, lo segundo más importante es el logro personal, pero un logro centrado en la autoeficacia que, en el prestigio, característico de una carrera de ciencias, seguido por el

interés en superar los problemas personales, dejando en último lugar la búsqueda del reconocimiento de los otros, el poder y el prestigio.

Por ser una carrera interdisciplinaria y multidisciplinaria los estudiantes perciben que al abarcar variedad de áreas de conocimiento y poder resolver varios problemas se tiene la oportunidad de un campo laboral más amplio, de ahí su importancia como carrera profesional, mencionado también por Quintana *et al.* (2007) en un estudio donde los estudiantes de la carrera de nutrición finalizaron sus estudios por convicción propia, al convencerse de que fuera de las aulas el campo laboral es mayor, pues los problemas de desnutrición infantil, en el país de cada vez es más preocupante; siendo también la biología una ciencia donde existe una infinidad de alternativas para resolver cada problemática que enfrenta el país.

El resto de las apreciaciones de los jóvenes de la FES-Iztacala, como el mantener y aprovechar los recursos, estar en contacto con la naturaleza, por vocación, satisfacción personal, influencia por profesores, etc.; fueron de menor frecuencia.

¿Para qué estudiar biología?

La utilidad de esta profesión es clave para un buen aprovechamiento y manejo de recursos de un país, los resultados de este estudio con respecto a la pregunta del ¿Para qué estudiar biología? mostraron que la formación disciplinar es esencial con la frecuencia mayor (98), la categoría C3 y C2 relacionando la motivación y profesionalización fueron las que presentaron menor frecuencia con un 8 y 9 respectivamente (Fig 2).

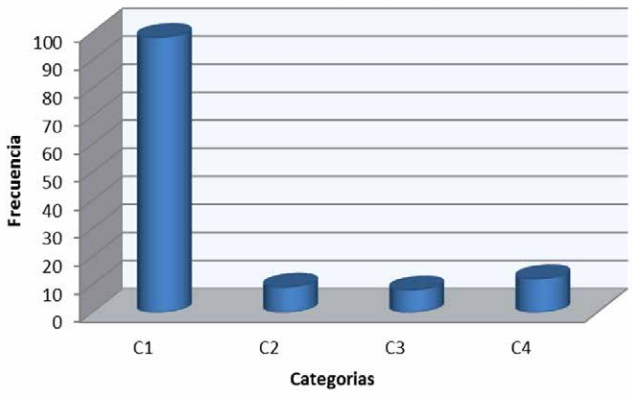


Figura 2. Frecuencia de respuesta para cada categoría con respecto al cuestionamiento de ¿para qué estudiar biología? donde C1: Formación disciplinar, C2: Profesionalización, C3: Motivación y C4: Otros.

Las respuestas organizadas en subcategorias para la segunda pregunta, se muestran en la Tabla 3, la categoría de formación disciplinar fue la que mayor variedad de respuestas presentó (15), resumidas en la primera columna de la tabla, mientras que las demás categorías presentaron como máximo cuatro respuestas.

En las respuestas del ¿para qué estudiar biología? los estudiantes consideran que la formación disciplinar es la base para estudiar esta licenciatura, pues al adquirir, ampliar, construir y transmitir el conocimiento se resuelven los problemas del "mundo" explicando y realizando una interpretación de un todo como también lo reconoce Ruiz y Rodas (2011) en los estudiantes de la Universidad de Caldas, por tanto también será la base para crear conciencia y llevar a cabo un manejo sustentable de los recursos esenciales para el beneficio de una población.

La preocupación de los estudiantes durante su profesionalización es conseguir trabajo, a sabiendas que la competitividad es mayor día con día; sin embargo al abarcar diversas áreas del conocimiento se tendrán ventajas y por ende un campo laboral más amplio. Nuñez (2010) menciona que los alumnos estudiantes de administración, les motiva la expectativa de encontrar trabajo fácilmente, mientras que el alumnado de la carrera de automoción eligen sus estudios sin influencias del entorno, sino por decisión vocacional, por gusto de la profesión elegida.

Tabla 3. Categorías y subcategorías a partir del análisis de contenido para la pregunta ¿Para qué estudiar Biología? C-Categorías. Elaboración propia.

	CATEGORIAS			
SUBCATEGORIAS	C1- Formación disciplinar.	C2. Profesionalización.	C3. Motivación.	C4. Otros.
	Adquirir, construir, ampliar, comunicar y transmitir el conocimiento científico.	Campo laboral amplio.	Metas personales.	Crear valores y conciencia (humanizar).
	Resolver enigmas y problemas del mundo.	Conseguir trabajo.	Sentirse orgullosa.	Hacer cambios en el día.
	Explicación e interpretación del mundo y universo.	Mejora económica.	Obtener título.	Otorga una visión más amplia.
	Crear conciencia de los organismos para su conservación y beneficio.	Ofrecer personas competentes.	Ser feliz.	
	Carrera completa.			
	Estudiar y descubrir especies			
	Entender el mundo.			
	Promover la ciencia en México.			
	Tomar decisiones.			
	Investigaciones innovadoras y útiles.			

Finalmente, el crear y mantener valores, estudiando biología, además de concientizar a la población es importante para lograr aumentar la potencialidad del país, por ello la relevancia de decidir por una opción educativa a nivel universidad. Cano (2008) por su parte, menciona que los valores conllevan a la toma de decisiones congruentes con lo que se cree es correcto o incorrecto. Los alumnos al evaluar las carreras les atribuyen valores y de esta forma la elección de carrera estará sujeta a sus valores personales. El autor considera además las motivaciones externas como; prestigio social y posición económica para satisfacer los deseos de éxito profesional.

Por último, existe coincidencia entre los aspectos que consideran en las subcategorías, como el de crear conciencia de los organismos para su conservación y beneficio (Tabla 2, C1) y el hecho de que el 65.27% de los encuestados fueron mujeres, con lo que menciona Korkmaz (2015) sobre que la sensibilidad ambiental y la autorrealización, son puntos de referencia importantes para que las mujeres decidan sobre una carrera.

Conclusiones

Las apreciaciones de los 72 estudiantes de biología de segundo semestre de la FES-Iztacala, UNAM sobre el interés de estudiar esta carrera se centraron en cuatro factores: el interés sobre el conocimiento e investigación científica, el fomentar valores y la vocación profesional y ser una carrera multidisciplnaria.

Las apreciaciones de los estudiantes participantes de biología de segundo semestre de la FES-Iztacala, UNAM, en referencia a la utilidad de esta carrera mencionan que se debe a la formación disciplinar, a nivel de profesionalización, por cuestiones motivacionales y por concientización.

El interés de los estudiantes principalmente se basa en desarrollar conocimiento e investigación científica en conjunto con el gusto y la pasión.

Por otra parte la utilidad de estudiar esta carrera es para alcanzar la formación disciplinar y colaborar en mayor medida con la resolución de problemas.

Agradecimientos

A los Profesores de la asignatura Laboratorio de Investigación Científica II, por las facilidades para la aplicación del instrumento de evaluación.

Referencias

American Scientist (2012). 75 Reasons to Become a Scientist. American Scientist., 100(4). Recuperado el 4 de mayo del 2018 de https://www.americanscientist.org/article/75-reasons-to-become-a-scientist

Bastidas, V. B. V. y Vázquez, G. J. (2005). La administración de la educación en México. Estudio de la realidad curricular en Licenciatura y Posgrado, 1(2): 1-16. Recuperado el 4 de mayo del 2018 de http://www.colparmex.org/Revista/Art2/10.pdf

Cano C. M. A. (2008). Motivación y elección de carrera. *Revista Mexicana de Orientación Educativa*, *5*(13): 6-9.

Castañeda-Rentería, L. y Solorio-Aceves M. G. (2014). La elección de carrera: entre la vocación y las ofertas institucionales. *Revista de Educación y Desarrollo*, 28: 55-59.

Gámez, E y Marrero, H. (2000). Metas y motivos en la elección de la carrera de psicología. *R.E.M.E.*, 3(5-6).

Gámez, E. y Marrero, H. (2003). Metas y motivos en la elección de la carrera universitaria: Un estudio comparativo entre psicología, derecho y biología. *Anales de Psicología,* 19(1): 121-131.

Korkmaz, H. (2015). Factors Influencing Students' Career Chooses in Science and Technology: Implications for High School Science Curricula. *Procedia Social and Behavioral Sciences*, 197: 966-972.

Kyriacou C. y Coulthard M. (2000). Undergraduates' Views of Teaching as a Career Choice. *Journal of Education for Teaching: International Research and Pedagogy*, 26(2): 117-126.

Martínez-Hernández, A. C. y Valderrama-Juárez, L. E. (2010). Motivación para estudiar en jóvenes de nivel Medio Superior. *Nova Scientia*, 3(5): 164-178

Moreno T. (2018). Solicitudes de ingreso se centran en trece carreras. Recuperado en mayo de 2018 de http://www.eluniversal.com.mx/nacion/sociedad/solicitudes-de-ingreso-se-centran-en-13-carreras

Núñez, B. E. (2010). Los incentivos que motivan a los jóvenes a estudiar formación profesional. Cómo mejorar su horizonte educativo con el marketing. Prisma Social. *Revista de Ciencias Sociales*, 4: 1-34.

Pérez T. R. (2014). 10 razones para ser científico, en el marco del 14 aniversario del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. Recuperado el 7 de mayo de 2018 de https://www.youtube.com/watch?v=vwKW4s9YLog

Quintana, M., Bardález, R y Villarreal, C. (2007), Egresados: razones para estudiar la carrera profesional de Nutrición - Universidad Nacional Mayor de San Marcos. *Anales de la Facultad de Medicina,* 68(2):168-174.

Ruiz O. F. J. y Rodas R. J. M. (2011) Factores motivacionales que orientan la decisión de ingresar a la Licenciatura en Biología y Química de la Universidad de Caldas, Manizales, Colombia. *Revista Latinoamericana de Estudios* Educativos (Colombia), 2(7): 11-35.

Rugarcía A. (1996). La función de la educación. *Didac.,* 33: 6-12.

Secretaría de Gobernación (2014). Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Recuperado el 03 de septiembre del 2018. http://www.dof.gob.mx/constitucion/marzo_2014_constitucion.pdf

Vaidya K. (2017). Why Study Biology? 7 Reasons from the Top Professors to Choose Biology as your Career Field. Recuperado el 1 de mayo de 2018 de https://www.linkedin.com/pulse/why-study-biology-7-reasons-from-top-professors-your-vaidya-phd

Química Ambiental

Química analítica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Evaluación del proceso de coagulación de los ácidos húmicos (*AHs*) en presencia de Fe^{3+}

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: 03/ junio/2018

Aceptado: 04/agosto/2018

Palabras clave: Ácido-húmicos, coagulación, potencial zeta

Keywords: Humic-acid, coagulation, zeta potential

RESUMEN

En esta investigación se realizó la extracción de un ácidos húmico (AHs) de un suelo de Atotonilco (estado de Hidalgo), empleando $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes. El análisis fisicoquímico del ácido húmico extraído (AH-A), utilizando diferentes métodos y técnicas analíticas mostro que sus características alifáticas y poliácidas fueron similares comparadas con el ácido húmico comercial (AH-CH). Con respecto a su capacidad de coagulación con iones de Fe^{3+}, evaluada por medio de lecturas de potencial zeta se evidenció que existe una rápida interacción de los AHs con este metal. Incrementa su coagulación al aumentar la concentración del metal y a un pH mayor de 4, debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos (-COOH) 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 se pudo demostrar la afinidad de los AHs con Fe^{3+} y su importancia en el transporte de nutrientes en sistemas ambientales.

ABSTRACT

In this research the extraction of a humic acid (HAs) from a soil of Atotonilco (Hidalgo state) were performed using $Na_2P_2O_7.10H_2O$ and NaOH as extracting agents. Physicochemical analysis of extracted humic acid (HA-A), were obtained using differents analytical methods and techniques showed that their polyacidic and aliphatic characteristics was similar compared with the commercial humic acid (HA-CH). In regard to its ability to coagulation with Fe^{3+} ions, evaluated through zeta potential values, it was shown that there is a rapid interaction of the HAs with this metal. Coagulation increases at higher metal concentration and an pH higher than 4, because of the greater deprotonation of carboxylic groups (-COOH) 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 with Fe^{3+} and their importance in nutrient transport in environmental systems.

Introducción

La materia orgánica (MO) del suelo es una acumulación de plantas muertas, parcialmente descompuestas y residuos de animales y vegetales, lo que se conoce como biomasa vegetal y animal (Bohn et al., 1993). La MO se encuentra en un estado de descomposición activo estando sujeta al ataque continuo de los microorganismos del suelo. Por lo que la permanencia de este material es transitoria y está siendo renovada continuamente (Ortega, 1981), a medida que aumenta la cantidad de residuos orgánicos agregados a los suelos hay un aumento en el contenido de MO, sin embargo esta cantidad y composición va a depender de diferentes parámetros climatológicos de la zona (Aguilera Herrero, 1989).

En la MO encontramos a las Sustancias Húmicas (SHs) también conocidas con el nombre de humus. Las SHs presentan una estructura extremadamente compleja donde posiblemente no hay dos macromoléculas exactamente iguales. En general los contenidos de SHs, según el tipo de suelo, varían entre 33% y 75% del total de MO, aunque este porcentaje difiere según el tipo de suelo y la profundidad en el perfil del mismo (Lizcano, 2011). Las SHs Pueden ser clasificadas en términos de sus propiedades solubles (Figura 1), es decir en ácidos húmicos (AHs) que son extraídos de los suelos con soluciones alcalinas y convertidos en precipitados insolubles en medio ácido; en ácidos fúlvicos (AFs) solubles tanto en soluciones alcalinas como ácidas (solubles en todo el intervalo del pH) y en huminas que es la MO en los residuos alcalinos (Almendros, 2008).

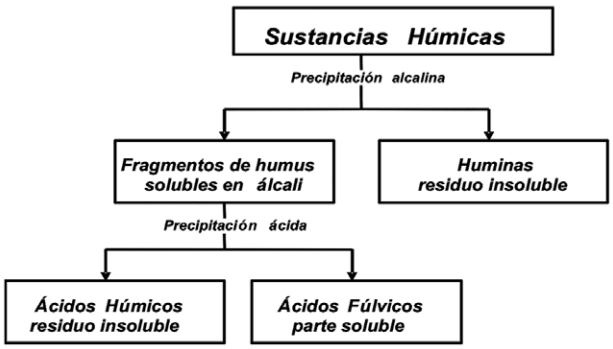


Figura 1. Clasificación de las SHs con base en su solubilidad en medios alcalinos y/o ácidos.

Sin embargo en este trabajo de investigación nos enfocamos a la evaluación de un proceso de coagulación de los AHs por ser los componentes principales y más abundantes de la MO del suelo, por presentar mayor estabilidad en su estructura química comparados con los AFs (Figura 2) y por poseer una gran cantidad y variedad de grupos funcionales característicos, principalmente hidróxidos y carboxílicos (-OH y –COOH) (Stevenson, 1994; Plaza et al., 2006). 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 el transporte de iones metálicos.

Figura 2. Clasificación de las SHs con base en su estabilidad química.

Se trabajó con dos AHs (comercial y extraído en el laboratorio de una muestra de suelo), caracterizados por diferentes técnicas y métodos analíticos (Nieto, 2010), con la finalidad de correlacionar y comparar los resultados que se han obtenido al realizar la evaluación del proceso de coagulación que presentan los ácidos (AH-CH y AH-A) a una concentración de 50 mg/l en presencia de Fe^{3+} a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 mM) e intervalos de pH (5 y 7), para contribuir a la comprensión de los mecanismos de movilidad del metal en los sistemas ambientales, como suelo y agua (Kloster, 2013; Watson et al., 2016).

Metodología

Obtención y preparación de la muestra de suelo

Se trabajó con un AH obtenido del suelo de Atotonilco, Hidalgo (AH-A), siendo un lugar no contaminado y boscoso con una constante degradación y transformación de la biomasa vegetal y animal El muestreo se realizó escarbando de 15 a 20 cm de profundidad (horizonte A), posteriormente la muestra se secó a una temperatura de 60 °C y se tamizo hasta obtener un tamaño de partícula de 1.0 mm, finalmente se colocó en un recipiente completamente limpio y hermético. No obstante, para comparar y correlacionar resultados también se trabajó con un AH comercial CHEMAPEX (AH-CH) obtenido del carbón y con una alta pureza (11.7 % de cenizas) comparado con AHs extraídos en el laboratorio.

Método de extracción y purificación del AH-A

Para la extracción del AH 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 del AH. La mezcla se centrifugo por 10 min a 2300 rpm, desechando el sobrenadante y así continuando la operación hasta tener una parte mínima de líquido, prosiguiendo con el filtrado a vacío utilizando membranas Millipore de tipo GVHP 0.22 µm. El sólido se secó en la estufa a una temperatura de 60°C durante 2 h aproximadamente; se retiró y se colocó en el desecador alrededor de 30 min y finalmente se pesó (Kononova, 1982; Carpio, 2017). Las muestras obtenidas se preservaron (recipientes color ámbar) para su posterior caracterización con diferentes métodos y técnicas analíticas.

Caracterización de los AHs (comercial: AH-CH y extraído: AH-A)

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 (Tipping, 2002).

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.

Espectroscopia 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:

$$\text{Absorbancia} = \varepsilon\, c\, l \qquad (1)$$

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:

$$AT = [\,(Vb - Vm) \times N \times 1000]/mg_{\,(muestra)} \qquad (4)$$

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:

$$\text{meq}\ g^{-1}\ COOH = [(Vm - Vb) \times N \times 1000]/mg_{\,(muestra)} \qquad (5)$$

La cantidad de grupos hidroxilos fenólicos fue calculada por diferencia entre la acidez total y la acidez de los grupos carboxílicos.

Espectroscopia 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}.

Proceso de coagulación de los AHs en presencia de Fe^{3+}

Preparación de soluciones madre

Para llevar a cabo el proceso coagulación de los AHs (AH-CH y AH-A) al interaccionar con Fe^{3+}, se inició por preparar las soluciones madre de 1000 mg/l de cada uno de los AHs, 100 mM de NaCl como electrolito soporte y 10 mM de la sal de $FeCl_3$.

Proceso de coagulación

Se prepararon cuatro soluciones a la primera solución se le agregó 50 mg/l de AH y 15 mM de NaCl como electrolito soporte, con las otras tres soluciones se les agregó la misma cantidad de húmico y electrolito soporte pero se evaluaron diferentes concentraciones de la sal del metal trivalente (Fe^{3+}) a 1, 2 y 3 mM ajustando todas las soluciones a un pH de 5, y posteriormente se realizó el mismo procedimiento descrito pero ahora ajustando las soluciones a pH de 7. Todas las soluciones se dejaron en reposo aproximadamente 16 h y se determinó el potencial Zeta (ζ) utilizando un equipo Malvern modelo Zetasizer nano series (Kloster, 2013a).

Resultados y discusión

El método de extracción resulto ser 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 (AH-A y AH-CH)

Análisis elemental

Con respecto a la relación H/C para los dos AHs, se observa que son de naturaleza aromática en diferentes grados, decreciendo en el siguiente orden: AH-CH > AH-A, ya que de acuerdo a la literatura valores ≤1 predomina el carácter aromático (Kononova, 1982b). 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-CH 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, 1994a) (Tabla 1).

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 su estructura (Tabla 1).

Espectroscopia UV/Vis

A pesar que los espectros de los AHs caracterizados presentan la misma tendencia (Figura 3), existen pequeñas diferencias que arrojan diferentes valores en su respectivo cociente E_4/E_6 (Tabla 1). Sin embargo, y de acuerdo a lo reportado en la literatura (Stevenson, 1994b), 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-CH > AH-A. Esto último coincide con el porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio obtenidos mediante el coeficiente de absortividad molar (Chin et al., 1994).

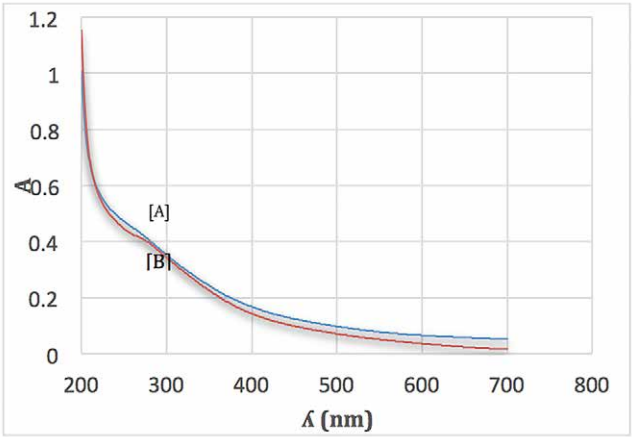


Figura 3. Espectros de absorción UV/Vis: [A] AH-CH y [B] AH-A, 10 mg/L, pH =11.09, longitud de celda: 1 cm.

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 (Ritchie y Perdue, 2003a; Plaza et al., 2006b). Debido a la presencia de estos grupos los AHs tienen propiedades

ácidas y la capacidad de intercambiar iones (mayor CIC). Los resultados del análisis se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los AHs en estudio.

Parámetros	ÁCIDOS HÚMICOS	
	AH-CH	AH-A
H/C	0.95	1.05
O/C	1.39	0.68
C:H:N:O	66:63:1:92	19:20:1:13
%Cenizas	11.70 (1.00)	6.09 (1.34)
$\varepsilon_{(280)}/_{(L\ (mol\ de\ CO)^{-1}\ cm^{-1})}$	1 409.00	1 158.01
%Aromaticidad	77.17	64.64
P.M.	6 110.32	5 110.44
E_4/E_6	2.07	4.26
Acidez Total $(meq\ g^{-1})$	8.00 (4.06)	10.55 (3.28)
COOH $(meq\ g^{-1})$	3.33 (1.36)	4.58 (3.22)
OH $(meq\ g^{-1})$	4.67 (2.71)	5.97 (6.24)

% DER entre paréntesis para un total de seis y tres análisis. Resultados que no reportan %DER ≤1.

Del análisis de la Tabla 1 se observa que en la relación O/C, el AH-CH 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.

Espectroscopia de IRTF

Los espectros de IRTF de los AHs (AH-CH y AH-A) revelaron 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 4).

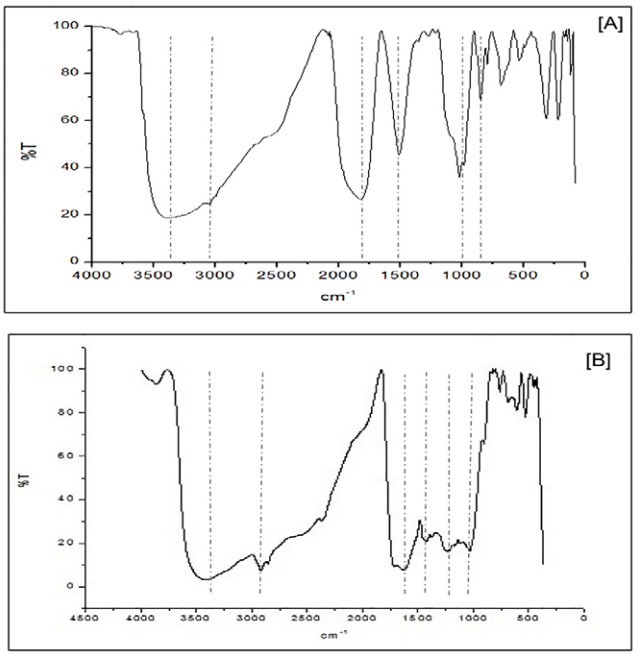


Figura 4. Espectro de IRTF: [A] AH-CH y [B] AH-A, analizados en pastilla: con 2.0 mg demuestra en 200 mg de KBr.

De esta forma se puede concluir que en los dos AHs la aromaticidad, peso molecular y el grado de humificación decrece en el siguiente orden: AH-CH > AH-A, sin embargo en lo que respecta al grado de acidez decrece en el siguiente orden: AH-A > AH-CH tomado en cuenta todos los resultados obtenidos por AE, UV/Vis, titulaciones ácido/base e IRTF.

Estudio del proceso de coagulación de los AHs en presencia de Fe^{3+}

El efecto positivo sobre el ζ (cuando el potencial se vuelve menos negativo) debido la presencia del metal (contra-ion), se explica por la reducción de la carga del AH 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, en este caso con el Fe^{3+}, quien presenta una mayor interacción con los grupos carboxílicos ($-COO^-$) 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 15 mM de NaCl como electrolito soporte. Así, se evaluó bajo estas condiciones el efecto del incremento de la concentración del Fe^{3+} 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 y 6.

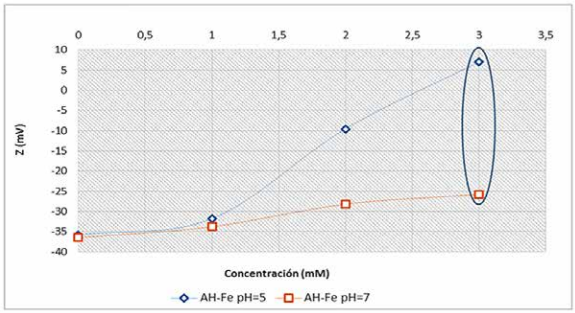


Figura 5. Efecto de la concentración de Fe^{3+} en el ζ del AH-CH a pH = 5 y 7.

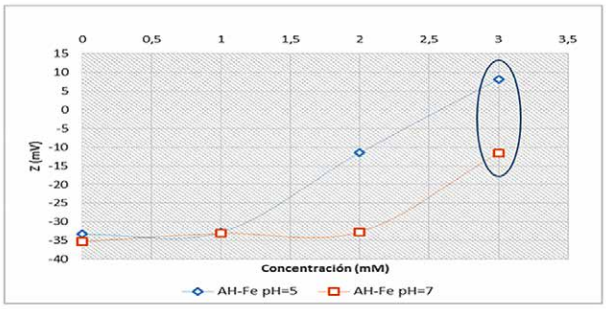


Figura 6. Efecto de la concentración de Fe^{3+} en el ζ del AH-A a pH = 5 y 7.

El estudio del efecto de variación de la concentración (1, 2 y 3 mM) de Fe^{3+} a pH de 5 y 7 mostró que la interacción es mayor a pH de 5. Así, como se presenta en la Tabla 2 los valores promedio obtenidos del ζ del AH-CH y AH-A en ausencia del metal y en la Tabla 3 se presentan los valores promedio de los mismos AHs en presencia del metal y podemos observar como los resultados se vuelven menos negativos o positivos al ir aumentando su concentración.

Tabla 2. Determinación del ζ de los AHs (AH-CH y AH-A) a pH = 5 y 7.

Muestra	Potencial Zeta (ζ)	
	pH = 5	pH =7
AH-CH	-35.8 (7.35)	-36.5 (4.98)
AH-A	-33.3 (3.74)	-35.3 (3.29)

(en paréntesis %DSR de tres análisis)

Tabla 3. Determinación del ζ de los AHs con Fe^{3+} (1, 2 y 3 mM) a pH = 5 y 7.

Muestras	Potencial Zeta (ζ)		
	pH = 5		
	1mM	2mM	3mM
AH-CH-Fe	-31.8 (2.23)	-9.53(7.30)	7.03
AH-A-Fe	-32.8 (10.60)	-11.5	8.15 (3.06)
Muestras	pH =7		
	1mM	2mM	3mM
AH-CH-Fe	-33.8 (4.27)	-28.2	-25.8 (2.45)
AH-A-Fe	-33.1 (2.63)	-32.7 (4.50)	-11.6

(en paréntesis %DSR de tres análisis)

Se observa como el ζ se vuelve menos negativo cuando AH interacciona con Fe^{3+}, lo cual muestra un proceso de coagulación al aumentar la concentración del metal y a un pH de 5 (Tabla 3).

Conclusiones

Con el método de extracción utilizando con $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes, se obtuvo un AH-A muy estable y poliácido, al igual que el AH comercial (AH-CH), como consecuencia tienen una gran capacidad de intercambio catiónico, lo cual favoreció las interacciones con Fe^{3+} al aumentar la concentración del metal, llevándose a cabo el proceso de coagulación y favoreciendo dicho proceso a pH de 5, provocando la disminución de la carga neta negativa de la macromolécula, 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

Aguilera-Herrero M. (1989). Tratado de edafología de M*éxico*. 1ª Ed. México, D.F.: Facultad de Ciencias.

Almendros G. (2008). Revisión analítica de sustancias húmicas en suelos y compost. *soilACE*, p.239-255. Recuperado el 2 de mayo de 2018 de: https://www.soilace.com/pdf/pon2008/d26/Cas/04_GAlmendros.pdf

Bohn H. L., McNeal B. L., O'connor G. A. (1993). Química del suelo. 1ª Ed. México: Limusa.

Carpio-Domínguez K. (2017). Análisis fisicoquímico de ácidos húmicos y evaluación cinética de su agregación con iones Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+}. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

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. p. 63-105.

Licona Sánchez T. J. (2007). Extracción y Análisis Fisicoquímico de Ácidos Húmicos y su Interacción con Interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

Lizcano D. (2011). Caracterización fisicoquímica y espectroscópica de lignitos nacionales. Tesis de Licenciatura. Venezuela.

Nieto Velázquez S. (2010). Estabilidad de los ácidos húmicos y su influencia en la interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

Ortega-Torres D. (1981). Química de suelos. Departamento de suelos. Universidad Autónoma de Chapingo. Texcoco, México.

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.

Stevenson F. J. (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions. 2nd Ed. Willey Interscience, New York, NY.

Tipping, E. (2002). Cation binding by humic substances. West Nyack, N.Y. USA: Cambridge University Press.

Watson M. A., Tubi´c A., Agbaba J., Niki´c J., Maleti´c S., Molnar Jazi´c J., Dalmacija B., (2016). Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. *J. Hazardous Materials*. 312:150–158.

Ventajas analíticas de las técnicas de vapor frío por borohidruro de sodio (NMX-AA-051-SCFI-2016) y por cloruro de estaño (ISO12846:2012) en el análisis de mercurio

Valladares Rodríguez María Rita*, Flores Valverde Erasmo, Martínez Valencia Paulina.

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. Sn. Pablo 180, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: mariaritauam@gmail.com

Recibido:
23/mayo/2018

Aceptado:
30/septiembre/2018

Palabras clave:
Vapor frío,
análisis de mercurio,
generador de hidruros.

Keywords:
Cold vapor,
mercury analysis,
hydride generator.

RESUMEN

El mercurio es un elemento altamente tóxico, es volátil a temperatura ambiente y debido a su elevada presión de vapor con respecto a la de los metales, a 20°C éste se libera continuamente al ambiente en forma natural y también debido a las actividades antrópicas que favorecen su presencia en el ecosistema. De esta manera el mercurio llega al suelo, aire y agua. La preocupación de organismos internacionales y gubernamentales por cuidar la salud de la población, llevó a incluir al mercurio, como uno de los parámetros con mayor restricción en los límites máximos permisibles (LMP) para el agua potable, así, en México actualmente el LMP es 0.001 mg/L y su tendencia es a disminuirlo. Esta circunstancia ha llevado a la optimización de las técnicas analíticas que lo cuantifiquen. En este trabajo se muestran los resultados de dos técnicas analíticas por vapor frío: con borohidruro de sodio y el método ISO12846:212, cuyos alcances son de µg/L.

ABSTRACT

Mercury is a highly toxic element, it is volatile at room temperature and due to its high vapor pressure, at 20 ° C, it is released continuously to the environment in a natural way and also due to the anthropogenic activities that favor its presence in the ecosystem . In this way the mercury reaches the ground, air and water. The concern for international and governmental organizations to take care of the health of the population, led to the inclusion of mercury, as one of the parameters with the greatest restriction in the maximum permissible limits (LMP) for drinking water, thus, in Mexico, currently the LMP is 0.001 mg / L and its tendency is to decrease it. This circumstance has led to the optimization of the analytical techniques that quantify it, in this work the results of two cold vapor analytical techniques are shown: with sodium borohydride and the method ISO12846: 212, whose scope is µg /L.

Introducción

El mercurio es un elemento altamente tóxico, es volátil a temperatura ambiente, debido a su presión de vapor de 0.0012 mm Hg a 20°C, mayor a la de los metales, éste se libera continuamente al ambiente en forma natural y también debido a las actividades antrópicas han triplicado la presencia del mercurio en la bioesfera favoreciendo su presencia en el ecosistema (Joint EPA/ASTDR, 2012; Mason, et al, 2012). El mercurio que llega a los océanos y a los cuerpos de agua, en sus distintas formas, en un ambiente disminuido en oxígeno, se reduce a mercurio elemental por acción de las bacterias del género *Pseudomonas* y así se puede evaporar; otra ruta que sigue este elemento en forma de Hg (II) y en condiciones aerobias por acción de las bacterias del género *Neurospora,* es la formación de metilmercurio $(CH_3Hg)^+$, aunque por vía anaerobia también puede metilarse el mercurio en los sedimentos (Díaz y Cortés, 2017), por la acción de las bacterias metanogénicas, siendo éste el compuesto más peligroso para los seres vivos, ya que en esta forma puede atravesar la membrana biológica, es liposoluble y presenta afinidad por los grupos sulfhidrilos de las proteínas, entrando así con gran facilidad a la cadena trófica (Albert, 1990). El metilmercurio puede volver a metilarse por acción microbiana a dimetilmercurio, que es un compuesto menos peligroso para los seres vivos. La metilación del mercurio puede explicarse debido a que el mercurio (II) es adsorbido por partículas presentes en el agua con un factor 25 veces mayor que su concentración en el agua, siendo mayor la capacidad de adsorción de algunas plantas acuáticas, como las algas que llegan a ser hasta 104 veces mayor su concentración que en el agua que las contiene, ya que el ión mercurio es insoluble en las condiciones del agua marina y dulce, por lo que se volatiliza y posteriormente con la lluvia baja al suelo y el agua (Díaz y Cortés, 2017; Albert, 1990). Debido a estas circunstancias, al alimentarse los microorganismos, ingieren el mercurio que se encuentra adsorbido en las partículas de su sustrato, por lo que al metabolizarlas producen los compuestos metilados. De esta manera el mercurio llega al suelo, aire y agua.

La preocupación de organismos internacionales, gubernamentales por cuidar la salud de la población, llevó a incluir al mercurio, como uno de los parámetros con mayor restricción en los límites máximos permisibles (LMP) para el agua potable, así, en México actualmente el LMP es 0.001 mg/L (NOM-127-SSA1-1994) y debido a su alta toxicidad, se requiere determinar su presencia en concentraciones inferiores a este valor. Por lo que esta situación ha llevado a la necesidad de optimización de las técnicas analíticas que lo cuantifiquen.

Metodología

En este trabajo se muestran los resultados de dos técnicas analíticas por vapor frío: la de la norma NMX-AA-051-SCFI-2016 y el método ISO12846:212, en ambos casos sus alcances son de µg/L.

Método analítico de la norma NMX-AA-051-SCFI-2016

El análisis se realizó por absorción atómica en vapor frío con generación de hidruros, se trabajó a una longitud de onda de 253.7 nm. El equipo usado es un espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC AA932 y el generador de hidruros de flujo continuo GBC HG3000 con flujo de la disolución de 30 ml/min, se usó como gas de arrastre argón de alta pureza de la marca Infra, a una presión de 30 a 60 psi.

Curva tipo de Mercurio

Para la preparación de la curva tipo se usó el estándar de Mercurio marca Sigma-Aldrich, de 1000 mg/L al 12%, con el que se prepararon dos disoluciones de concentraciones de 10 mg/L y 0.1 mg/L (100 µg/L), siendo ésta última la disolución de trabajo. A partir de la disolución de trabajo se preparó la curva tipo, que constó de cinco concentraciones en unidades de µg/L: 0.5, 2.0, 5.0, 9-0, 10.0, como se muestra en la Figura 1, el volumen de estas disoluciones es de 100 ml. Para la selección de los puntos de la curva se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones. El primer punto debe ser igual o mayor al límite de cuantificación del método, y el último punto debe estar dentro del intervalo lineal como lo indica la norma NMX-AA-051-SCFI-2016, 2016. La digestión se realizó con 2 ml de H_2SO_4, 1 ml de HNO_3 concentrado, 6 ml de disolución de $KMnO_4$ al 5% o continuar adicionando hasta que permanezca el color, añadir 3.5 ml de $K_2S_2O_8$ al 5%. Cada estándar se debe calentar a baño maría durante dos horas, una vez que esté a temperatura ambiente, se les adiciona la cantidad necesaria de disolución de clorhidrato de hidroxilamina al 10% hasta que desaparezca la coloración obscura del estándar, control y blanco digeridos.

El borohidruro de sodio que se ocupa para la reducción del mercurio debe tener concentración del 0.6% p/v.

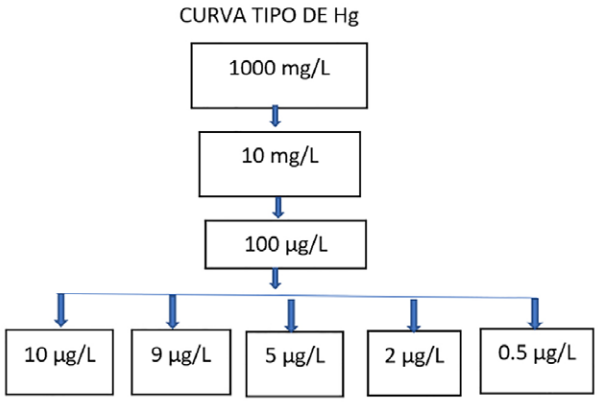


Figura 1. Disoluciones para la preparación de la curva tipo.

Método analítico de la norma ISO12846:212

La norma ISO 12846:212 Calidad del agua. Determinación del mercurio. Método mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) con y sin enriquecimiento. Esta norma establece dos métodos para el análisis de mercurio en agua potable, superficial, en agua de lluvia y agua residual. Uno de los métodos es el de enriquecimiento por amalgamación en soporte de oro/platino, que reporta en el intervalo de trabajo de 0.01 µg/L a 1 µg/L, con un límite medio de cuantificación de 0.008 µg/L, que proporcionan una orientación de los valores que se pueden esperar con esta técnica analítica. En el método sin enriquecimiento de la ISO 12846:212, tiene un intervalo de trabajo inicial de 0,05 µg/L a 1 µg/L, con un límite de cuantificación medio promedio de 0.024 µg/L.

En este trabajo se estudió el método para el análisis de mercurio sin enriquecimiento, que consiste en que después de la digestión, el mercurio de la disolución es oxidado a Hg (II) con una disolución de $KBrO_3$-KBr y posteriormente reducido a mercurio elemental con cloruro estanoso en disolución, que será transportado por un gas inerte a la celda de cuarzo del instrumento de absorción atómica.

Curva tipo de Mercurio

La curva tipo se preparó con el mismo estándar de mercurio que se usó con el método de borohidruro de sodio, Sigma-Aldrich. A partir de esta disolución se prepararon las siguientes disoluciones de trabajo: 10 mg/L, 100 µg/L, 1 µg/L y a partir de la disolución de

0.5 µg/L, 1 µg/L, 2 µg/L, 4 µg/L, 5 µg/L, a cada una de estos estándares, al control y al blanco se les agregaron los siguientes reactivos, 1.0 ml de ácido clorhídrico concentrado, 2 ml de disolución de bromato de potasio-bromuro de potasio. La disolución de bromuro de potasio debe tener una concentración de 0.0333 mol/L, la concentración de bromuro de potasio debe ser de 0.2 mol/L y la proporción en la que se mezclan es 1:1.

El Cloruro estanoso (II) que reducirá el mercurio deberá tener una concentración de 20 g/L.

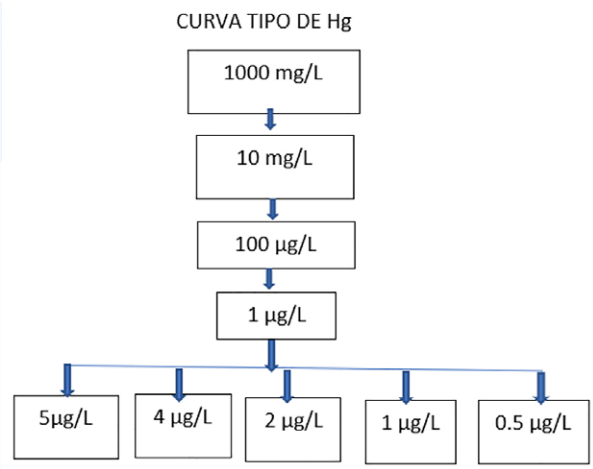


Figura 2. Disoluciones para la preparación de la curva tipo.

Resultados y discusión

Se prepararon 10 curvas tipo para cada método analítico comparado. El límite de cuantificación medio obtenido para el análisis con la metodología de la norma NOM-AA-051-SCFI-2016, fue de 1.04 µg/L, el límite de detección observado fue de 0.62 µg/L y el porcentaje de recobro de la muestra control obtenido fue del 93%.

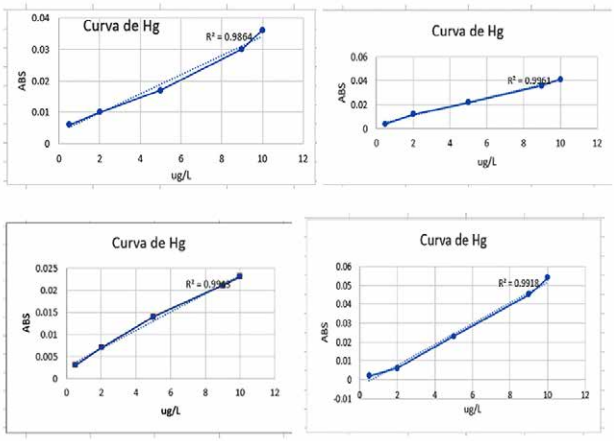


Figura 3. Curvas de calibración obtenidas con el método analítico por generación de hidruros con borohidruro de sodio.

Con la metodología de la norma ISO12846:212 se desarrollaron 10 curvas tipo, obteniéndose como límite de cuantificación medio de 0.043 µg/L y un límite de

detección de 0.28 µg/L, con un porciento de recobro del 90 %.

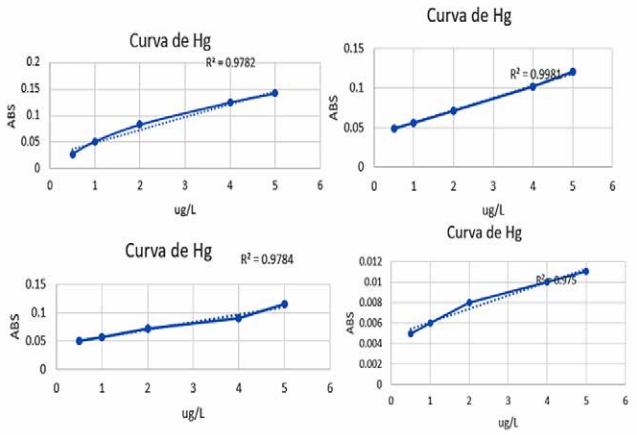


Figura 4. Curvas de calibración obtenidas con la técnica analítica de cloruro estanoso.

Conclusiones

Observando los resultados obtenidos de las curvas de calibración de las figuras 3 y 4, se aprecia que en último valor de la concentración de Hg el valor de la absorbancia pierde la linealidad, lo que puede indicar que el intervalo superior de la curva de calibración debe disminuirse a 9 µg/L para la detección con borohidruro de sodio y a 4 µg/L para su análisis con cloruro de estaño (II).

En lo que respecta a la sensibilidad de la señal, es posible apreciar que la diferencia entre la magnitud producida para un mismo estándar es aproximadamente del orden de 20 veces mayor para el análisis con cloruro de estaño (II), por ejemplo, para el estándar de 0.5 µg/L se registra una señal de absorbancia de 0.002 (con borohidruro de sodio), mientras que la absorbancia para la medición con cloruro de estaño (II) registra un valor de 0.049.

Los resultados observados permiten suponer que la reacción de reducción del mercurio con el borohidruro de sodio sucede a menor velocidad que la que se presenta con el cloruro de estaño (II) o que sea una reacción con mayor rendimiento para este último reactivo reductor, de esta manera se podría explicar la amplificación de la señal en la absorbancia.

$$BH_4^- + 3H_2O + H^+ + Hg^{2+} \longrightarrow H_3BO_3 + Hg^0 \uparrow + 8H^*$$

Es recomendable realizar mayor número de experimentos y realizar las determinaciones estadísticas (precisión, exactitud, repetibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, coeficiente de variación, incertidumbre) para validar los métodos analíticos. Sin embargo, es importante señalar que ambas técnicas analíticas están cercanas al alcance que establecen.

Referencias

Albert L. (1990). Curso Básico de Toxicología Ambiental. 1ª Ed. Limusa, p 123-133.

Díaz A. C. J., Cortés P. S. B. (2017). Contaminación en Bogotá y su conurbano. 1ª Ed. Universidad Central, p. 62-68.

ISO (2012). ISO12846:212 Water Quality- Determinatio of mercury- Method using atomic absortion spectrometry (AAS) with and without enrichment. ISO.

Joint EPA/ATSDR National Mercury Cleanup Policy Workgroup. (2012). Chemica-Specific Health Consulation. Recuperado el 11 de junio de 2018 de https://www.atsdr.cdc.gov/emergency_response/Action_Levels_for_Elemental_Mercury_Spills_2012.pdf

Mason. P. R., Choi L. A., Fitzgerald F. W., Hammerschmidt R. C., Lamborg H. Carl., Sorensen L. A., Sunderland M. E. (2012). Mercury Biogeochemical Cycling in the Ocean and Policy Implications. *Environmental research* 119: 101-17.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2016). *NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua.- Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas*-. Diario Oficial de la Federación.

Secretaría de Salud (1994). 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. México. Diario Oficial de la Federación.

Química del agua

Water quality indices in a lagoon system with screens in Mexico

García Martínez Magdalena [1], Barceló Quintal Icela Dagmar[1], Osornio Berthet Luis Jesús[1], Solís Correa Hugo Eduardo[1], García Albortante Julisa[1], Beltrán Rocha Julio César.[2]

[1]Basic and Engineering Division, Chemistry and Physical Chemistry of Environmental Area, University Autonomous Metropolitan-Azcapotzalco, Azcapotzalco, Mexico
[2]Laboratory of Biotechnology and Laboratory of Photocatalysis and Electrochemistry, Faculty of Chemical Sciences, UANL, Mexico

* Corresponding author: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Sistema lagunar piloto, mamparas, calidad del agua

Keywords:
Lagoon system pilot, screens, Index quality

RESUMEN

Se presenta la eficiencia del tratamiento del agua residual municipal de un sistema lagunar piloto conformado con canales, donde cada uno contiene formas curvas con pendientes que mejoran la capacidad del tratamiento y evita las zonas muertas. La eficiencia del tratamiento de este sistema se evaluó a través del Índice de Calidad del Agua (ICA) en varios sitios de la laguna, midiendo los diferentes parámetros en varias secciones de este. El ICA resume estos parámetros y genera un criterio confiable de la calidad del agua evaluada. El ICA obtenido en el Sistema Lagunar fue "contaminado" al principio hasta "aceptable" a la salida del sistema de acuerdo con el modelo aplicado por CONAGUA. Por lo tanto, se concluye que el agua de tratamiento podría ser aceptable para riego.

ABSTRACT

The efficiency of municipal wastewater treatment of a lagoon pilot system with channels where each one contains curved forms with slopes that improve treatment capacity and avoids dead zones is presented. Treatment efficiency of this system was evaluated through the Water Quality Index (WQI) in several sites of the lagoon, measuring the different parameters in several sections of this. WQI summarizes these parameters and generates a reliable criterion of water quality evaluated. WQI obtained in the Lagoon System was "contaminated" at the beginning until "acceptable" at the exit of the system, according to the model applied by CONAGUA. Therefore, it is concluded that treatment water could be acceptable for irrigation.

Introduction

Stabilization lagoons are an interesting alternative treatment since they allow simple wastewater management, nutrient recirculation and primary food production in the food chain (Oswald, 1995). Its popularity is due to its simplicity of operation, low cost and energy efficiency. However, as Abbas, (Abbas, 2006) pointed out (Thirumurthi, 1991), "despite their apparent simplicity, stabilization lagoons are complex biochemical reactors that require adequate design" rather than the type of mathematical model that is used for its design, it is necessary to take into account the environmental conditions that determine its form of operation.

According to Peña and Mara, (2004) stabilization lagoons are usually the most advisable method for wastewater treatment of domestic and municipal origin in developing countries, that is, those that receive pretreated wastewater in lagoons primary stabilization or in sedimentation tanks (Hosetti and Frost, 1998). LEARs can be used as a system of total or partial treatment and if used in series produce effluent with better sanitary conditions than other treatment systems, (Horan, 1996; Abis and Mara, 2005).

The main objective in maturation ponds is removal of pathogens and nutrients, mainly nitrogen and phosphorus (Kayombo, et al., 1999, Saenz, 1985). The lagoons are designed for BOD removal (Ballinger and Lishka, 1962) and COD (Shilton, 2005), based on a superficial organic load (OM), (Mara and Pearson, 1998). Maturation lagoons are shallow units (1.0-1.5 m) and have less vertical stratification, while well oxygenated throughout the day entire volume. Stabilization lagoons are used for treatment of wastewater which comes from different sources (Abis and Mara, 2005).

The study of municipal wastewater treatment is presented at the Metropolitan University Autonomous-Campus Azcapotzalco in Mexico City, Mexico, through a pilot lagoon system which could be implemented in rural communities (Figure 1). In the present study, stabilization lagoon presented has a length of 12.15 meters and 8 meters in width and is divided with 7 channels and six screens, in order to avoid short circuits, i.e. dead zones, on the one hand and on the other the fact of building this number of channels homogenize the water flow tending to a piston flow, it is important to mention that were constructed with porous block, because it was observed in previous works (Rosas de Alva, et al., 2010) that the bacterial film was better fixed to a porous material, which allowed a greater proliferation of algae.

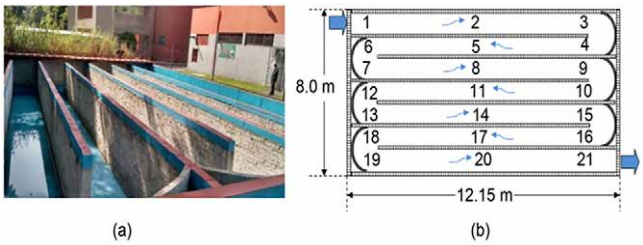


Figure 1. **(a)** Lagoon system. **(b)** Location of sampling sites in maturation lagoon.

It is also important to mention that built at the end of each channel shape curved with slope generates that water flow can be leaded, improving in turn hydraulic retention time (García-Martínez, et al., 2017, García-Martínez doctoral thesis, 2018), see Figure 1

The purpose of this study was to establish a WQI for a lagoon system in Mexico City, 21 sampling sites were selected. Water samples were collected for winter and spring season. The pH, suspended solids, dissolved solids, electric conductivity, alkalinity, total hardness, dissolved oxygen, nitrates, and biochemical oxygen demand was analyzed.

Methodology

In situ measures

In order to determine the behavior of the Lagoon System as a function of parameters: temperature, pH, conductivity, redox potential (ORP), dissolved oxygen (DO), total solids suspended (TSS) sites in seven mentioned channels were defined. pH was determined according to the NMX-AA-008-SCFI-2000 (NMX-AA-008-SCFI-2000) standard, while temperature was determined according to NMX-AA-007-SCFI-2000 (NMX-AA-007-SCFI-2000). For each parameter a Hanna model HI 1618 sensor was used, with a Hanna HI98150 interface. Finally, for conductivity and ORP measurements a LabQuest Vernier Interface system with its respective sensors was used.

Ex situ Measures

Alkalinity (APHA-AWWA-WEF 2005, Method 2320). and Hardness was determined (APHA-AWWA-WEF 2005 Method 2340B).The COD was determined by Hach method with a Hanna brand reactor model HI-

839800 and a UV/visible spectrophotometer DR/2400 brand Hach. To obtain total solids (TSS) the technique of standard methods APHA-AWWA-WEF 2005 Method 2540 was followed. The volume collected in all cases was one litter in Nalgen containers, kept under refrigeration at 4°C. In situ measurements, for maximum dissolved oxygen concentration, corresponding to a maximum microbiological activity was performed in all samples at 1:00 p.m. (Romero, 2005).All determinations were performed on an average of two samplings per week per season (winter and spring).

Considering 10 parameters (pH, conductivity, ORP, OD, TSS, TOC, BOD, COD, Nitrates and Phosphates), Water Quality Index was calculated according to CONAGUA model.

$$WQI = \frac{\sum_{i=1}^{n} I_i W_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i}$$ Equation 1

Where:

WQI= Global Water Quality Index
Ii= Quality index for parameter i
Wi= Weighting coefficient of parameter i
n=Total number of parameters

WQI is expressed in percentage, thus, highly contaminated water will have an ICA close to or equal to 0% and 100% for water in excellent conditions.

Results and discussion

Variations of pH in each of sampling sites can be seen in Figure 2. The pH variation is in a range of 7.88 and 7.48 for entire lagoon system, values that are considered good quality, although there is a slight tendency to basification.

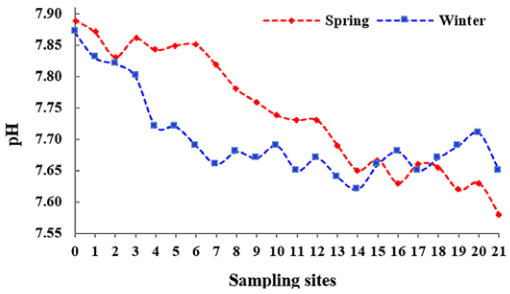


Figure 2. pH variation in lagoon system.

In Figure 3 a decrease in values is observed as the flow progresses from one channel to another. Average values of the conductivity are presented in the established periods, where a decrease in concentration is generally observed as one advances from one channel to another, this may be due to the slow flow in curved shapes sections. It is also observed that at the sites of channel changes (3, 6, 9, 12 and 15) there is a slight increase, which indicates that there is an increase of ions in these sections.

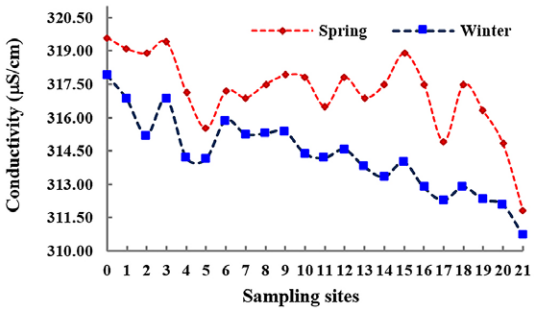


Figure 3. Conductivityvariation in lagoon system.

In Figure 4, it was observed that ORP approached increasingly positive values as the flow advanced from channel to channel, behavior that coincided with DO variation. In winter, the ORP presented values more negative than in the spring, but from site 5 (corresponding to channel 2) acquired values slightly more positive than those of spring, behavior that lasted until the exit of the system.

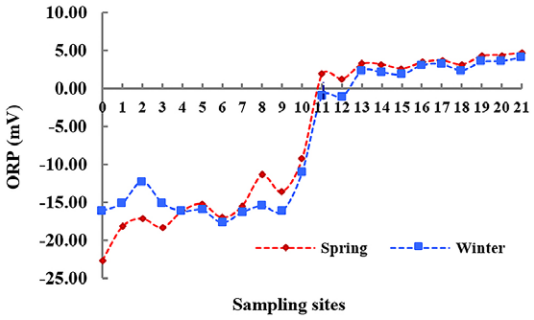


Figure 4. ORP variation in lagoon system.

DO oscillate in values 3.04 ± 0.144 mg/L at the entrance of first channel during the winter and 3.00 ± 0.132 in spring (Figure 5). DO concentration increases as water flow along each channel is advanced, later it is reduce to input of each curve with slope, and is indicated by vertical dotted lines.

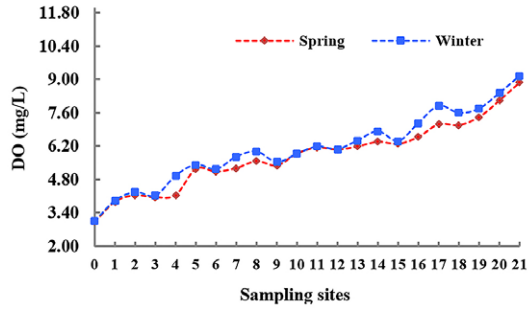


Figure 5. OD variation in lagoon system.

In Figure 6, it is observed a higher concentration of solids (mg/L) in every channel change.

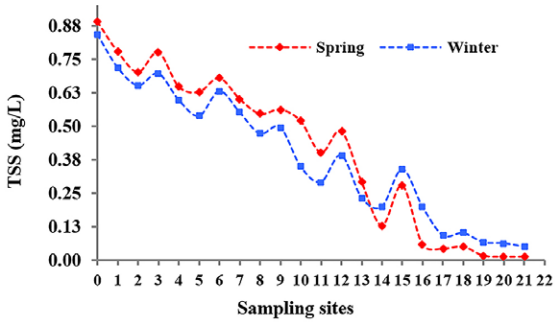


Figure 6. TSS variation in lagoon system.

A tendency to decrease in concentration of TSS was observed, being scarce on departure at exit of lagoon system, which indicates a homogeneous sedimentation process along each channel.

Figure 7 shows the speciation scheme in carbonate system, where predominance of HCO3- is observed, which is important because it maintains the water buffer in channels. Due to the OC value was much higher than the IC, it was used as one of the parameters in WQI determination. Figure 8 shows total variation organic carbon (TC), it is important to consider that this measure contains organic carbon (OC) plus inorganic carbon (IC), which is related to pH conditions that ranged 7.6 to 7.9 where bicarbonates practically predominate.

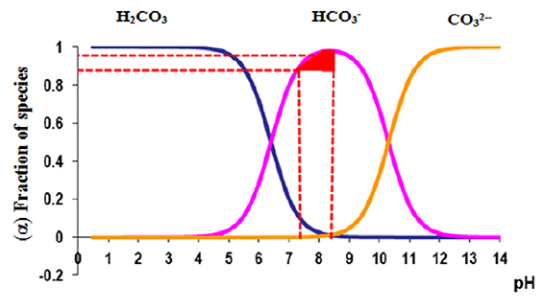


Figure 7. Distribution of carbonate system species.

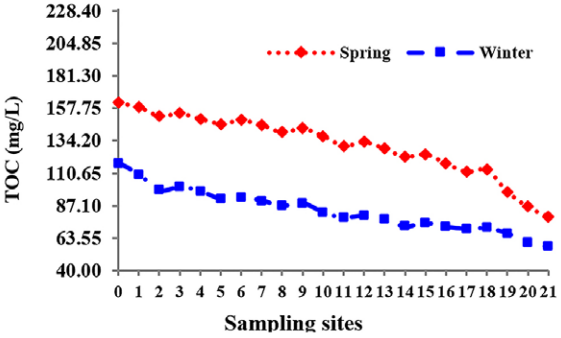


Figure 8. TOC variation in lagoon system.

Figure 9 shows a very marked trend of decreasing in BOD was observed. At entrances of curves shapes with slope, BOD increased, due to the fact that there was more accumulation of biodegradable material, the degradation was increasing until its decrease in the output of lagoon system.

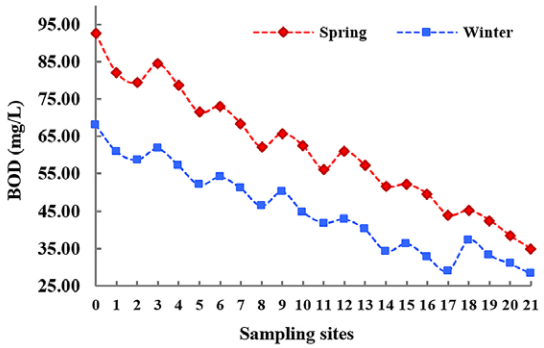


Figure 9. BOD variation in lagoon system.

Figure 10 presents results of COD as a parameter for monitoring the degradation of organic material, both biodegradable and non-biodegradable in the different channels along the lagoon system. There was a general trend of decreasing COD along the channels at both stations.

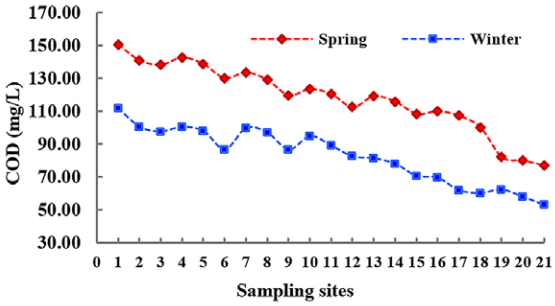


Figure 10. COD variation in lagoon system.

Figure 11 shows behavior of nitrates in the lagoon system, as can be seen the same behavior of the other parameters and with a slight tendency to increase in the zones of curved shapes with slope, probably due to accumulation of organic matter in this area.

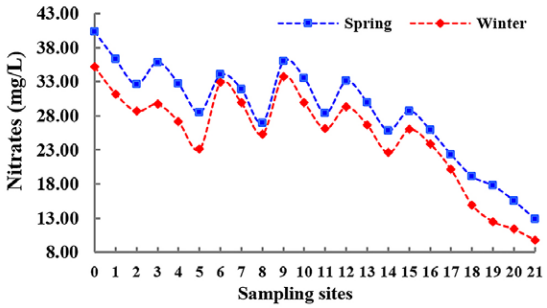


Figure 11. Nitrates variation in lagoon system.

Figure 12 shows the behavior of the phosphates (PO_4^{3-}) for each sampling point in the system during the two relevant experimental phases of the project. In general, a decreasing behavior is observed throughout the system.

In all parameters it was observed that at the beginning of each curve in channels there was an increase in concentrations, with exception of ORP and DO that decreased in value, which was consistent; this is due to the decrease in flow velocity produced by the section change and in exit of each curve, the velocity flow increases by slope of curve, homogenizing the water flow and decreasing the parameters concentration. In case of OD and ORP, opposite occurs.

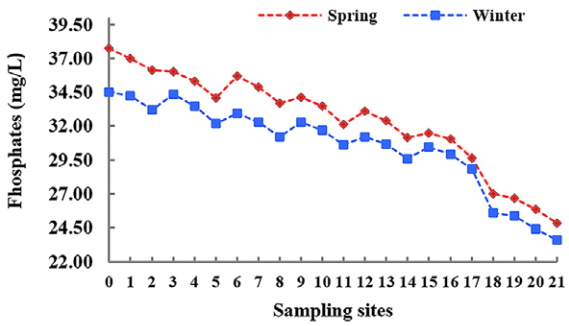


Figure 12. Phosphates variation in lagoon system.

In Table 1 it can be seen that from L0 to L4 a water quality criterion of "contaminated" was presented which means that it is unacceptable for its consumption and requires treatment, in addition for its use in agriculture is also required Treatment or use it for very resistant crops.

Table 1. Criteria for site in lagoon system.

Site	WQI	Criteria
L0	41.367	**Contaminated**
L1	42.746	**Contaminated**
L2	43.658	**Contaminated**
L3	45.441	**Contaminated**
L4	45.248	**Contaminated**
L5	50.144	**Little contaminated**
L6	50.230	**Little contaminated**
L7	50.119	**Little contaminated**
L8	51.465	**Little contaminated**
L9	51.963	**Little contaminated**
L10	52.670	**Little contaminated**
L11	53.764	**Little contaminated**
L12	55.565	**Little contaminated**
L13	55.740	**Little contaminated**
L14	56.238	**Little contaminated**
L15	70.090	**Admissible**
L16	70.036	**Admissible**
L17	70.107	**Admissible**
L18	70.055	**Admissible**
L19	70.722	**Admissible**
L20	70.283	**Admissible**
L21	70.867	**Admissible**

Nevertheless from site L5 to L14 a criterion of "little polluted" appeared that means has smaller diversity of aquatic organisms and presents displays an increase in the growth of algae, the fishing can present risk to the health. It is water contaminated by various agents and for human consumption needs purification treatment although it can be usable in agricultural irrigation. From the site L15 to L21 an "acceptable" criterion was presented which means that although for its consumption it would require a less purification.

Conclusions

The design of curves shapes with slope induced the flow to pass through a certain section causing the tangential forces to distribute uniformly, avoiding dead zones and dispersed flows. By forcing the flow to pass through a reduced section of the channel, it approached the so-called piston flow.

According to the Mexican model of CONAGUA, the criterion of the lagoon system changes from contaminated to acceptable, which demonstrates the efficiency of the system. Finally, when analyzing removal rates of both the lagoon, it was observed that lagoon system allow compliance with Mexican norm NOM-001-SEMARNAT-1996 of discharges and NOM-003-SEMARNAT-1997 for agricultural water.

References

Abis, K. L., Mara, D., (2005). Research on waste stabilization ponds in the United Kingdom: Sludge accumulation in pilot-scale primary facultative ponds. 26: 449-457.

Abbas, H., Nasr, R., & Seif, H. (2006) Study of Waste Stabilization Pond Geometry for Wastewater Treatment Efficiency *Ecol. Eng.,* 28: 25-34.

APHA-AWWA-WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th Edition, New York, Alkalinity Method 2320, 2-27 a 2-29.

APHA-AWWA-WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 25th Edition, New York Hardness, Method 2340B, 2-37.

APHA-AWWA-WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21th Edition New York, Total Solids Suspended, Method 2540 D, 2-55.

Ballinger, D.C. y Lishka, R.J. (1962) Reliability and Precision of BOD and COD Determinations *Journal Water Pollution Control* 2: 34, 470.

Barrera, B., Barceló, Q., Vázquez, H. and Bussy, B. (2009) Physico-Chemical and Biological Characterization in Experimental Stabilization Ponds. AIDIS *Journal of Engineering and Environmental Sciences: Research, Development and Practice*. ISSN 0718-378X.

García-Martínez, M., Osornio-Berthet, L.J., Solís-Correa, H.E., López-Chuken, U.J., Beltrán-Rocha, J.C. and Barceló-Quintal, I.D. (2017) Determination of Hydrodynamics in Municipal Waste Water by a Lagoon System with Screens. *Journal of Environmental Protection,* 8: 330-343.

Garcia-Martinez, M., Osornio-Berthet, L.J., Solis-Correa, H.E., Lopez-Chuken, U.J., Beltran-Rocha, J.C. and Barcelo-Quintal, I.D. (2017) Determination of Hydrodynamics in Municipal Waste Water by a Lagoon System with Screens. Journal of Environmental Protection, **8**, 330-343. https://doi.org/10.4236/jep.2017.83025

Garcia-Martinez M. (2017) Determination of hydraulic parameters and quality indices for the recovery of the lagoon of the natural treatment system in the UAM-Azcapotzalco Thesis PhD, UAM Azcapotzalco, Mexico

Horan, N. J. (1996). Biological wastewater treatment systems. Theory and operation. Chichester, UK: John Wiley and Sons.

Hosetti, B., & Frost, S. (1998). A review of the control of biological waste treatment in stabilization ponds Critical Reviews in *Environmental Science and Technology*, **28**,2: 193-218.

Kayombo, S., Mbwtte, T.S.A., Mayou, A.W., Katima, J.H.Y. y Jørgensen, S.E. (1999). Modeling diurnal variation of dissolved oxygen in waste stabilization ponds. Marrakech, Marruecos pp 15-20.

Mara, D. & Pearson, H. (1998). Design manual for stabilization ponds in Mediterranean countries. European Investment Bank.

NMX-AA-008-SCFI-2000. Mexican Standard, Water Analysis Determination of pH-Test.

NMX-AA-007-SCFI-2000. Mexican Standard, Water Analysis Determination of Temperature.

Oswald, W.J., 1988 (A).Large-scale algal culture systems (engineering aspects). In: Borowitzka, M.A., Borowitzka, *L.J. (Eds), Microalgal Biotechnology*, Cambridge University Press; pp. 357–394.

Peña Varón, M. and Mara, D. D. (2004). Waste Stabilisation Ponds. Thematic Overview Paper. IRC International Water and Sanitation Centre, Delft, NL.

Romero, R. (2005) Sewage Stabilization Lagoons. Editorial: Colombian School of Engineering, Colombia, Bogota, 58-65.

Rosas de A., S. G. (2010). Desarrollo de la ingeniería básica para el diseño de un sistema de tratamiento al agua que recibe la presa José Antonio Alzate [Tesis de Doctorado]. Instituto Tecnológico de Toluca, Universidad Autónoma Metropolitana; México.

Saenz, R.F. (1985). Laguna de estabilización y otros sistemas simplificados para el tratamiento de aguas residuales. Manual Dtiapa No. C-14, CEPIS, Lima, Peru.

Saenz, R.F. (2001). Elongated stabilization ponds with partitions: a solution for small communities sewage disponsal.POND0105.wpd.

Shilton, A. N., & Mara, D. D. (2005). CFD (Computational Fluid Dynamics) Modeling of Baffles for Optimizing Tropical Waste Stabilization Ponds System *Water Sci. Technol.*, **51**(12): 103-106.

Thirumurthi D. (1991) "Biodegradation in waste stabilization ponds (facultative lagoons)" Martin, A. M. C Biological Degradation of Wastes. *Elsevier applied science,* pp. 23 1 -246. Gran Bretaña.

Von Sperling, M. (1996) Principios básicos de tratamiento de esgotos. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; UFMG p 211.

Bioremediación de disoluciones con permanganato de potasio para generar birnesita

Constantino Herrera Yaira Abigail[1], Soto Reyes Lecson Javier[1], Vega García Fabiola[2], Alfaro Fuentes Ricardo[1]*

[1] Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México. C. U. Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.
[2] Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM), Instituto de Geología. 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:
13/mayo/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Moringa, bioremediación, MnO_2

Keywords:
Moringa, bioremediation, MnO_2

RESUMEN

Actualmente existe en la literatura una cantidad de información referente a las características y usos de la semilla de *Moringa oleifera*, tales como alimento para consumo humano y/o animal; sin embargo existen otras aplicaciones. En el caso de la química ambiental uno de sus usos más importantes es la remediación de disoluciones que contengan metales potencialmente tóxicos (EPT's), los cuales son eliminados por un proceso de absorción con la planta. En el presente trabajo se demostrará que además de la absorción es posible para el caso de disoluciones con permanganato ser remediadas formando óxidos de manganeso tipo birnesita. Resaltando que este proceso ocurre en un tiempo menor a diez minutos.

ABSTRACT

At present there exists in the literature a quantity of information relating to the use and characteristics of the seed of *Moringa oleifera*, as food for human and/or animal consumption, nevertheless it has another applications. In case of the environmental chemistry one of it more important uses are the remediation of dissolutions that contain potentially toxic metals (EPT's), which are eliminated by an absorption process by the plant. In the present work it will be demonstrated as that besides the absorption is possible in the case of dissolutions with permanganate to be remedied training oxides of manganese type birnesita. Highlighting that this process occours in a less than ten minutes.

Introducción

La contaminación de aguas por elementos potencialmente tóxicos y/o sus correspondientes aniones, tales como nitratos, sulfatos o cianuros representan un enorme problema de contaminación para el medio ambiente y el entorno humano. Como una respuesta obvia a este problema el hombre ha tratado de remediar algunos de ellos, empleando diferentes tratamientos físicos y químicos, ejemplos son el proceso de coagulación y/o precipitación química de arseniatos empleando permanganato o dióxido de manganeso (Borho y Wilderer, 1996), o la remediación de cromo con un tratamiento fisicoquímico al reducir todo el cromo (VI) a cromo (III) empleando metasulfito de sodio como agente reductor y luego precipitándolo como hidróxido [$Cr(OH)_3$] (Espinoza y Mera, 2015), en ambos casos se tiene el inconveniente de presentar altos costos operativos y la generación de residuos secundarios.

Es entonces que los procesos de bioremediación son una alternativa debido a que estas tecnologías son más amigables con el medio ambiente y de bajo costo, tal y como lo muestra el trabajo desarrollado por Deloya (2012), al eliminar de efluentes mineros a los cianuros que se usan para extraer oro usando microorganismos nativos que degradan al cianuro; otros trabajos que se desarrollan con el uso de microorganismos; tal es el caso del uso de las *Pseudomonas sp* que se encargan de la absorción de cromo (VI) proveniente de aguas residuales de curtientes (Otiniano, 2007), o la degradación de arsénico en aguas subterráneas empleando *Pseudomonas aeruginosa* previamente tropicalizada con el metal (Pellizzari et al., 2015).

En este caso los procesos de bioremediación de aguas no son exclusivos de microrganismos, ya que también es posible llevar acabo la recuperación de cuerpos de agua empleando plantas; ejemplo de esto son los humedales artificiales para la recuperación de aguas residuales, ya sea hiperacumulando toxinas con la *Helicona psittacorum* (Heliconiacea), que se conoce como planta de ornato (Peña-Salamanca et al., 2013), o la *Phragmites communis* que es una planta hidrofítica usada para la remoción de toxinas y metales de aguas residuales (Ramos y Uribe, 2009).

En esta misma línea de investigación la *Moringa oleífera* que es un árbol originario del Himalaya y actualmente se encuentra prácticamente en todas las regiones del planeta con clima tropical, árido y semiárido (Sánchez-Peña et al., 2013), se reporta desde hace tiempo que cada una de las partes del árbol son muy apreciadas (Martín et al., 2013), ya que presentan alto valor nutritivo tanto para consumo humano como animal, sirve como floculante para la potabilización de agua (Mendoza et al., 2000) y puede retener metales en disoluciones acuosas como cadmio (Sharma et al., 2006), arsénico (Ali, 2014; Kumari et al., 2006), cromo y/o cobre (Alfaro, 2017) e incluso mezclas de metales (Ongulu et al.), (2015; Sharma et al., 2007).

En el presente trabajo mostraremos cómo la *Moringa* tiene la capacidad de formación de birnesita, en lo que se supone es un proceso de reducción de manganeso (VII) a manganeso (IV), en donde el óxido correspondiente (MnO_2) es un precipitado de color café-negro.

Metodología

Tratamiento de la semilla de *Moringa oleifera*

De todas las partes del árbol de *Moringa,* el presente trabajo solo se enfoca en la semilla. La manera en cómo se trabajó la semilla fue quitando su cáscara externa, dejando secar a temperatura ambiente para luego triturarla (Rodríguez et al, 2012); a diferencia de un trabajo similar en donde Marques y colaboradores (2013) hacen un tratamiento extra a la semilla con hidróxido de sodio, para evaluar la absorción de manganeso en la *Moringa*.

Preparación de curva de calibración de Mn (VII)

Se empleó como patrón primario permanganato de potasio grado reactivo para preparar una disolución madre 0.02M, de la cual se tomaron diferentes alícuotas para preparar una curva y semi-validar el proceso (Miller y Miller,2002), determinando los límites de detección, cuantificación y límite superior, para encontrar el intervalo de trabajo. Como instrumento analítico se usó un espectrofotómetro, marca Vernier, modelo SpectroVis Plus el cual trabaja con una ventana de 380 a 950 nm.

Determinación de manganeso (VII) y preparación de muestras

La cuantificación de manganeso (VII) en disolución se realizó a través del modelo de cuadrados mínimos, empleando la curva de calibración. Para determinar el avance de la eliminación de manganeso (VII), se realizaron diferentes experimentos, donde se montó un matraz Erlenmeyer con una barra de agitación magnética, una cierta cantidad de *Moringa* y un volumen específico de la disolución de permanganato de potasio 0.02 M. El avance de la reacción se monitoreó tomando alícuotas a tiempos específicos, cada extracto se filtró rápidamente con fibra de vidrio, se diluyó con agua destilada, se filtró por segunda vez con membrana de 0.42 mm y finalmente

se midió la absorbancia de cada una de las muestras para luego determinar su concentración, empleando los cuadrados mínimos (Miranda, 2000).

Obtención de birnesita

En el proceso de eliminación de manganeso (VII) se fue formando un precipitado color café o negro conforme fue avanzando la reacción, el cual sedimentó una vez concluida. Para separar el sólido de la *Moringa* se empleó un percolador y se filtró por gravedad con papel filtro de poro fino. El precipitado se dejó secar a temperatura ambiente, la muestra seca se llevó a fluorescencia de rayos X para determinar la composición elemental del sólido y posteriormente a difracción de rayos X para su identificación.

Resultados y discusión

Curva de calibración de manganeso (VII)

La semi-validación de la curva de calibración de manganeso, consistió en la lectura de al menos 20 blancos y de varias concentraciones de manganeso (VII), desde $5.0x10^{-6}$M hasta $1.6x10^{-3}$M a intervalos regulares para con ello determinar las concentraciones de límite de detección y de cuantificación, las cuales fueron de $3.0x10^{-5}$M y $6.6x10^{-5}$M respectivamente. El intervalo de trabajo que se obtuvo para este elemento fue de $6.6x10^{-5}$M a $7.3x10^{-4}$M, se verificó por análisis de residuos la linealidad del intervalo de trabajo; como parte de la semi-validación se realizaron varias curvas para determinar la repetibilidad en la lectura del espectrofotómetro (Figura 1). Las concentraciones de las curvas de calibración, así como los experimentos realizados con *Moringa* se obtuvieron por interpolación empleando cuadrados mínimos.

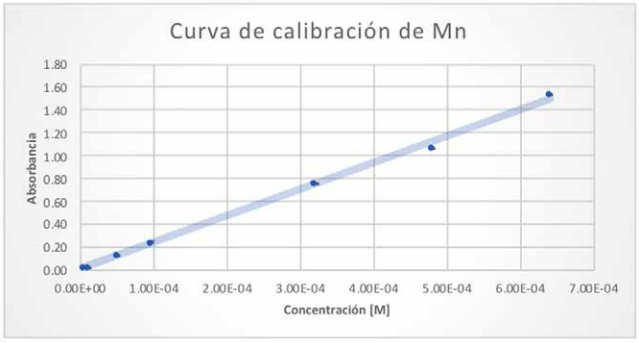


Figura 1. Curva de calibración de Mn (VII). La gráfica contiene las barras de incertidumbre de las absorbancias, sin embargo no se pueden apreciar.

Formación del óxido de manganeso

En un inicio buscando técnicas para la remoción de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) de las disoluciones acuosas mediante bioremediación, se montó un experimento empleando 1g de la semilla triturada y una cierta cantidad de permanganato de potasio con una concentración 0.02M, con agitación constante. En primera instancia el experimento parecía ser muy prometedor ya que sin importar las cantidades de manganeso (VII) agregadas, éstas desaparecían de la disolución, cosa que para otros metales no sucedía. Al hacer una inspección más a detalle se observó que junto con la *Moringa* se encontró un sólido de color café o negro, que de acuerdo con su apariencia física correspondía a óxidos de manganeso. La primera determinación que permitió corroborar que la hipótesis era correcta fue el análisis del precipitado con fluorescencia de rayos X, el cual se realizó con una pistola Niton, modelo XL3, donde el estudio mostró solo la presencia de manganeso.

Cinética de eliminación de manganeso

Comprobación de la acción de la Moringa

Para verificar la desaparición del manganeso (VII) corresponde a un proceso que involucra a la semilla de *Moringa,* se montaron en paralelo dos reacciones, la primera con la semilla y permanganato de potasio y la segunda solo con permanganato de potasio; el diseño de estas reacciones consistía en evaluar cada media hora las concentraciones de cada reacción encontrando que en la primera media hora la reacción que contenía la planta ya había transformado por completo al manganeso en su óxido; mientras que la segunda reacción permanecía prácticamente a la misma concentración de partida, lo que nos indica claramente que la *Moringa* es la encargada de extraer al manganeso de la disolución.

Evaluación de la cinética de reacción de la desaparición del permanganato

La información obtenida del experimento anterior permitió determinar que la cinética de la reacción ocurre en un lapso menor a 30 minutos, si se considera la desaparición del color morado intenso característico del permanganato de potasio, la reacción concluye en menos de 10 min. Para esta etapa se colocaron 2.0g de *Moringa* y 50ml de $KMnO_4$ 0.02M; los tiempos de colecta se realizaron a intervalos regulares desde los 30 s hasta 20 min. En un principio se tomaron alícuotas de 5ml y se filtraron directamente por membrana de 0.45mm; debido a la naturaleza del óxido que se formó, la membrana se sellaba de inmediato, por lo que se tuvo que buscar una

alternativa para resolver este problema. La manera en cómo se eliminó rápidamente la semilla y el precipitado fue filtrando con fibra de vidrio, aunque se eliminó la mayor parte de los sólidos, se requirió usar nuevamente la membrana. Los filtrados, cuando fue necesario, se diluían con agua destilada para poder ser medidos en el espectrofotómetro. Al graficar los resultados obtenidos (Figura 2), se muestra con claridad como desaparece prácticamente todo el manganeso (VII), en alrededor de cinco minutos.

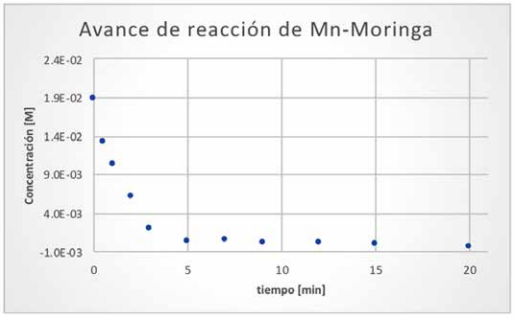


Figura 2. Curva de avance de reacción del permanganato de potasio con *Moringa*.

Identificación de birnesita

Para obtener una buena cantidad del dióxido de manganeso se montó un experimento con 4g de *Moringa* y 100ml de permanganato 0.02M, concluida la reacción se percoló la disolución para separar la semilla de la disolución. El precipitado café o negro se filtró a gravedad con papel filtro para cenizas y se secó a temperatura ambiente. La muestra se analizó por difracción de rayos X con un difractómetro Philips modelo 1130/96, el resultado obtenido se comparó tanto con óxidos cristalinos (Figura 3) como con óxidos amorfos tipo birnesita (Figura 4). Esta comparación en los difractogramas nos permitió asumir que el precipitado formado corresponde a óxidos amorfos tipo birnesita.

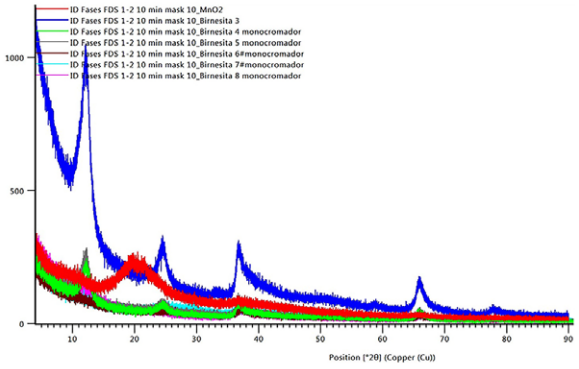


Figura 3. Difractograma de **óxidos cristalinos de manganeso y una muestra sólida generada con** *Moringa*.

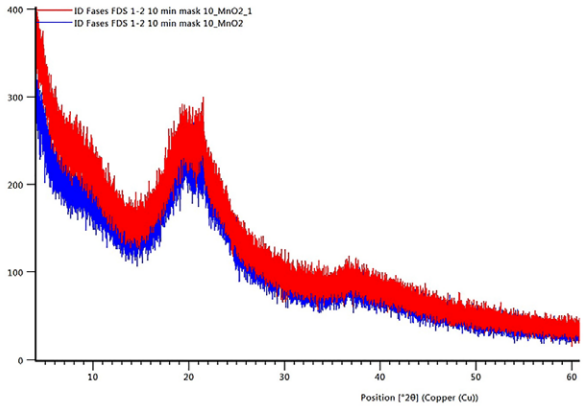


Figura 4. Comparación de óxidos de manganeso tipo birnesita con una muestra sólida generada con *Moringa*.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el proyecto permiten indicar que la *Moringa oleifera* tiene la capacidad de eliminar al manganeso en disolución, debido a la formación de dióxido de manganeso. El sólido obtenido corresponde a dióxidos de tipo birnesita. Mientras que con el espectrofotómetro se concluyó que el proceso de eliminación del manganeso (VII) se realiza en menos de 10 minutos. Esta investigación además de la bioremediación, nos muestra la enorme relevancia de esta semilla debido a su capacidad de retención de metales y de la formación de birnesita; por lo que en un futuro proyecto se buscará determinar si esta capacidad es selectiva al manganeso u ocurre con otros metales, permitiendo determinar el mecanismo de acción de la planta.

Agradecimientos

Agradecemos a los laboratorios de Fluorescencia de rayos X y Difracción de rayos X, de LANGEM del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX; por su apoyo con los análisis para este proyecto.

Referencias

Ali, E. N. (2014). Biosorption of Cd (II) from water by *Moringa oleifera* Leaves. *Advanced Materials Research*, *925*, 223–227.

Alfaro R., Negrete F. A. (2017), Determinación de la capacidad de adsorción de metales en disoluciones acuosas con *Moringa oleifera*. Revista tendencias en docencia e investigación en química, 3, 174-177.

Borho, M. & Wilderer, P. (1996). Optimized removal of arsenate(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step. Water Sci. Technol ., 34 (9), 25-31.

Rodríguez M., Alcaraz L., Real S. M. (2012). Procedimientos para la extracción de aceites esenciales en plantas aromáticas. Centro De Investigaciones Biológicas Del Noroeste, S. C. pp 25-26. http://cibnor.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1001/540

Espinoza G. S., y Mera G. A. (2015). Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalenteen residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño. Tesis de Magister, Universidad de Manizales, Manizales Colombia.

Marques, T. L., Alves, V. N., Coelho, L. M., & Coelho, N. M. 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). Potentiales applicaciones de *Moringa oleifera* . Una revisión crítica. Pastos Y Forrajes, 36(2), 137–149.

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.

Miller N. J., Miller J. C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica, 4ª Ed. Pearson Educación S. A. Madrid.

Miranda J. (2000) Evaluación de la incertidumbre en datos experimentales. Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental. pp. 13-20. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CALCULODEINCERTIDUMBRESDR.JAVIERMIRANDA_26197.pdf

Otiniano M., Tuesta L., Robles, H., Luján M., Chavez M. (2007). Bioremediación de cromo VI de aguas residuales de curtientes por *Pseudomonas sp* y su efecto sobre el ciclo celular de *Allium cepa*. Rev. Med. Vallejiana. 4; 32-42.

Pellizzari E., Marinich L., Flores S., Giménez C. (2015). Degradación de arsénico por *Pseudomonas aeruginosa* para bioremediación de agua, estudio preliminar. Avences en ciencia e Ingeniaria, 6 (1); 1-5.

Peña-Salamanca E. J., Madera C. A., Sánchez J. M., Medina J. (2013). Bioprospección de plantas nativas para su uso en procesos de bioremediación: caso *Helicona psittacorum* (Heliconiacea). Rev. Acad. Colomb. Cienc.; XXXVII; 469-481.

Ramos Y., y Uribe I. (2009). Planta piloto para tratamiento de aguas residuales industriales de acceso por medio de humedales construidos – Láminas filtrantes®. II Simposio iberoamericano de ingeniería en residuos. Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia, septiembre.

Sánchez-Peña, Y. A., Martínez-Avila, G. C. G., Sinaguwa-García, S. R., Vázquez-Rodríguez, 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.

Caracterización hidroquímica de cenotes del Estado de Yucatán, México

Cruz Sánchez Misael[1*], Mora Mora Jennyfer[1], Girón García Patricia[2], Salcedo Luna Cecilia[3]

[1]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad del Conocimiento, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[3] Universidad Nacional Autónoma de México, USAI, Facultad de Química. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: izaskm@yahoo.es

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Cenotes, hidroquímica, minerales.

Keywords:
Cenotes, hydrochemistry, minerals.

RESUMEN

El acuífero del Estado de Yucatán constituye uno de los más vulnerables en el país, debido a diversos factores tanto antropogénicos como naturales que afectan su calidad. En el presente trabajo de investigación, se evaluó un grupo de cenotes del Estado de Yucatán, estableciendo sus características mediante una serie de análisis fisicoquímicos realizados a las muestras de agua y la integración de los datos obtenidos en diagramas hidroquímicos. La naturaleza de su composición química está relacionada a la interacción agua-roca con una facie dominante de Ca-Mg-HCO_3 como resultado de la disolución de minerales como calcita, aragonita y dolomita. De acuerdo a su calidad para propósitos de irrigación se consideró que es adecuada para emplearse en cultivos salino tolerantes. Desafortunadamente, su calidad como agua de consumo no es favorable, al presentar salinidad, sólidos totales disueltos, dureza, amonio y arsénico con valores superiores a las normas definidas para este uso.

ABSTRACT

The aquifer of the State of Yucatan is one of the most vulnerable in the country, due to various anthropogenic and natural factors that affect its quality. In the present research work, a group of cenotes from the State of Yucatán was evaluated, establishing its characteristics through a series of physicochemical analyzes performed on water samples and the integration of data obtained in hydrochemical diagrams. The nature of its chemical composition is related to water-rock interaction with a dominant Ca-Mg-HCO_3 facie as a result of the dissolution of minerals such as calcite, aragonite and dolomite. According to its quality for irrigation purposes, it was considered suitable for use in saline tolerant crops. Unfortunately, its quality as drinking water is unsuitable, since it presents salinity, total dissolved solids, hardness, ammonium, and arsenic values higher than the standards defined for this use.

Introducción

En México existen 653 acuíferos, donde 33 310 hm^3 de su volumen total se encuentra concesionado para usos consuntivos, distribuidos en los sectores agrícola (23 470 hm^3), de abastecimiento público (7 320 hm^3), en la industria autoabastecida (2 070 hm^3) y en la producción de energía eléctrica (450 hm^3), excluyendo la hidroelectricidad (CONAGUA, 2016). De esta manera, las aguas subterráneas constituyen un recurso natural de suma importancia en el desarrollo sostenible del país.

Desafortunadamente, las aguas subterráneas enfrentan diversos problemas que afectan su calidad: la contaminación, la sobreexplotación y la salinización. La contaminación se origina a partir de la infiltración de aguas residuales domésticas, agrícolas e industriales. Un acuífero se considera sobreexplotado cuando la extracción supera la recarga, de esta manera, el número de acuíferos sobreexplotados en el país ha aumentado dramáticamente de sólo 32 en el año de 1975 a 105 en el año 2015. La salinización de un acuífero depende tanto de factores antropogénicos (sobreexplotación) como naturales (intrusión marina, evaporación de aguas someras, disolución de minerales evaporíticos y la mezcla entre aguas antiguas y juveniles), a nivel nacional existen 18 acuíferos que presentan intrusión marina y 32 bajo el fenómeno de salinización de suelos y aguas subterráneas salobres (CONAGUA, 2016).

En el Estado de Yucatán no existen corrientes de agua superficiales debido a la elevada permeabilidad y reducida pendiente topográfica, siendo el agua subterránea la única fuente de abastecimiento de agua dulce. Las características hidrogeológicas del acuífero del Estado de Yucatán hacen de él uno de los más vulnerables a nivel nacional, no solo por la perturbación antropogénica, sino por la confluencia de diversos factores naturales que promueven su salinización (DOF, 2013).

Respecto a la contaminación antropogénica, se han identificado numerosas fuentes debido a la ausencia de un sistema integral de drenaje y alcantarillado para el emplazamiento de aguas negras y residuos domésticos, agropecuarios, industriales, hospitalarios, etc., que son descargados directamente al acuífero mediante la inyección a pozos de poca profundidad, generalmente a la región de agua salobre subyacente (Graniel et al., 1999; Marín et al., 2000; Torres et al., 2014; Gonzalez et al., 2014).

Por otra parte, el acuífero del Estado de Yucatán es afectado por la presencia de una intrusión marina subyacente al agua dulce, que bajo la influencia de las mareas y el movimiento de la superficie del agua subterránea origina una zona de mezcla y en consecuencia, transforma el agua dulce en agua salobre, reduciéndose notablemente el espesor del agua aprovechable, particularmente en la costa. De esta manera, la salinidad se incrementa a lo largo de los patrones de flujo desde tierra adentro hasta la costa, limitando la extracción de agua dulce bajo el riesgo de provocar el ascenso de agua salobre contenida en la zona de mezcla, inutilizando temporal o totalmente los pozos de extracción, sobre todo si se considera que el espesor de la zona de agua dulce es bastante reducido (DOF, 2013).

Un factor adicional a la salinización por intrusión marina, lo constituye la disolución de las rocas de la región, las cuales dada su naturaleza, son bastante lábiles frente al agua. Así los minerales evaporíticos se incorporan lenta y gradualmente al acuífero, modificando su salinidad.

Debido a lo anterior, el objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar las características hidroquímicas de un grupo de cenotes del Estado de Yucatán, para establecer la naturaleza de su composición química, así como su calidad para propósitos de irrigación y consumo humano. Los resultados obtenidos demuestran que la composición química del agua depende sustancialmente de la interacción agua-roca, con una calidad favorable para la irrigación en cultivos salino tolerantes o salino semi tolerantes, pero desfavorable para su consumo.

Descripción del área de estudio

Localización

El Estado de Yucatán se ubica en el sureste de la República Mexicana, entre los paralelos 21°36’ y 19°30’ de latitud norte; y entre los meridianos 87°32’ y 90°25’ de longitud oeste. Limita al suroeste con el Estado de Campeche, al sureste con el Estado de Quintana Roo y al norte con el Golfo de México, cubriendo un área de 3 934 000 ha (Bautista et al., 2005).

Clima

El Estado de Yucatán presenta un clima caliente subhúmedo con lluvias en verano (Aw) con una temperatura media anual de 26 °C. Los meses más calientes van de mayo a agosto con temperaturas medias de 25 a 28°C y los más fríos de diciembre a febrero con temperaturas medias entre 22 y 24°C.

La precipitación anual varía entre 444 y 1 227.3 mm, siendo mayor de norte a sur y de oeste a este. La temporada de lluvias inicia a finales del mes de mayo

y termina en octubre, siendo septiembre el mes más lluvioso (INEGI, 2002).

Geología

La Península de Yucatán es una extensa plataforma carbonatada de aproximadamente 165 000 km^2 (Bauer et al., 2011), constituida por rocas sedimentarias que fueron originadas en el Terciario y Cuaternario. Las rocas más antiguas corresponden a calizas cretácicas y calizas dolomitizadas, silicificadas y recristalizadas del Paleoceno, con delgadas intercalaciones de margas y yeso que afloran en la porción sur del Estado de Yucatán. Las rocas más jóvenes están representadas por coquinas y calizas que afloran en áreas dispersas, mientras que en la parte noroeste de la península se observan depósitos de litoral areno-arcilloso, además de material residual arcilloso y calichoso de espesor despreciable que caracterizan a la costa (CONAGUA, 2015).

Hidrología

El acuífero del Estado de Yucatán es de tipo libre, costero, kárstico, hidraulicamente heterogéneo y de permeabilidad elevada. Debido a la intrusión de una cuña de agua marina que subyace al acuífero, el espesor saturado de agua dulce es bastante reducido y varia desde 5 m en la faja costera hasta más de 30 m en el área de lomerios.

El acuífero presenta dos tipos de porosidad, una primaria y otra secundaria. Se distingue una elevada porosidad primaria derivada de la sedimentacíon y litificación de fragmentos de organismos tales como conchas y esqueletos, sin embargo, se observa una baja porosidad primaria en estratos de caliza masiva. La porosidad secundaria se ha generado a través de largos periodos de tiempo, donde los procesos de disolución, fragmentación y fracturamiento han permitido el desarrollo de canales, grietas, cuevas, grutas, dolinas y cenotes con una distribución irregular tanto en sentido vertical como horizontal (DOF, 2013).

La dirección del flujo está determinada por la compleja morfología subterránea que presenta grietas, galerías de diferentes formas y diámetros, interespacios y niveles de estratificación. Sin embargo, de manera general se considera que el flujo de agua es radial, comenzando desde el sur del estado hacia la costa con dirección preferencial SE-NW, en un entorno cavernoso muy complejo (INEGI, 2002).

La principal fuente de recarga del acuífero lo constituye la elevada precipitación pluvial, misma que se infiltra casi en su totalidad en las llanuras y en menor proporción en los lomeríos. La elevada porosidad y permeabilidad del suelo así como la pendiente topográfica favorecen significativamente este proceso. En contraparte, las principales descargas naturales lo constiyuen la transpiración vegetal, la evaporación del agua freática y la descarga hacia el mar.

De acuerdo a los principales usos del agua subterránea del Estado de Yucatán, del total de 1 313.3 millones de m^3 extraídos, el 62. 1 % se destinan para uso agrícola, 32.9 % para uso público urbano, 4 % para uso industrial y 1 % para uso doméstico y de abrevadero (DOF, 2013).

Metodología

Descripción de las muestras

Para el presente trabajo de investigación se colectaron 17 muestras de agua provenientes de diferentes cenotes, distribuidos en 8 municipios del Estado de Yucatán: Tekit, Homun, Cuzama, Sanahcat, Abala, Chemax, Yaxcaba y Tizimín (figura 1). La selección de los cenotes se realizó considerando su accesibilidad y su proximidad a las zonas conurbadas.

Las muestras fueron colectadas en el mes de junio de 2017, transportadas al laboratorio en botellas de polietileno y conservadas en refrigeración a 4 °C hasta el momento de su análisis, el cual no fue mayor a 72 h. Los cenotes a los cuales corresponden las muestras se indican en la tabla 1.

Análisis fisicoquímicos

Las muestras de agua provenientes de los cenotes fueron filtradas y separadas en tres fracciones: una se aciduló con HNO_3 hasta pH 3, otra se aciduló con H_2SO_4 hasta pH 2 y la tercera fracción se conservó con su pH original.

La fracción de agua que no se aciduló fue utilizada para determinar el pH (potenciometría), conductividad eléctrica CE (conductivimetría), sólidos totales disueltos STD (evaporación y sequedad a 105 °C), Cl^- (titulación), CO_3^{2-} y HCO_3^- (titulación), PO_4^{3-} (espectrofotometría) y SO_4^{2-} (espectrofotometría) de acuerdo a las técnicas descritas por Sadzawka (2006).

La fracción de agua acidulada con HNO_3 se utilizó para el análisis elemental por espectrofotometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES-ICP) en un equipo Perkin Elmer modelo Óptima 8300, empleando curvas de calibración estándar en el intervalo de concentración de 0 a 25 mg/L para cada elemento (Na, K, Mg , Ca, Si, Al y As).

La fracción de agua acidulada con H_2SO_4 fue empleada para cuantificar nitrógeno amoniacal (NH_4^+) por espectrofotometría de absorción de radiación visible mediante su complejación con reactivo de Nessler y análisis a 410 nm empleando curvas de calibración estándar (Welcher, 1995).

Cada análisis se realizó por triplicado, evaluando la calidad total de los análisis químicos mediante el error de balance de cargas iónicas % E, el cual fue $< \pm 5$ % en todos los casos (APHA, 1999).

Figura 1. Caracteristicas geológicas del Estado de Yucatán y ubicación de los cenotes, modificado de Villasuso y Méndez (2000).

Tabla 1. Nombre, clave y municipio de los cenotes muestreados.

No.	Nombre del cenote	Clave	Municipio
1	Xpakay	XK	Tekit
2	Papakal	PK	Homun
3	Subinteh	ST	Cuzama
4	Bebelchen	BE	Sanahcat
5	Huolpoch	HP	Homun
6	Chulul	CL	Homun
7	Hoka	HK	Abala
8	Aymil	AM	Abala
9	Yoha	YH	Abala
10	Yaal Utzil	YU	Abala
11	Saac-ha	SH	Chemax
12	Choj-Ha	CJ	Chemax
13	Sambula	SM	Abala
14	Yokdzonot	YO	Yaxcaba
15	Manuel Carrera	MC	Tizimín
16	Montecristo 1	M1	Tizimín
17	Montecristo 2	M2	Tizimín

Tabla 1. Nombre, clave y municipio de los cenotes muestreados. (continuación)

Evaluación hidroquímica

Las características hidroquímicas de los cenotes fueron definidas a partir de la composición química de las muestras de agua, empleando los diagramas geoquímicos de Chadha (1999), van Wirdum (1980) y Gibbs (1970), además se calculó el índice de saturación (IS) para las principales fases cristalinas presentes en el sistema empleando el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

La evaluación de la calidad del agua para propósitos de irrigación se efectuó mediante la clasificación USSL (1954) empleando la conductividad eléctrica y la relación de adsorción de sodio (RAS), además se utilizó el diagrama de Wilcox (1948) que relaciona la conductividad eléctrica con el porcentaje de sodio (PS). Tomando en cuenta la cantidad de carbonato de sodio residual (CSR), las muestras de agua de los cenotes se clasificaron de acuerdo a los criterios de Lloyd y Heatcothe (1985). Para complementar el diagnóstico se utilizó a la clasificación de Doneen (1962) considerando los valores del índice de permeabilidad (IP).

La calidad del agua para consumo humano fue evaluada mediante la comparación de la composición química con los valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) y la NOM-1994 modificada (DOF, 1996). La clasificación de la dureza se realizó con el diagrama de Li et al. (2014), utilizando los valores de los sólidos totales disueltos (STD) y la dureza total (mg/L) estimada mediante la suma de Ca^{2+} y Mg^{2+} (Weiner, 2013).

Resultados y discusión

Características químicas del agua

De acuerdo a los análisis fisicoquímicos realizados a las diferentes muestras de agua provenientes de los cenotes del Estado de Yucatán, se observó que el pH varió de 6.92 a 7.70, predominando una condición ligeramente alcalina. Los valores de la conductividad eléctrica se encontraron en el intervalo de 688 hasta 3 723 µS/cm, mientras que los sólidos totales disueltos estuvieron presentes en concentraciones desde 515.77 hasta 2 381 mg/L, estimándose una dureza promedio de 508 mg/L (tabla 2).

La concentración de Na^+ presentó un valor mínimo de 23.43 mg /L y un máximo de 461.60 mg/L, mientras que Ca^{2+} varió desde 78.81 hasta 201 mg/L, siendo estos dos cationes los más abundantes en las muestras. Respecto de los aniones, el ión HCO_3^- fue el más abundante con una concentración promedio de 679.68 mg/L, seguido de Cl^- con una concentración promedio de 138.74 mg/L. Destaca la presencia de componentes traza como Al^{3+}, As, NH_4^+ y PO_4^{3-} cuyas concentraciones promedio fueron 0.28 mg/L, 0.04 mg/L, 0.23 mg/L y 1.60 mg/L, respectivamente.

Facies hidroquímicas

La clasificación de las facies hidroquímicas mediante el diagrama de Chadha (1999) permitió establecer que la mayoría de las muestras presentan una facie Ca-Mg-HCO_3, las muestras YU y YH se clasificaron con una facie mixta Ca-Mg-HCO_3 –Na-K-HCO_3, siendo la facie Na-K-Cl y/o Na-K-SO_4 característica de las muestras HK y SM (figura 2).

Interacción agua-roca

Las características químicas del agua subterránea dependen de diversos procesos fisicoquímicos tales como la disolución, precipitación, el intercambio iónico, la oxidación y la reducción manifestados durante la interacción agua-roca. De esta manera, el empleo de diagramas geoquímicos permite aproximarnos a la naturaleza de su composición química.

De acuerdo a van Wirdum (1980), el agua se clasifica como atmosférica (*At*) si procede principalmente de la precipitación pluvial, será litotrófica (*Li*) si su composición está relacionada con las rocas del acuífero y talasotrófica (*Ta*) si corresponde a agua de origen marino, existiendo categorías intermedias. Para las muestras analizadas se considera una clasificación atmosférica-litotrófica (figura 3), donde el agua proveniente de la lluvia interactúa con las rocas disolviéndolas e incorporando parte de sus iones al acuífero.

Tabla 2. Valores mínimos (Mín.), máximos (Máx.), promedio (Prom.) y desviación estándar (Desv. Est.) para los análisis fisicoquímicos de muestras de agua de cenotes del Estado de Yucatán.

PARÁMETROS	Mín.	Máx.	Prom.	Desv. Est.
FISICOS				
Temp. (°C)	20	28	23.29	2.05
pH	6.92	7.70	7.39	0.25
CE (*µS/cm*)	688.0	3 723.0	1 607.46	705.15
STD (mg/L)	515.77	2 381.0	1 175.78	456.69
Dureza (mg/L)	258.05	693.46	508.00	139.65
COMPONENTES MAYORES (mg/L)				
Na^+	23.43	461.20	120.84	109.13
K^+	0.78	30.10	6.38	7.03
Mg^{2+}	14.87	64.03	40.33	14.82
Ca^{2+}	78.81	201.00	136.89	32.25
SiO_2	0.00	19.19	3.46	5.22
HCO_3^-	372.78	895.97	679.68	178.72
Cl^-	29.80	419.61	138.74	99.41
SO_4^{2-}	0.00	338.94	57.56	93.19
COMPONENTES TRAZA (mg/L)				
Al^{3+}	0.25	0.36	0.28	0.04
As	0.00	0.17	0.04	0.05
NH_4^+	0.05	0.48	0.23	0.13
PO_4^{3-}	0.00	3.55	1.60	1.08

La clasificación de las muestras empleando los diagramas de Gibbs (1970) indica que uno de los principales factores que influyen en la química del agua es la interacción roca-agua (figura 4), validando las observaciones realizadas mediante la clasificación de van Wirdum.

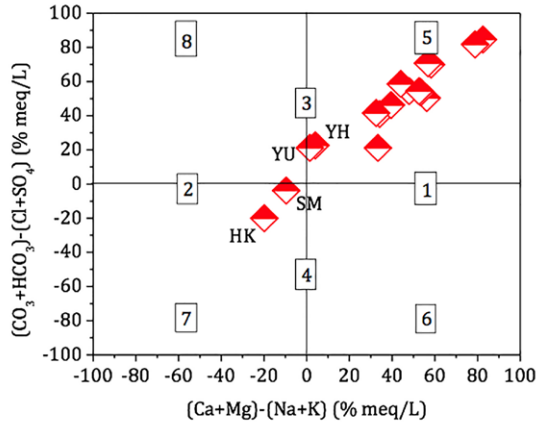


Figura 2. Clasificación de las muestras de agua con el diagrama de Chadha (1999).

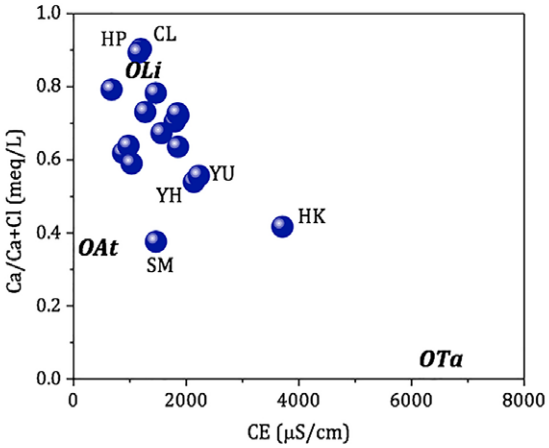


Figura 3. Clasificación de las muestran de agua en el diagrama de Van Wirdum (1980).

Índice de saturación

Como se ha mencionado anteriormente, la química de las muestras de agua está definida por la interacción agua-roca, por ello se evaluó el índice de saturación para diferentes minerales que podrían participar en el enriquecimiento de ciertos componentes en el agua. El índice de saturación (IS) se calculó a partir de las actividades de los iones en solución y las constantes del producto de solubilidad (Kps) para albita ($NaAlSi_3O_8$), anhidrita ($CaSO_4$), aragonita ($CaCO_3$), calcita ($CaCO_3$), calcedonia (SiO_2), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), halita (NaCl), cuarzo (SiO_2) y talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). Un valor del IS negativo indica que el sistema no está saturado respecto de una fase propuesta; es positivo cuando el sistema esta sobresaturado y adquiere el valor de cero cuando el acuífero está en equilibrio con una fase cristalina en particular (Drever, 2002).

De acuerdo a los valores del IS calculados para las muestras de agua, se observaron valores positivos para calcita, aragonita y dolomita, lo cual indica que se encuentran sobresaturadas con estas fases. Adicionalmente se presentaron pequeños valores positivos del IS para cuarzo en las muestras XK, HK, YH y YU, indicando saturación con esta fase cristalina; para el resto de los minerales propuestos se obtuvieron valores del IS negativos, asumiendo una condición de insaturación (figura 5).

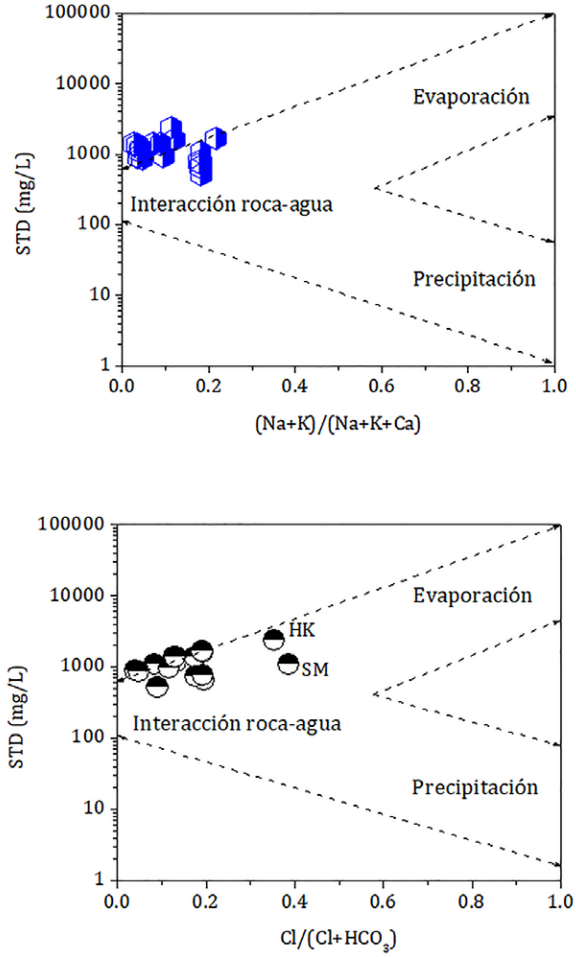


Figura 4. Clasificación de las muestras de acuerdo a los diagramas de Gibbs (1970).

El mecanismo de incorporación de iones al acuífero se podría explicar mediante la disolución de la roca y particularmente mediante la disolución de calcita, aragonita, dolomita, halita (la cual presenta una elevada solubilidad y por ello no se encuentra en condiciones sobresaturadas) y posiblemente caolinita (como precursor de aluminio y silicio en bajas concentraciones) presente en algunos estratos de la región (CONAGUA, 2015).

Inicialmente se considera que la reacción entre el CO_2 presente en el aire y el agua de lluvia, produce pequeñas cantidades de H_2CO_3 (debido a que la solubilidad del CO_2 es relativamente baja $1x10^{-5}$ M en equilibrio con una presión del orden de $1x10^{-3.5}$ atm del gas en el aire) de acuerdo a la siguiente reacción:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (1)$$

y posteriormente:

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (2)$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

El diagrama de distribución de especies para este caso indica que por encima de pH 10.3 el ión CO_3^{2-} es la especie dominante; debajo de pH 6.3 el CO_2 disuelto es la especie dominante y para valores de pH comprendidos entre 6.3 y 10.3 la especie dominante es el ion HCO_3^- (Weiner, 2013).

Ya sea que se considere que la disolución de calcita y/o aragonita sea promovida por las reacciones (1) o (2), en ambos casos los productos obtenidos son similares, así que la disolución se puede representar mediante la siguiente reacción:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \quad (4)$$

ocurriendo el mismo evento con dolomita:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^- \quad (5)$$

Aquí es importante mencionar que la dinámica entre la disolución y precipitación de calcita, aragonita y dolomita es cíclica, dependiendo de que se alcance la sobresaturación del sistema con estas fases (Langmuir, 1997).

Para el caso de halita:

$$NaCl + H_2O \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O \quad (6)$$

y para caolinita:

$$1/2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5/2\ H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H_4SiO_4 \quad (7)$$

Congruentemente, las reacciones químicas anteriores permiten comprender la naturaleza de las muestras de agua de los cenotes y del acuífero, no solo respecto del pH, cationes y aniones dominantes, sino también la presencia de Al y Si, bajo la dinámica de la interacción agua-roca.

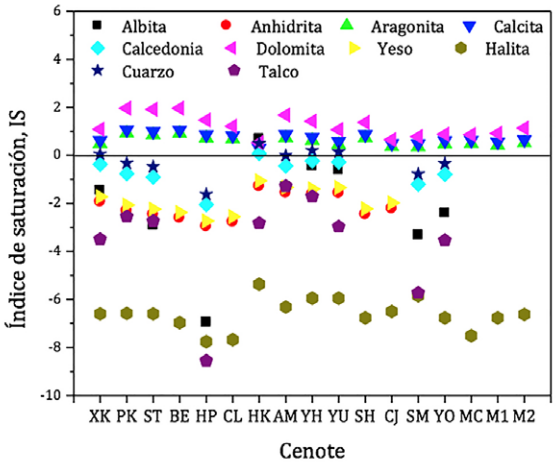


Figura 5. Índices de saturación calculados para las diferentes fases minerales.

Calidad del agua para irrigación

Los parámetros de salinidad evaluados considerando el agua del acuífero del Estado de Yucatán para propósitos de irrigación se indican en la tabla 3. El valor promedio para la relación de adsorción de sodio (RAS) fue de 2.17; para el porcentaje de sodio (PS) 96.30, para el carbonato de sodio residual (CSR) fue 1 y para el índice de permeabilidad (IP) 27.93.

Tabla 3. Valores mínimos (Min.), máximos (Máx.), promedio (Prom.) y desviación estándar (Desv. Est.) de los índices de salinidad de los cenotes del Estado de Yucatán.

Índice	Mín.	Máx.	Prom.	Desv. Est.
RAS	0.43	7.68	2.17	1.80
PS	90.08	98.06	96.30	2.17
CSR	-1.06	3.30	1.00	1.08
IP	16.95	41.96	27.93	5.78

Relación de adsorción de sodio, RAS

La clasificación de las muestras respecto de la conductividad eléctrica (CE) y la relación de adsorción de sodio (RAS) se realizó mediante los criterios de Richards (1954) y la gráfica de USSL (1954), identificando tres categorías (figura 6). El 6 % de las muestras se clasificó como C2S1, salinidad media y riesgo de sodicidad bajo; 6 % como C4S2, salinidad muy alta y riesgo de sodicidad medio y el 88 % restante como C3S1, elevada salinidad y riesgo de sodicidad bajo. Con este diagnóstico las muestras con categorías C2S1 y C3S1 pueden ser empleadas para riego en cultivos salino tolerantes o salino semi tolerantes bajo condiciones de drenaje

suficientemente buenas, para evitar la deposición de sales y la reducción de la permeabilidad de los suelos. Sin embargo, la muestra con categoría C4S2 no es apta para este propósito.

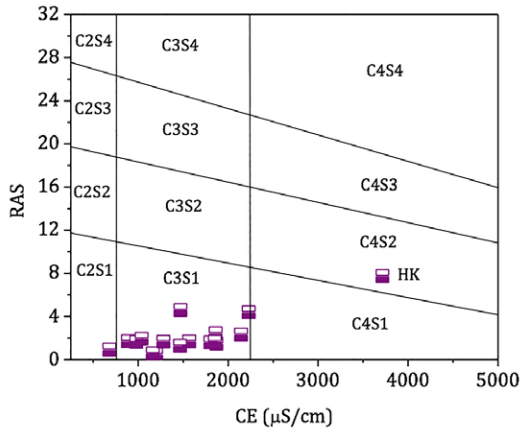


Figura 6. Clasificación de las muestras de acuerdo a USSL (1954).

Porcentaje de sodio (PS)

La representación gráfica del porcentaje de sodio respecto de la conductividad eléctrica para cada muestra permitió identificar dos categorías de acuerdo a la clasificación de Wilcox (1948). El 23.5 % de las muestras poseen una calidad para la irrigación que va de dudosa a desfavorable (muestras MC, YO, M1 y M2), mientras que el 76.5 % de las muestras se clasifican como desfavorables para esta actividad (figura 7).

Las elevadas concentraciones de sodio en el agua favorecen la defloculación y pérdida de la estructura del suelo, modificando sensiblemente la porosidad y la permeabilidad del mismo, afectando el desarrollo normal de los cultivos.

Carbonato de sodio residual, CSR

Lloyd y Heathcote (1985) clasificaron el contenido de carbonato sodio residual en aguas de riego en tres categorías: favorables (CSR < 1.25); marginales (1.25 ≤ CSR ≤ 2.5) y desfavorables (CSR > 2.5). En esta clasificación se considera que la elevada concentración de carbonatos y bicarbonatos en el agua promueven la precipitación de Ca^{2+} y Mg^{2+}, conservandose en la solución el Na_2CO_3 o el $NaHCO_3$ cuya solubilidad es mayor. En esta situación el Na^+ puede desplazar al Ca^{2+} y al Mg^{2+} del complejo de intercambio, produciendo la defloculación del suelo. De acuerdo a esta evaluación el 70. 6 % de las muestras se clasificó como favorable, el 17.6 % como marginales y el 11.8 % como desfavorables para la irrigación.

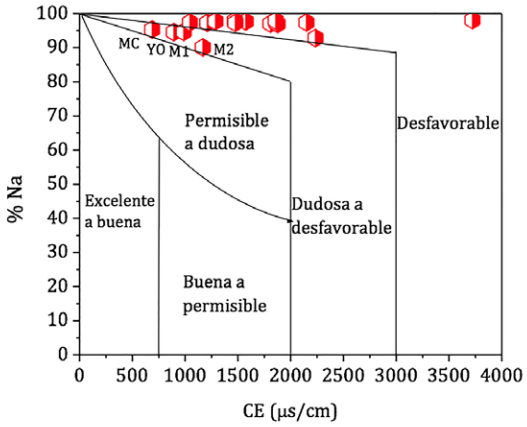


Figura 7. Clasificación de las muestras de agua de acuerdo al diagrama de Wilcox (1948).

Índice de permeabilidad (IP)

El índice de permeabilidad (IP), de acuerdo a los criterios de Doneen (1962), permite clasificar la calidad del agua para irrigación en tres clases: excelente (IP > 75), buena (25 < IP < 75) e insatisfactoria (IP< 25). De acuerdo con los valores de IP para las muestras, el 41. 2 % se clasificaron con calidad insatisfactoria y el 58.8 % con buena calidad.

Calidad del agua para consumo humano

La comparación de la composición química de las muestras de agua de los cenotes respecto de las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011) y de la Norma Oficial Mexicana (DOF, 1996) para aguas de consumo, permitieron establecer que el 47 % de las muestras poseen valores de conductividad eléctrica (salinidad) superiores a los límites máximos permitidos. Respecto de la cantidad de solidos totales disueltos (STD) y la dureza, el 58.8 % de las muestras superan los valores máximos recomendados.

La representación gráfica de los sólidos totales disueltos contra la dureza de las muestras (figura 8), permitió clasificarlas en cuatro categorías (Li et al., 2014): agua dulce-moderadamente dura (5.88 % de las muestras), agua dulce-dura (35.29 %), agua salobre-dura (23.53 %) y agua salobre-muy dura (35.30 %). La Organización Mundial de la Salud ha considerado que el incremento en la salinidad, en la concentración de STD y en la dureza de las aguas para consumo, modifican el sabor de las mismas, sin embargo, no se han observado repercusiones importantes en la salud humana (WHO, 2011).

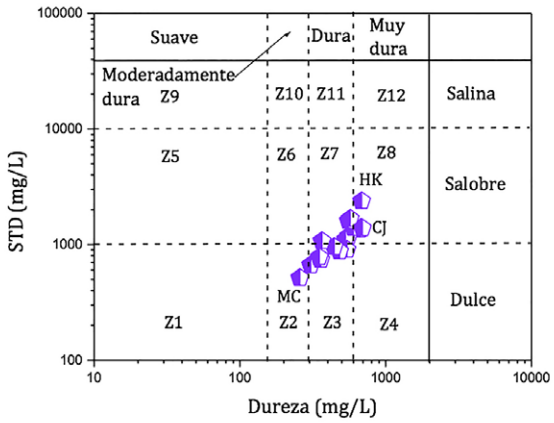


Figura 8. Clasificación de las muestras de agua en función de la dureza y los sólidos totales disueltos (Li et al., 2014).

Otros componentes químicos sobrepasan los valores establecidos en las normas, siendo para Na el 17.6 % de las muestras, el 70.6 % para HCO_3^- y el 11.8 % en el caso de Cl^-. Respecto a los componentes traza el 100 % de las muestras supera los limites máximos permisibles para aluminio, el 70 .6 % respecto de arsénico y el 52.9 % amonio (WHO, 2011), destacando la presencia de fosfatos en el 82.35 % de las muestras. El resto de los componentes presentan valores permisibles.

Es importante mencionar que la mayoría de los componentes químicos del acuífero pueden tener un origen natural, sin embargo, la presencia de arsénico (uso de pesticidas), amonio (producto de la descomposición de materia orgánica) y fosfatos (presentes en fertilizantes y detergentes) sugieren un proceso de perturbación antropogénica, problemática que enfrenta el acuífero debido a sus características hidrogeológicas (DOF, 2013).

Conclusiones

La evaluación de las características hidroquímicas de un grupo de cenotes del Estado de Yucatán permitió establecer que el agua presenta una naturaleza atmosférica-litotrófica con un dominio de interacción agua-roca, cuya facie dominante es Ca-Mg-HCO_3, siendo la disolución de minerales como calcita, aragonita, dolomita, halita y caolinita quienes aportan los principales constituyentes químicos al acuífero.

De acuerdo a sus características químicas, se considera que su aplicación para propósitos de irrigación es adecuada para cultivos salino-tolerantes y salino-semitolerantes, en virtud de que el drenaje de la región es adecuado para ello, sin embargo, las evaluaciones periódicas son necesarias debido a que el proceso de salinización del acuífero podría limitar las actividades agrícolas en el largo plazo.

Respecto a la calidad del agua para consumo se considera que los valores de salinidad, dureza y sólidos totales disueltos pueden modificar sus propiedades organolépticas limitando su uso, sin embargo, la presencia de arsénico podría constituir un problema que se debe atender en el mediano plazo.

Desde una perspectiva de beneficio social, es importante el desarrollo de planes y estrategias para fomentar el desarrollo de plantas de tratamiento no solo para la depuración de aguas residuales, sino para la desalinización y purificación del acuífero, el cual es amenazado no solo por factores antropogénicos, sino también por procesos naturales tales como la disolución de las rocas y la intrusión marina.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dpto. de Manejo de sistemas kársticos de la Secretaria de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente (SEDUMA) por el apoyo brindado en la toma de muestras, así como a la Q. Verónica García Hernández por su apoyo en la realización de los análisis químicos.

Referencias

APHA, American Public Health Association. (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed. Washington DC: APHA, AWWA, WEF, p. 1-45.

Bauer G. P., Charvet G., Gondwe R. N. B., Marín E. L., Merediz A. G., Rebolledo V. M. (2011). The Yucatán Península karst aquifer, México. *Hydrogeol. J.,* 19: 507-524.

Bautista F., Palma L. D., Huchin M. W. (2005). Actualización de la clasificación de los suelos del Estado de Yucatán. p. 105- 122. En: Bautista F. y Palacio G. (Eds.) Caracterización y Manejo de los Suelos de la Península de Yucatán: Implicaciones Agropecuarias, Forestales y Ambientales. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de Yucatán.

Chadha D.K. (1999). A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeol. J.*, 7: 431-439.

CONAGUA. (2016). Estadísticas del agua en México. Edición 2016. México: Comisión Nacional del Agua. Recuperado el 11 de Noviembre de 2017 en http://201.116.60.25/publicaciones/EAM_2016.pdf

CONAGUA. (2015). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Península de Yucatán (3105), Estado de Yucatán. Recuperado el 4 de octubre de 2017 en https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103392/DR_3105.pdf

Drever J. I. (2002). The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. 3rd Ed. Prentice-Hall, p. 24-26.

DOF, Diario Oficial de la Federación. (1996). Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. México: Secretaría de Salud. Consultado el 7 de Abril de 2018 en http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html

DOF, Diario oficial de la Federación. (2013). Acuerdo por el que se dan a conocer los estudios técnicos de aguas nacionales subterráneas del acuífero Península de Yucatán, clave 3105, estados de Yucatán, Campeche y Quintana Roo. Recuperado el 23 de Abril de 2018 en http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5312870&fecha=04/09/2013&print=true

Doneen L.D. (1962). The influence of crop and soil on percolating water. *Proc 1961 Biennial conference on Groundwater Recharge*, p. 156-163.

Gibbs R.J. (1970). Mechanism controlling world water chemistry. *Science*, 170 (3962): 1088-1090.

Graniel C. E., Morris L. B., Carrillo R. J. J. (1999). Effects of urbanization on groundwater resources of Merida, Yucatan, Mexico. *Environ. Geol*., 37(4): 303-312.

Gonzalez H. R., Martinez S. E., Pacheco A. J., Cabrera S. A. (2014). Leaching and dilution of fertilizers in Yucatan karstic aquifer. *Environ. Earth Sci.*, 72(8): 2879-2886.

INEGI. (2002). Estudio Hidrológico del estado de Yucatán. Recuperado el 25 de Agosto de 2017 de http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/prductos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/produtos/historicos/2104/702825224165/702825224165. df.

Langmuir D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. 1st Ed. Prentice-Hall, p. 193-247.

Li P., Wu J., Qian H. (2014). Hydrogeochemistry and quality assessment of shallow groundwater in the southern part of the Yellow River alluvian plain (Zhongwei Section), Northwest China. *Eart. Sci. Res. J.* 18 (1): 27-38.

Lloyd J.W., Heathcote J.A. (1985). Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater: an introduction. 1st Ed. Clarendon, p.294.

Marín L. E., Steinich B., Pacheco J., Escolero O.A. (2000). Hydrology of a contaminated sole-source karst aquifer, Mérida, Yucatán, México. *Geofis. Int*., 39 (4): 359-365.

Parkhurst D.L., Appelo, C.A.J. (1999). User´s guide to PHREEQC (ver. 2): A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water Resources Investigation Report, 99, 4259.

Richards L.A. (1954). Diagnosis and improvement of saline alkali soils. Agriculture, Vol. 160. Handbook 60. Washington DC: US Department of Agriculture.

Sadzawka R.A. (2006). Métodos de análisis de aguas para riego. (Serie Actas INIA No. 37). Santiago, Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias.

Torres D.M.C., Basulto S. Y.Y., Cortés E. J., García U. K., Koh S. A., Puerto R.F., Pacheco A. J.G. (2014). Evaluación de la vulnerabilidad y el riesgo de contaminación del agua subterránea en Yucatán. *Ecosistemas y recursos agropecuarios,* 1(3): 189-203.

USSL. (1954). Classification of irrigation waters. US Department of Agriculture, Circu 969. Washington.

Van Wirdum G. (1980). Description of water-quality changes in a hydrological cycle for the purpose of nature conservation. In J.C. Hooghart (Ed.). Water quality in groundwater-flow systems. (Reports and notes 5, p. 118-143). The Hague, The Netherlands: Commission for Hydrological Research TNO.

Villasuso M. J., Méndez R.R. (2000). A conceptual model of the aquifer of the Yucatán Peninsula. In: Lutz, W.; Prieto, L.; Sanderson, W. C. (Eds.): Population, development, and environment on the Yucatán Peninsula. From ancient Maya to 2030 (00-14), chap. 6: p. 120–139. Luxemburg, Austria (International Institute for Applied Systems Analysis).

Weiner E.R. (2013). Applications of environmental aquatic chemistry: a practical guide. 3rd Ed. CRS Press, p. 74-94.

Welcher F.J. (Ed.). (1995). Standard methods of chemical analysis. 6th Ed. Vol. 2, Part B. New York: Krieger Publishing Company, p. 161-170.

WHO, World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality. 4th Ed. WHO Press, p. 307-442.

Wilcox L.V. (1948). The quality of water for irrigation use. US Dept. of Agriculture, Tech. Bull., 962, Washington, D.C., p. 1-40.

Evaluación del efecto de la velocidad de agitación sobre la remoción de cromo hexavalente a escala piloto

Lugo Hinojosa Jesús E[1]., Yáñez Varela Juan A.[2]*, Victor X. Mendoza Escamilla[3], Sergio A. Martínez Delgadillo[4], Israel González Neria [2],Gabriela Rivadeneyra Romero[5]

[1]Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Posgrado en Ingeniería de Procesos. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]Departamento de Electrónica. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México
[4]Departamento de Ciencias Básicas Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México
[5]Universidad del Istmo, Departamento de Ingeniería de Petróleos. Ciudad Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz 4ª Sección, Santo Domingo, Tehuantepec, Oaxaca, México, C.P. 70760

* Autor para correspondencia: jayanezv@outlook.com

Recibido:
03/junio/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Remoción de Cromo,
Reactor Electroquímico,
Consumo Energético

Keywords:
Chrome Removal,
Electrochemical Reactor,
Energy consumption

RESUMEN

Este trabajo experimental se desarrolla en un reactor piloto de laboratorio de19 L utilizando electrodos estáticos de acero al carbón. Se obtuvo el consumo de potencia, el tiempo de mezclado y la cinética de reducción del Cr(VI) para diferentes velocidades de agitación. Para este trabajo se utilizaron números adimensionales para poder escalar el sistema. De forma experimental, se encontró que a velocidades de agitación mayores de 300 rpm se obtiene un buen mezclado, sin embargo al aumentar a 500 rpm se observa que por cada g de Cr(VI) se requiere menor consumo de energía que en todos los casos.

ABSTRACT

This experimental work was carried out in a laboratory pilot reactor of 19 L using carbon steel static electrodes. Power consumed, mixing time and Cr(VI) reduction kinetic at different agitation speeds were obtained. Dimensionless numbers were used to scale up the system. Experimentally, it was found that at speed of agitation greater than 300 rpm there is good mixing in the reactor, but the power consumed for each g of Cr (VI) was the lowest at 500 rpm.

Introducción

En México se tiene un número importante de industrias dedicadas al ramo de la galvanoplastia (Comisión Ambiental Metropolitana, 1998), las cuales durante los procesos de acabado generan gran cantidad de aguas de enjuague que contienen altas concentraciones de metales pesados como cromo hexavalente (Cr(VI)). Este compuesto es conocido por ser altamente toxico para los mamíferos, por lo que debe ser removido de estos efluentes previo a su descarga a los cuerpos de agua receptores.

Comúnmente estas aguas de enjuague son tratadas por métodos químicos. Este tipo de tratamiento tiene la desventaja de generar grandes cantidades de residuos sólidos, considerados peligrosos por su composición química. La generación de estos residuos genera un costo de operación importante por su disposición especial. Actualmente se han propuesto diversos métodos alternativos para remover el Cr(VI), resaltando entre ellos la reducción electroquímica por sus características flexibles y la alta eficiencia de remoción.

La reacciones del proceso electroquímico, cuando se emplean electrodos de hierro, siguen la siguiente secuencia (Rodríguez et al, 2009): la reacción principal se debe al ion ferroso (Fe(II)) liberado por el ánodo (Ecuación 1), ya que este actúa como agente reductor para el Cr(VI) generando cromo trivalente (Cr(III)) y ion férrico (Fe(III)) en el seno de la solución (Ecuación 2), además el ion Fe(II) se regenera al entrar en contacto con el cátodo permitiéndole reducir más especies de Cr(VI), esto genera un ciclo que permite reducir el desgaste del ánodo de sacrificio. Una reacción más se da en la superficie catódica, donde se da directamente la reducción del Cr(VI).

Ánodo:

$$Fe^0 \rightarrow Fe(11)_{aq} + 2e \quad (1)$$

Solución:

$$Cr(VI) + 3Fe(II) \rightarrow Cr(III) + Fe(III) \quad (2)$$

Cátodo:

$$Fe(III) + e \rightarrow Fe(II) \quad (4)$$

$$Cr(VI) + 3e \rightarrow Cr(III) \quad (5)$$

Un aspecto importante es el pH, puesto que este debe ser ácido (menor a 2.5) para asegurar que todas las especies que participan en las reacciones se encuentren solubles en el medio. Después de la reducción electroquímica, el Cr(III) disuelto en la solución es precipitado con un aumento del pH del medio (superior a 8). El residuo solido resultante de este proceso no es considerado como peligroso y se genera en menor cantidad en comparación con los métodos químicos, puesto que el agente reductor es utilizado con más eficiencia.

Es por todo lo anterior que el proceso demanda una unidad de reacción que promueva de manera eficiente la trasferencia de masa en todo el volumen del reactor. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la velocidad de agitación sobre la capacidad de tratamiento en un reactor electroquímico de mezcla completa a escala piloto. Esto permitirá establecer la potencia optima necesaria que requiere el reactor para realizar un adecuado mezclado y lograr eficientemente el tratamiento electroquímico.

Metodología

Este estudio experimental se realizó en un reactor electroquímico a escala piloto con un volumen de operación de 19 L equipado con 8 electro-deflectores (Yáñez et al.,2018), cada uno se compone de dos varillas de acero al carbón siendo un ánodo y un cátodo como se muestra en le Figura 1, la superficie total de los electrodos es de 0.2 m^2. Los electro-deflectores se conectaron a una fuente de corriente directa variable para fijar durante la operación una intensidad de corriente (I) de 5 A. La altura del líquido en el tanque (H_l) es de 34 cm, el diámetro interno del tanque (D_i) es de 27cm. Para agitar el fluido del tanque se utilizó un sistema de dos impulsores PBT, cada impulsor tiene un diámetro (D_e) de 9 cm con una separación (S) entre ellos de dos veces su diámetro.

El tratamiento electroquímico se realizó sobre agua residual sintética (preparada con dicromato de potasio). Durante el tratamiento se controló que el pH se mantuviera por debajo de las 2.5 unidades. Se tomaron muestras a diferentes tiempos y se les elevo su pH con la finalidad de que se precipitara el Cr(III) y el Fe(III); al sobrenadante se le evaluó la cantidad de Cr(VI) residual (APHA,AWWA,WPCF,1995). Estos datos se utilizaron para obtener un modelo cinético que pudiera describir la remoción de cromo hexavalente en función de la concentración residual de Cr(VI) a las diferentes velocidades de agitación (N), para ello se utilizó un método integral (Levenspiel,1999).

La energía consumida por los electrodos se calculó con base en el voltaje promedio (*V*), la intensidad de corriente de operación (*I*) y con el tiempo de tratamiento (T_t), por otro lado, la energía consumida por el sistema de agitación fue calculada por las mediciones de un torquímetro conectado directamente a la flecha del motor, utilizando el torque (τ) es posible calcular la potencia del sistema de agitación mediante la Ecuación 6.

$$P = \pi N \tau \tag{6}$$

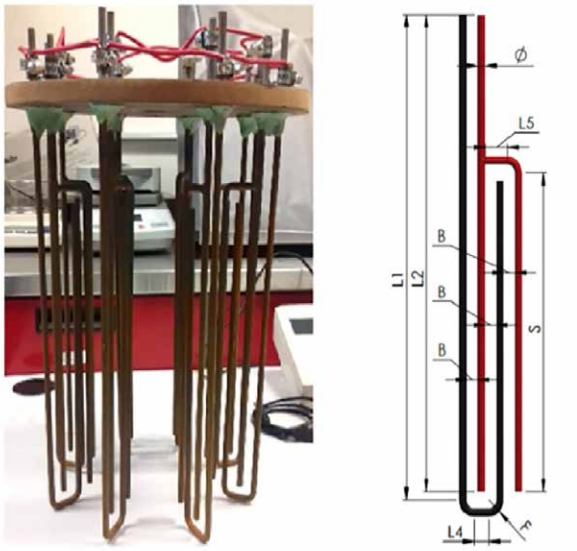


Figura 1. Electrodos fijos y las dimensiones de los electrodos diámetro de la varilla (Ø) 6.35 mm, distancia entre ánodo y cátodo (B) 10 mm, radio del doblez de la varilla (F) 13.4 mm, L1 390 mm, L2 383 mm, s 256 mm, L4 13.6 mm, L5 20.2mm.

Para este trabajo se decidió variar la velocidad de agitación (N) de los impulsores a 75, 150, 300 y 500 revoluciones por minuto (rpm) y así evaluar su efecto sobre la energía consumida por el sistema para remover el cromo hexavalente. Para evaluar este efecto se calcularon números adimensionales ya que la comparación de las distintas variables de operación en términos de la longitud característica del sistema permite evaluar y escalar adecuadamente las unidades de reacción (Ninenow A. W.,1995).

El Número de Reynolds (N_{Re}) fue calculado para diferentes velocidades de agitación (*N*) y con el diámetro de un impulsor (D_e). la densidad del líquido (ρ) = 998.2 kg/m^3, la aceleración de la gravedad (*g*) = 9.81 m/s^2 y la viscosidad (μ) = 1.0019e^{-3} kg/m·s, según ecuación 7.

$$N_{\mathrm{Re}} = \frac{D_e^2 N p}{\mu} \tag{7}$$

Se evaluó el número de mezclado a las diferentes velocidades de agitación, como se muestra en la ecuación 8. Para obtener los tiempos de mezclado (θ_M) se realizaron inyecciones en el reactor de una solución de NaCl, esto con el fin de observar cómo se diluía la concentración a lo largo de todo el reactor en función del tiempo. La uniformidad tomada para estos tiempos fue del 95%.

$$N_M = \frac{\theta_M \left(N D_e^2\right)_3^2 g_6^1 D_{e2}^1}{H_{i2}^1 D_{i2}^3} \tag{8}$$

El número de potencia (N_p) fue calculado con la potencia consumida (*P*) este fue obtenido mediante la suma de la energía consumida por el motor y la energía consumida por el proceso electroquímico, como se muestra en la ecuación 9, el cual depende del tiempo de tratamiento.

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D_e^5} \tag{9}$$

Resultados y discusión

La figura 2 muestra la relación entre la turbulencia y la potencia consumida en el proceso, donde es posible observar un comportamiento característico para esta clase de impulsores, el cual a medida que el régimen de flujo es más turbulento, el número de potencia cae a un valor constante, con esto nos es posible dilucidar que las condiciones del consumo de energía son mejores a partir de N_{Re} mayores de 2.4x10^6 (correspondiente a una agitación de 300 rpm).

La figura 3 muestra la relación que se tiene entre el número de mezclado y numero de Reynolds en el reactor. Se observa que se presenta un mejor mezclado se logra a 300 rpm de agitación ya que como N_M es una relación entre el tiempo de mezclado y la velocidad de agitación y lo que buscamos es que éste número tenga un valor mínimo la forma en la que la tendencia es primero baja hasta las 300 rpm y después se observa un aumento en este número, lo que se puede explicar debido a que al aumentar mucho la velocidad de agitación y solo se mejora el tiempo de mezclado en 2 s.

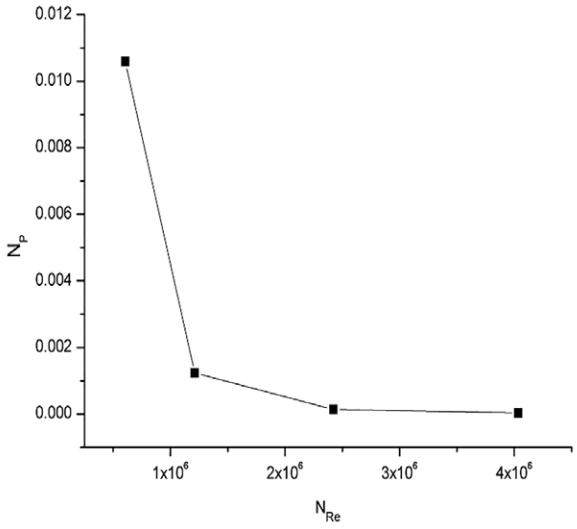


Figura 2. Efecto del número de Reynolds y numero de potencia.

Cuando comparamos las figuras 2 y 3 podemos suponer que las mejores condiciones para este proceso serían a 300 rpm ya que para esta velocidad de agitación se puede contar con un buen mezclado y un consumo de potencia bajo.

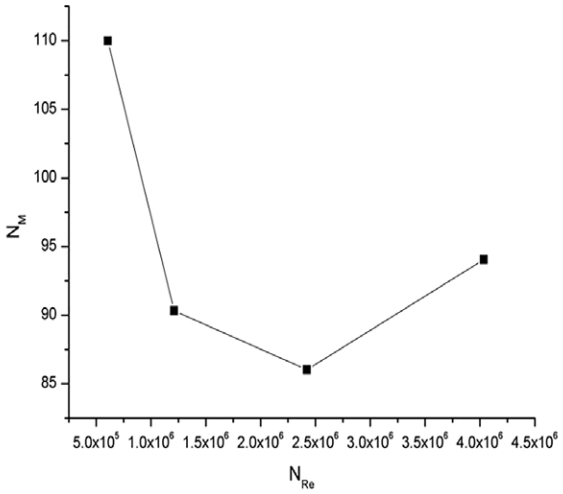


Figura 3. Efecto del número de reynolds y el numero de mezclado en el reactor electroquimico piloto.

En la figura 4 se muestran los resultados experimentales en los cuales se observa que la velocidad de remoción incrementa en función de la velocidad de agitación. Así mismo, la reacción a velocidades de agitación bajas obtenemos cinéticas cercanas a orden cero mientras que al aumentar la velocidad de agitación la cinética de la reacción se ajusta más a un comportamiento de orden variable como se ha reportado en otros trabajos (Martínez et al.,2004).

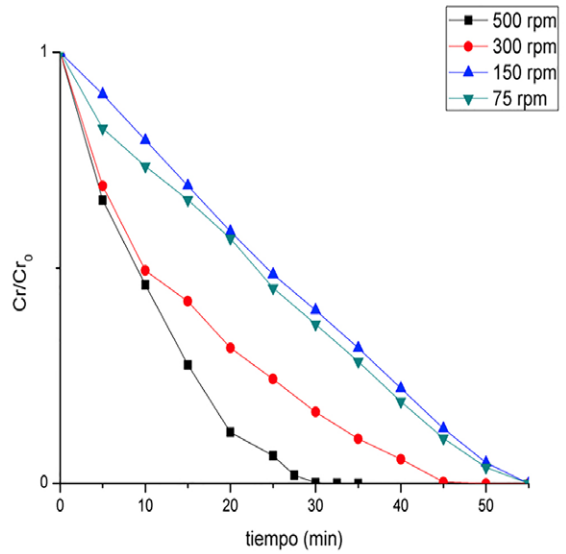


Figura 4. Resultados experimentales de la remocion de cromo hexavalente Cr(VI) en funcion del tiempo a diferentes velocidades de agitacion del fluido.

En la figura 5 se observa que el consumo de energía total para remover un gramo de Cr(VI) en función de la velocidad de agitación. En esta figura es posible determinar que la velocidad de 500 rpm es la mejor para operar el reactor de las ensayadas en este trabajo, ya que con esta velocidad se consigue llegar a una concentración menor de 0.5 mg/L, limite máximo permitido por la legislación mexicana actual (SEMARNAP,1997).

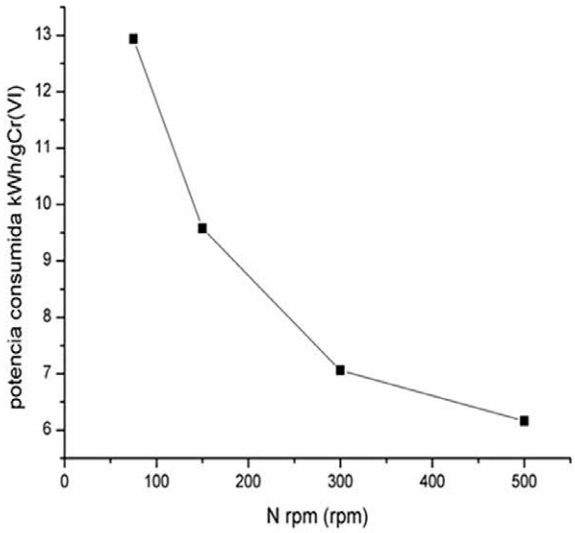


Figura 5. Relación entre la energía consumida para la degradación de Cr(VI) en función de la agitación.

Conclusiones

El tratamiento electroquímico es una buena alternativa para la remoción del cromo hexavalente en medios acuosos. Se encontró que a velocidades de 300 rpm tenemos condiciones de mezclado en el reactor, pero al analizar la energía consumida por gramo de Cr(VI) es posible reducir el consumo de energía de energía si se aumenta la velocidad de agitación a 500 rpm. Utilizando los números adimensionales se puede escalar el reactor teniendo en cuenta que se tienen que conservar la similaridad, tal como, la relación de área específica del electrodo y la relación entre diámetros del tanque y de los impulsores.

Referencias

APHA, AWWA, WPCF. Standard methodsfor the examination of water and wastewater. 19 th Washington, D.C. American public health association 1995.

COMISIÓN AMBIENTAL METROPOLITANA. Concepto de manejo de residuos peligrosos e industrials para el giro de la galvanoplastía. Manual de minimización, tratamiento y disposición. México, D.F.: Comisión Ambiental Metropolitana, 1998.

Levenspiel, O. (1999) Ingeniería de las reacciones químicas. 3er edition, willey. p. 38-62

Martínez, S.A., Rodríguez, M.G., Aguilar, R., y Soto G. (2004). Removal of chromium hexavalent from rinsing chromating waters electrochemical reduction in a laboratory pilot plant. Wat. Sci. tech., vol 49. P.115-122

Nienow, A. W. (1995), Scaleup and design of industrial mixing processes. By Gary B. Tatterson, McGraw Hill, New York, 312 pp., 1994. AIChE J., 41: 741-742. doi:10.1002/aic.690410334

Rodríguez, M. (2009) Diseño, construcción y caracterización de un reactor electroquímico para la remoción de Cr(VI) de aguas residuales de la industria de la galvanoplastia- Tesis doctoral. UAM. México.

SEMARTAP. NOM-001-ECOL-1996. Diario oficial de la federación, México, 1997.

Yáñez Juan A., Mendoza Víctor X., Alonzo Alejandro, Martinez Sergio A., Gonzalez Israel, Gutiérrez Claudia, (2018). CFD and experimental validation of an electrochemical reactor electrode design for Cr(VI) removal, Chemical Engineering Journal, Volume 349, Pages 119-128.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Determinación del campo de velocidad de un tanque agitado utilizando velocimetría por imágenes de partículas

González Neria Israel[1]*, Martínez Delgadillo A. Sergio[1], Alonzo García Alejandro[2], Mendoza Escamilla Víctor X.[3], Yáñez Varela J. Antonio[1], Rivadeneyra Romero, Gabriela[4].

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

[2]CONACyT-Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. Av. Playa pie de la cuesta 702, Desarrollo San Pablo, Querétaro. C.P. 76125. México.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Electrónica. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

[4]Universidad del Istmo, Departamento de Ingeniería de Petróleos. Ciudad Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz, 4a. Sección, Tehuantepec C.P. 70760. México.

* Autor para correspondencia: isrgonner@gmail.com

Recibido:
03/junio/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Velocimetría por imágenes de partículas, tanque de agitación, campo de velocidades.

Keywords:
Particle image velocimetry, stirred tank, velocity field.

RESUMEN

Los tanques de agitación se utilizan para una gran variedad de procesos industriales, por lo cual es importante conocer el comportamiento del flujo que se encuentra en su interior. En el presente trabajo se obtuvo el campo de velocidades en la zona cercana al impulsor, debido a que es ahí donde se transfiere la energía mecánica y es convertida en energía cinética, la cual se manifiesta como un incremento de la velocidad del flujo. Para tal efecto se utilizó la técnica de velocimetría por imágenes de partículas, con la cual se obtuvo la variación del flujo para diferentes planos, permitiendo ver el comportamiento de la velocidad axial, radial y de la magnitud de la velocidad como consecuencia del movimiento del impulsor.

ABSTRACT

The stirred tanks are used for a variety of industrial processes, so it is important to know the behavior of the flow that is inside of it. In the present work, the velocity field was obtained in the area near the impeller, because in this zone the mechanical energy is transferred and converted into kinetic energy, which manifests itself as an increase in the velocity of the flow. For this purpose, the particle image velocimetry technique was used, to obtain the flow variation for different planes, it allows to see the behavior of the axial, radial and the magnitude of the velocity because of the movement of the impeller.

Introducción

El tanque de agitación es uno de los dispositivos más utilizados dentro de la ingeniería de procesos, debido a su gran versatilidad para transformar la materia prima en un producto con determinadas características. Una de sus tantas aplicaciones es el tratamiento de aguas residuales, siendo de gran importancia si se toma en cuenta que año con año se incrementa la contaminación de este recurso no renovable, como consecuencia de su uso doméstico e industrial. En este sentido el tanque de agitación se utiliza con el fin de remover aquellos compuestos que provocan que el agua ya no pueda ser utilizada nuevamente.

En el laboratorio de procesos en sistemas acuosos de la UAM Azcapotzalco, se han concentrado diferentes esfuerzos para el tratamiento de aguas residuales. Para la remoción de Cr (VI) (Yáñez et al., 2018) aplicó un tratamiento electroquímico, en el cual introdujo diferentes configuraciones de electrodos dentro de un tanque de agitación. Por otra parte, se realizó un tratamiento ultrasónico para la remoción de contaminantes en medios acuosos (Rivadeneyra et al., 2018). En tanto que (Rodríguez et al., 2016) realizó la evaluación del uso de una turbina de alabes inclinados, para mejorar la hidrodinámica en el tratamiento de Cr (VI).

Se observa que la hidrodinámica del fluido es un factor importante dentro del tratamiento de aguas residuales, permitiendo incrementar la eficiencia del proceso si se entiende la forma en la que lo afecta. Por esta razón el presente trabajo se centró en estudiar la velocidad que se presenta dentro de un tanque de mezclado debido al movimiento periódico de un impulsor.

Metodología

Condiciones de operación

En el presente trabajo se utilizó un tanque de acrílico de 2 mm de espesor. El diámetro interior es de T = 25 cm y cuenta con cuatro deflectores colocados de forma equidistante en su interior, con un espesor de 3.5 mm y 2.5 cm de ancho, figura 1. El impulsor que se utilizó es una turbina de cuatro alabes inclinados a 45°, la cual tiene un diámetro de D = 8 cm y un espesor de 1.5 mm, figura 2. El impulsor se colocó a una altura del fondo del tanque de 8.3 cm, con la intención de obtener un solo patrón de recirculación (Mao et al., 1997).

La altura del fluido dentro del tanque es de H=T. Debido a la refracción del haz de luz que se utiliza para las mediciones, el tanque tiene que ser sumergido dentro de un cubo que se llena con el mismo fluido y a la misma altura. La velocidad de rotación fue de 500 rpm, siendo controlada por medio de un motor donde se coloca el eje del impulsor. El fluido de trabajo es agua con una densidad de 998.2 kg/m^3 y una densidad dinámica de 0.001003 Pa*s. El flujo dentro del tanque es totalmente turbulento, teniendo un Re ≈ 52 000.

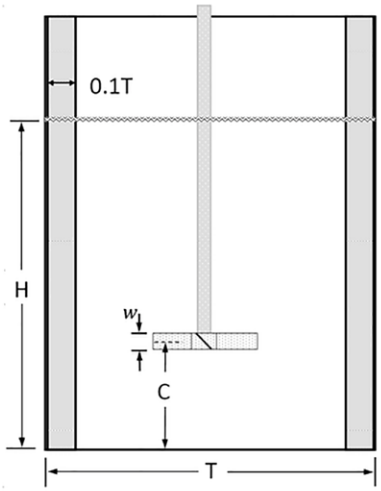


Figura 1. Diagrama del tanque de agitación.

Arreglo experimental

Se utilizó un sistema bidimensional de velocimetría por imágenes de partículas, para medir el campo de velocidades dentro del tanque de agitación. El sistema está conformado por un láser Nd:YAG que genera pulsos de 75 mJ con una longitud de onda de 532 nm. La cámara de alta velocidad tiene una resolución de 2360 x 1776 pixeles, figura 3.

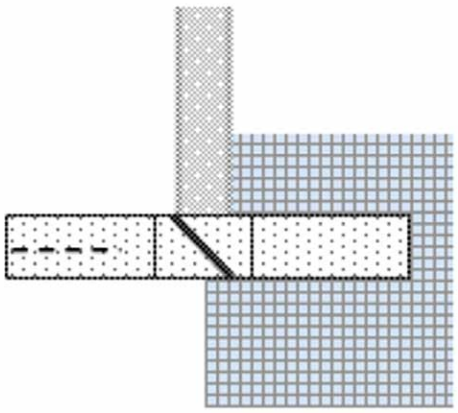


Figura 2. Impulsor y zona de medición.

Se tiene un arreglo óptico que transforma el punto del haz de luz en un plano de aproximadamente 1 mm de espesor, con el cual se ilumina la zona de medición. Las partículas trazadoras que se utilizaron fueron esferas de vidrio recubiertas de plata, con un diámetro alrededor de los 10 µm y una densidad aproximada de 1015 kg/m^3. El sistema se sincronizó con el movimiento del impulsor, dando oportunidad de elegir el ángulo del plano con respecto al impulsor (θ), figura 3. Lo cual permitió medir en 18 planos diferentes, con una variación de $\Delta\theta = 5°$, donde $\theta_{inicial} = 0°$ corresponde al plano que intercepta al alabe por la mitad.

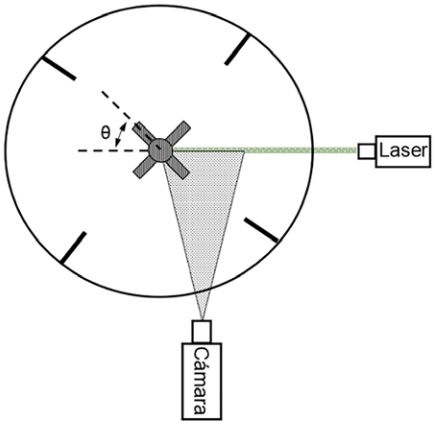


Figura 3. Arreglo experimental.

El método de velocimetría se basa en la comparación de un par de imágenes, por lo cual se estableció que el tiempo entre cada una fuera de 100 µs, utilizando el algoritmo recursivo de Nyquist para el análisis. Cabe mencionar que para cada plano se tomaron 400 pares de imágenes, de los cuales se obtiene 15 914 puntos con los valores del campo de velocidades.

Resultados y discusión

En las siguientes imágenes se presentarán los contornos de las componentes de velocidad axial, radial y de la magnitud de la velocidad. Cabe mencionar que todas las magnitudes se presentan de forma adimensional, teniendo que para las componentes y la magnitud de la velocidad se utilizó la velocidad que se presenta en la punta del impulsor. Sumado a lo anterior, el contorno de la esquina superior izquierda representa el plano cuando $\theta = 0°$ y el contorno que se encuentra debajo es el plano a $\theta = 5°$, y así sucesivamente por lo cual en la parte superior de la esquina derecha corresponde a un valor de $\theta = 45°$.

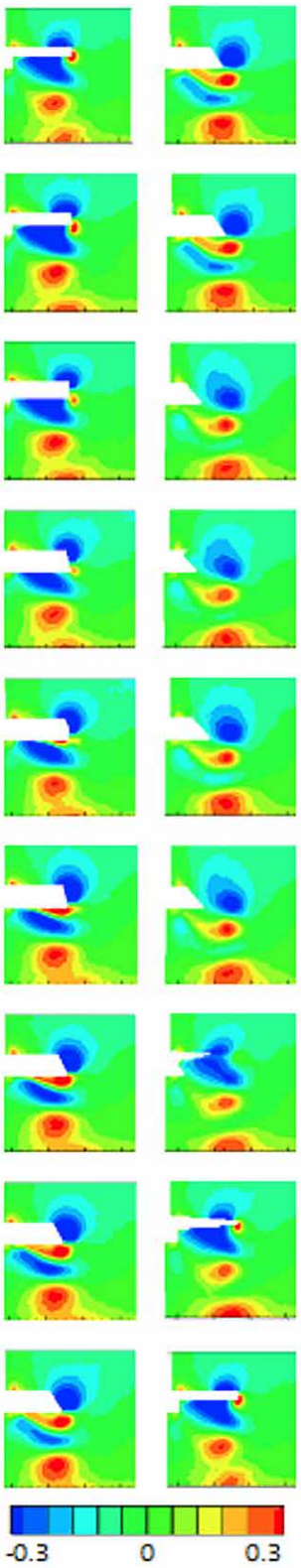


Figura 4. Compomente radial de la velocidad.

Velocidad radial

En la figura 4 se presentan los contornos de los diferentes planos para la velocidad radial. Donde se observa que para θ = 0°, se presenta un área muy bien definida en la zona que rodea al impulsor, la cual indica que el flujo está siendo re-direccionado hacia la parte central del tanque, tanto en la parte de succión como en la de bombeo. Conforme el alabe del impulsor sigue girando, se observa que esta zona se va dividiendo en dos y que incluso se empieza a formar una con sentido contrario a estas, la cual tiende a sustituir a aquella que en un principio se encontraba por debajo del impulsor. Este cambio de dirección en la zona que rodea al impulsor se debe al vórtice que estos generan y los cuales se desprenden formando una estela en esta zona.

Velocidad axial

En la figura 5 se presentan los contornos de la velocidad axial, en los cuales se puede observar que el flujo es bombeado hacia abajo y que los valores de la velocidad son mayores a los de la velocidad radial, esto se debe a que el impulsor que se utilizó es de flujo axial, por lo tanto, se esperaba que la componente predominante sea la axial, caso contrario de lo que pasa al utilizar impulsores de flujo radial. Sumado a esto, también se observa que en la punta del impulsor se genera una pequeña zona con un sentido contrario al antes mencionado, el cual conforme el impulsor va girando tiende a desprenderse, alrededor de θ = 35°, por su parte la zona que se mencionó en un principio tiende a desplazarse de la zona central hacia la punta del impulsor. Por otra parte, se observa que estas dos zonas si bien sufren modificaciones con el movimiento del impulsor, ninguna de las dos desaparece, como en el caso de la velocidad radial.

Magnitud de la velocidad

En la figura 6 se muestran los contornos de la magnitud de la velocidad. En los cuales se observa que el incremento de la velocidad se concentra en la zona que rodea al impulsor y en mayor medida en la zona que está por debajo de este. Por otra parte, se observa que la zona que se ve influida por este incremento se va reduciendo conforme el impulsor va girando y que a partir de θ = 30°, esta zona vuelve resurgir y poco a poco va creciendo hasta llegar a su punto máximo en θ = 5°.

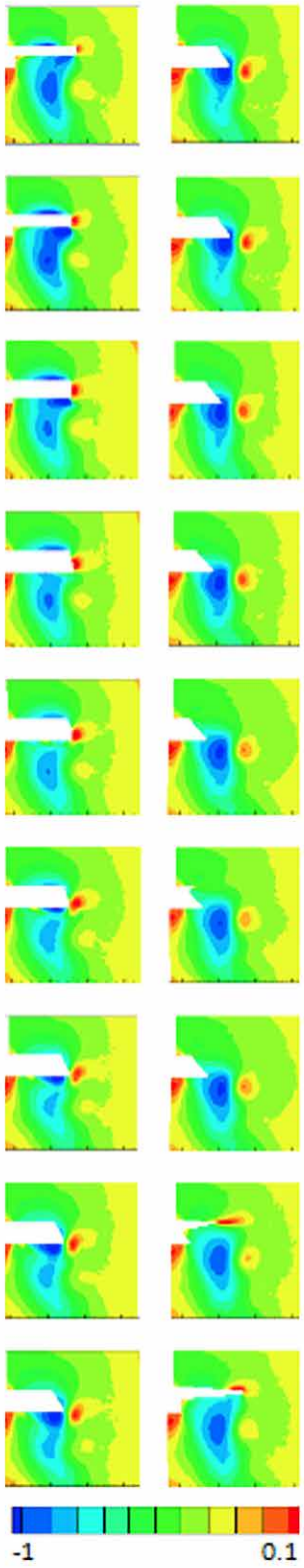


Figura 5. Compomente axial de la velocidad.

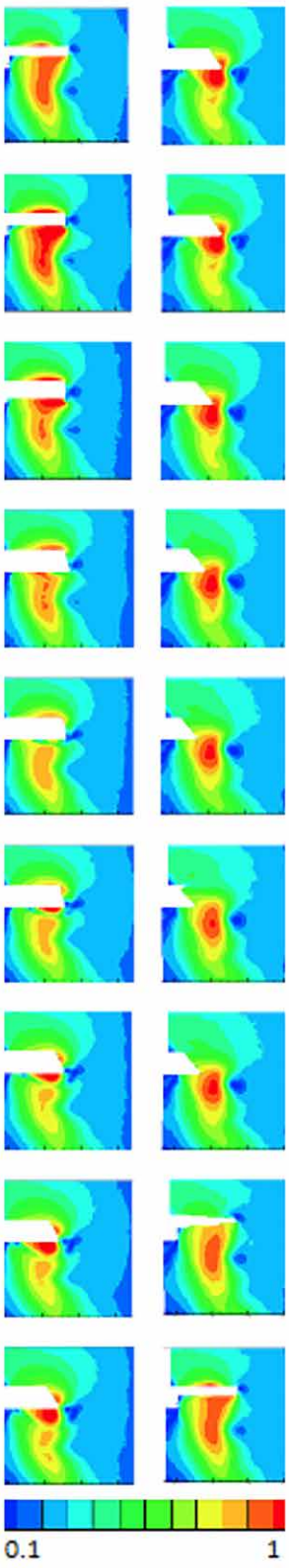


Figura 6. Magnitud de la velocidad.

Conclusiones

En el presente trabajo se obtuvieron las variaciones de las componentes de la velocidad y de su magnitud, debido al movimiento de una turbina de alabes inclinados. Donde se observó que tanto el incremento de la velocidad axial, radial y de la magnitud se concentra en una pequeña zona que rodea al impulsor, más aún, se puede decir que la zona con mayores gradientes de velocidad axial y de la magnitud de la velocidad, se presentan a partir de la parte central y llegan hasta la punta del impulsor. Con base en lo antes mencionado se concluye que la zona más cercana al impulsor presenta una mayor variación del campo de velocidades, debido a que este es el encargado de trasferir la energía mecánica del motor al fluido que se encuentra dentro del tanque de agitación.

Agradecimientos

Se agradecen todos los comentarios y apoyos que brindaron cada uno de los colaboradores, así como a la UAM Azcapotzalco.

Referencias

Mao D., Feng L., Wang K.A.I., Li Y. (1997). The mean flow field generated by a pitched blade turbine: Changes in the circulation pattern due to impeller geometry. Can. J. Chem. Eng., 75: 307–316.

Rivadeneyra Romero G., Gutierrez Torres C. C., Martinez DelgadilloS. A., Mendoza Escamilla V. X., Alonzo Garcia A. (2018). Assessment of the Performance of the Sonoreactors Operated at Different Ultrasound Frequencies, to Remove Pollutants from Aqueous Media. International Journal of Energy and Power Engineering, 12.

Rodríguez Arias Y., Alonzo García A., Mendoza Escamilla V. X., Gutiérrez Torres C. C., Jiménez Bernal J. A. Mollinedo H., Martínez Delgadillo S. (2016). Evaluation of the Effect of Pitched Blade Impellers on the Performance of an Electrochemical Reactor. Int. J. Electrochem., 11: 9839-9854.

Yáñez Varela J. A., Mendoza Escamilla V. X, Alonzo Garcia A., Martinez Delgadillo S. A., Gonzalez Neria I., Gutiérrez Torres C. (2018). CFD and experimental validation of an electrochemical reactor electrode design for Cr(VI) removal. Chemical Engineering Journal, 349: 119-129.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Tratamiento de aguas grises mediante procesos combinados: aerobio humedal

Flores Valverde Erasmo*, Valladares Rodríguez María Rita, Guillén Gómez Luz Rubí

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

Recibido:
18/mayo/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Proceso,
aerobio,
humedal,
agua tratada

Keywords:
Process,
aerobic,
wetland,
treated water

RESUMEN

La presente investigación aborda el tratamiento de aguas grises, en este caso las constituidas por aguas usadas en: lavabos, lavadoras y agua de aseo personal, se construyeron dos prototipos en el laboratorio, uno para el proceso aerobio y otro para el tratamiento en humedal artificial, en el tratamiento aerobio el oxígeno disuelto nunca fue menor de 5 mg/L, en el humedal se cultivaron vegetales conocidos comúnmente como: anturio, cuna de Moisés y linaza. Se corrieron diez experimentos seguidos uno de otro con tiempos de proceso de 24 y 48 horas, en cada una de las corridas se determinaron los siguientes parámetros: grasas y aceites, sólidos suspendidos, sólidos sedimentables, DBO, SAAM, O_2, temperatura y pH y coliformes fecales. Algunos parámetros mencionados sirvieron para evaluar la remoción de contaminantes del agua, basándose en lo establecido en las normas NOM-002-SEMARNAT-1996 y la NOM-003-SEMARNAT-2000, cuyos límites máximos permisibles se utilizaron para hacer la comparación de la calidad del agua cruda y la del agua tratada.

ABSTRACT

The present investigation approaches the treatment of greywater in this case those constituted by waters used in: washbasin, washing machines and personal hygiene water. Two prototypes were built at the laboratory level, one for the aerobic process and the other for the treatment in artificial wetland, in the aerobic treatment the dissolved oxygen was never less than 5 mg / L, in the wetland vegetables commonly known as: anthurium were cultivated, cradle of Moses and linen. Ten experiments followed each other with process times of 24 and 48 hours, in each of the times the following parameters were determined: fats and oils, suspended solids, settleable solids, BOD, SAAM, O2, temperature and pH and fecal coliforms. Some parameters mentioned served to evaluate the removal of pollutants from the water in treatment, the norms NOM-002-SEMARNAT-1996 and NOM-003-SEMARNAT-2000 were used to make the comparison of the quality of the raw water and that of the treated water

Introducción

La contaminación del agua en nuestro país se ha incrementado con el paso de los años, de ahí la necesidad de encontrar métodos que ayuden a aminorar este grave problema. Teniendo en cuenta que sólo se trata el 39% de las aguas residuales generadas, debido al crecimiento de la población, la disponibilidad de agua ha disminuido de manera considerable, para el año 2010 disminuyó a 4230 m^3 anuales por cada mexicano. En México el porcentaje de viviendas con disponibilidad de agua es de casi 89% para el año 2010, esto significa que 74 millones de personas cuentan con este servicio, el resto se abastecen de agua que solo llega fuera de la vivienda, caminando algunos kilómetros, y con servicio de pipas. En cuestión de drenaje sólo el 89% de la población cuentan con él, en los centros urbanos las descargas ascienden a 763 km3 anuales lo cual equivale a 242,000 litros por segundo (INEGI, 2010).

En países en desarrollo como el México, enfrentaremos una mayor competencia por el acceso al agua en las próximas décadas, debido al crecimiento demográfico, nuevos hábitos de vida y el desarrollo urbano e industrial, sin una adecuada planificación y un mayor cuidado del agua.

Aguas residuales. Son las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticas, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas (NOM-001-SEMARNAT-1996). Las aguas grises son aguas residuales que provienen de la utilización de agua potable en duchas, bañeras, lavabos, lavadoras y cocinas. Tomando en cuenta que la disponibilidad de agua potable cada vez es menor, es indispensable darle tratamiento a las aguas residuales para poder reutilizarla en actividades que no requieren de agua de calidad potable, acciones como esta permitirán evitar la sobreexplotación de los mantos acuíferos que es uno de los problemas graves que se presenta actualmente en México (Pérez y Camacho, 2011). Actualmente las aguas grises son mezcladas con las aguas residuales provenientes de los sanitarios y ambas son descargadas al drenaje, en este trabajo se propone que las aguas tengan un tratamiento cerca de donde son descargadas y no lleguen al drenaje, los volúmenes de estas representan entre el 50% y el 80% de las aguas residuales municipales (Vázquez, 2004).

La situación tal como hasta ahora se lleva a cabo conlleva a tener aguas residuales con un alto grado de contaminación, por lo tanto, para sanearlas se requiere la construcción de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de alto costo y mantenimiento. La presente investigación consiste en el tratamiento de aguas grises mediante un tratamiento combinado aerobio-humedal artificial, este hecho, trae como consecuencia la propuesta de que desde el inicio de la construcción de una casa, de un conjunto habitacional o de una empresa, las descargas de aguas grises se deben separar, una vez separadas, será posible desarrollar los proyectos de tratamiento, más adecuadas y viables en forma individual para cada tipo de agua, evidentemente construir una planta para tratar aguas grises tendrá un menor costo que construir una planta para tratar el agua que actualmente conocemos como aguas residuales municipales, puede esperarse que al tratar las aguas grises por separado, el resultado será obtener aguas tratadas de mejor calidad y a menor costo y tiempo. Estas opciones de tratamiento pueden tener grandes aplicaciones principalmente en la provincia mexicana, toda vez que se cuenta con superficies de suelo más grandes y es más factible planear la obra civil y el re-uso que puede tener el agua tratada, ya sea en riego de jardines, de cultivos agrícolas, lavado de autos y otros servicios o simplemente para descargarse en un cuerpo nacional, pero cumpliendo con la normatividad (Yonghai et al 2011).

En cuanto al tratamiento de aguas residuales, éstas se pueden tratar por métodos biológicos, los cuales se dividen básicamente en: aerobios donde es indispensable la presencia de oxígeno disuelto en el agua para el desarrollo de los microorganismos llamados, aerobios y métodos anaerobios donde es indispensable la ausencia de oxígeno disuelto para el desarrollo de los microorganismos conocidos como, anaerobios. Un proceso aerobio, por una parte, es un proceso en el que los microorganismos utilizan el oxígeno y la materia orgánica (contaminación) que contienen las aguas residuales y que es susceptible de ser degradada por ellos para crecer y reproducirse. Otra parte del proceso aerobio consiste en que se oxide la materia inorgánica presente y susceptible de ser oxidada. El parámetro para medir el consumo de oxígeno por la materia biodegradable se expresa en términos de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO.) En ambos casos se ha encontrado que el único aceptor de electrones son el oxígeno, el carbono y nitrógeno, que forman parte de la materia orgánica, situación similar ocurre en el caso de especies inorgánicas como son, entre otros los nitritos y las sales amoniacales presentes (Ramaiho,1996). En un proceso anaerobio los microorganismos para desarrollarse utilizan el oxígeno que constituye la materia orgánica descomponiéndola, dando lugar a productos de reacción distintos a los que se obtienen en un sistema aerobio, siendo el compuesto representativo de la anaerobiosis la obtención de metano, molécula donde el carbono está en su forma más reducida.

Los humedales y los sistemas acuáticos son aquellos que utilizan plantas acuáticas y animales para el tratamiento de aguas residuales municipales o algunos tipos de aguas residuales industriales. Los sistemas de tratamiento acuático incluyen una amplia variedad de sistemas: humedades artificiales, sistemas de plantas acuáticas flotantes y combinación de éstas (Seoánez, 1999). Los humedales artificiales son aquellos construidos por la mano del hombre, pero que se busca que tengan una gran semejanza con los humedales naturales (Cervantes, 2013). En cuanto a los humedales artificiales, las especies vegetales que se utilizan pueden tener aplicaciones como: su venta como plantas ornamentales de la región, para arreglos florales y cuando cumplen con su ciclo de vida, pueden tener diversas aplicaciones, como alimento para el ganado, como mejoradores de suelo y como materia orgánica para hacer composta. En esta investigación se utilizan especies vegetales que tienen propiedades como ingredientes culinarios. En el prototipo de humedal artificial para el presente estudio, aplicado en el tratamiento de las aguas grises, se trabaja con el cultivo de plantas que tienen un valor comercial en el mercado de las flores, éstas son *anthurium* (anturio), *spathipbyllum wallissi* (cuna de moisés) y plantas con aplicación de ingredientes culinarios como son *usitatissimum* (linaza), es decir, plantas comestibles, además de que dichas especies vegetales pueden dar un aspecto visual agradable al entorno.

Metodología

Muestreo del agua residual

El agua de estudio se obtuvo en el punto ubicado en la colonia Loma del Padre, Delegación Cuajimalpa, donde se toman las muestras de aguas residuales grises de una casa habitación, se hicieron 10 muestreos entre los meses de enero a julio, en cada muestreo se obtienen de 20-30 L, las muestras se colocan en hielo a 4°C y se llevan al laboratorio para su análisis. Cada muestra, se caracteriza antes de ingresar al proceso aerobio, la caracterización se lleva a cabo determinando los parámetros de estudio, conforme a lo establecido en la norma NOM-002-SEMARNAT-1996, los parámetros analizados son los que se han seleccionado para medir la eficiencia del proceso en estudio, estos resultados se muestran en las tablas 1, 2, y 3; son ejemplos de los estudios de laboratorio que se realizar en las diez muestras que se analizaron en la investigación (Ramírez, 2011).

La siguiente etapa consiste en acondicionar los lodos activados en los cuales van los microorganismos aerobios degradadores de la materia orgánica, dichos lodos se obtuvieron de un almacenamiento de aguas residuales a cielo abierto ubicado en el poblado de Ignacio Allende en el municipio de Huixquilucan, Estado de México. Posteriormente se llevaron al laboratorio donde se realizó su acondicionamiento, inicialmente sometiéndolos a una aereación prolongada bajo condiciones que favorecen el crecimiento de organismos que tienen la capacidad especialmente de oxidar la materia orgánica; así también se mantienen en condiciones de temperatura ambiente hasta su incorporación al reactor aerobio, dentro de este los organismos entran en contacto con las aguas residuales materia de estudio, los materiales orgánicos se oxidan, y se generan partículas en suspensión y otras que tienden a formar un precipitado. Los microorganismos son completamente mezclados con la materia orgánica en el agua residual de manera que esta, es el alimento para su reproducción (Flores et al 200., 6).

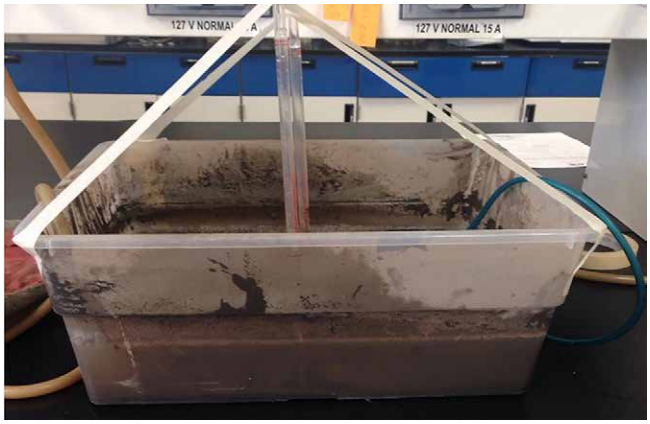


Figura 1. Prototipo del reactor aerobio.

El reactor aerobio tiene una capacidad de 20L (ver Figura 1), es construido para poner en contacto el agua residual, los lodos que contienen a los microorganismos aerobios (biomasa) y el O_2 disuelto, el cual se genera mediante aereación utilizando una bomba de 0.5 CV, las condiciones descritas permiten mantener la biomasa en suspensión, asegurando un buen contacto con el O_2 disuelto, el cual registró siempre una concentración mayor o igual a 5 mg/L.

Para el funcionamiento del reactor aerobio, se colocan dentro de este los lodos ya acondicionados, se agregan 10L de agua residual gris.

Por cada uno de los diez muestreos, se hicieron corridas de 24 y 48 horas, esta selección se llevó a cabo después de que se efectuaron corridas de prueba a 8, 16, 24, 36 y 48 horas, en éstas pruebas se encontró que a las 24 y 48 horas se logra obtener agua tratada con mejor calidad. Al final de cada corrida del proceso aerobio se determinan los siguientes parámetros: grasas y aceites, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, coliformes

fecales, DBO, SAAM, oxígeno disuelto, temperatura y p H. (NOM-003-SEMARNAT-1997).

El proceso de tratamiento continúa cuando el efluente del reactor aerobio ingresa al prototipo del humedal artificial de flujo superficial que tiene las siguientes características. Se construye con metal, madera y plástico, se divide en tres partes usando en su interior grava de 8, 1, y 1.5 mm aproximadamente de diámetro y en él se tratan 10 L/día de agua residual, en batch. El proceso se efectúa durante la circulación continua del agua a través de los tallos y raíces de la vegetación. Respecto a los vegetales del humedal las plantas propuestas a desarrollar son cuatro, dos de ellas pertenecen al tipo culinario es decir que se puedan emplear en la cocina como son: *Linum usitatissimum* (linaza), *Petroselinum crispum* (perejil) y las otras 2 tienen un valor comercial como son: *Anthurium* (anturio), *spathiphyllum wallisii* (cuna de moisés)., como se observa en la Figura 2.

Figura 2. Vista de las plantas en el humedal.

Al término del tratamiento a través del humedal con tiempos de retención seleccionados de 24 y 48 horas, se determina la calidad del agua, para lo que se analizan los parámetros: grasas y aceites, sólidos sedimentables sólidos suspendidos totales, coliformes fecales, DBO, SAAM, oxígeno disuelto, temperatura y pH conforme lo establecido en la norma NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se re-usen en servicios al público. Los valores registrados de los parámetros analizados están en las tablas 1, 2 y 3.

Resultados y discusión

Las tablas 1, 2 y 3 muestran los resultados de los parámetros medidos de tres de las diez corridas que se llevaron a cabo a 24 y 48 horas. De los procesos aerobios y en humedal artificial, los valores observados corresponden a la calidad del agua al final de cada proceso, siendo el producto de mayor interés el efluente del humedal a las 48 horas.

Tabla 1. Resultados obtenidos del agua tratada en la corrida 3.

Muestra	Grasas y Aceites (mg/l)	SS (ml/l)	Coliformes Fecales (NMP/100ml)	DBO (mg/l)	SST (mg/l)	SAAM (mg/l)	Oxígeno Disuelto ppm	Temperatura °C	pH
Agua cruda	50.2	1	1600	844	0.3	35.34			9.6
Proceso aerobio 24 h	15.5	0.8	740	381	<0.044	17.52	6.7	19	8.7
Proceso aerobio 48 h	14.2	0.5	350	174	<0.0256	13.96	7.1	18.3	8.2
Proceso humedal 24 h	11.4	0.2	5	48	<0.0378	9.27	-	20.4	8
Proceso humedal 48 h	9.9	0.15	2	27	<0.0183	2	-	21.7	8

Tabla 2. Resultados obtenidos del agua tratada en la corrida 6.

Muestra	Grasas y Aceites (mg/l)	SS (ml/l)	Coliformes Fecales (NMP/100ml)	DBO (mg/l)	SST (mg/l)	SAAM (mg/l)	Oxígeno Disuelto ppm	Temperatura °C	pH
Agua cruda	36.5	0.8	450	664	0.58	35.12			9.5
Proceso aerobio 24 h	15.9	0.7	220	473	<0.0550	12.15	5.5	19.3	9
Proceso aerobio 48 h	10	0.55	130	270	<0.0339	7.19	6.7	18.6	8.8
Proceso humedal 24 h	11.9	0.2	6	87	<0.0359	3.39	-	20.4	8.3
Proceso humedal 48 h	8.7	0.15	4	12	<0.0322	1.02	-	20.9	8.3

Tabla 3. Resultados obtenidos del agua tratada en la corrida 9.

Muestra	Grasas y Aceites (mg/l)	SS (ml/l)	Coliformes Fecales (NMP/100ml)	DBO (mg/l)	SST (mg/l)	SAAM (mg/l)	Oxígeno Disuelto ppm	Temperatura °C	pH
Agua Cruda	30.6	0.6	1060	724	0.7	36.44			9.3
Proceso aerobio 24	15	0.4	450	287	<0.0320	14.88	6.1	19.9	8.4
Proceso aerobio 48 h	14.1	0.25	180	103	<0.0278	9.84	5.6	19.3	8.2
Proceso humedal 24 h	11.2	0.1	4	60	<0.0300	3.76	-	21.3	8.2
Proceso humedal 48 h	9.7	0	2	25	<0.0261	1.73	-	20.5	8

Discusión de resultados

Los resultados observados en las tablas 1, 2 y 3, muestran que los valores de grasas y aceites que se registran a lo largo de las dos etapas del proceso van disminuyendo a medida que éste avanza, finalmente a la salida del humedal después de 48 horas, se observa que la remoción se ha llevado a cabo y que el agua residual tratada respecto a dicho parámetro cumple con la NOM-003-SEMARNAT-2001, siendo el LMP para grasas y aceites conforme a la norma mencionada de

15 mg/L promedio mensual. Referente al parámetro de coliformes totales, se registra que los microorganismos van disminuyendo a medida que el proceso avanza, se observa en los tres casos, que la norma se puede cumplir antes de que termine la última etapa del proceso, toda vez que el LMP de coliformes fecales es de 240 UFC/100 mL. En el caso de la DBO en las tablas 1 y 3 al final del proceso se registran valores muy cercanos arriba del LMP de 20 mg/L y solo él valor de la tabla 2 cumple con la normatividad. Los sólidos suspendidos, muestran una disminución a través del proceso, sin embargo, desde el inicio este parámetro está dentro de norma, ya que el LMP es 20 mg/L. Finalmente los sólidos sedimentables y las SAAM disminuyen a lo largo del proceso y aunque no están contemplados en la norma para reusó del agua, son de utilidad como referencia de la eficiencia del proceso.

Conclusiones

Siendo el objetivo central de la presente investigación el poder presentar una opción de tratamiento de las aguas residuales grises, se puede decir que, conforme a los resultados obtenidos, el tratamiento propuesto aerobio-humedal artificial es factible, toda vez que el agua tratada que se obtiene cumple con los requisitos de la norma para reusó del agua. La presente propuesta contribuye a romper el paradigma que actualmente se sigue de que las aguas residuales hay que tratarlas en una sola planta y mediante un solo proceso.

Referencias

Cervantes D, Mora A. (2013). Evaluación de la calidad del agua tratada en un sistema de humedales de flujo subsuperficial, para uso recreativo. Tesis en Biólogo, Universidad Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Flores E.V, Valladares Ma. R, Breña A, Pomares J. M. (2006). Tratar el agua residual: una necesidad. Primera edición. México. Editorial Universidad Autónoma Metropolitana.

INEGI, (2010). Cuéntame territorio, agua potable y drenaje. http://cuentame.inegi.org.mx/territorio/agua/ [fecha de consulta 5 de febrero del 2015].

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. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de abril de 2003.

Pérez Alarcón F. E. y Camacho Alcalá K. L. (2011). Tecnologías para el tratamiento de aguas servidas. Tesina en Ingeniería Ambiental, Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas.

Ramalho R.S. (1996), Tratamiento de Aguas Residuales, Quebec, Canadá. Editorial Reverté. Pag.411-629

Ramírez Herrera S. T. (2011). Estudio de las variables de operación para el acondicionamiento de una planta de tratamiento de aguas residuales con sistema anaerobio y humedales artificiales. Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Seoánez Calvo M. (1999). Aguas residuales urbanas tratamientos naturales de bajo costo y aprovechamiento. Barcelona, España. Ediciones mundi-prensa. Segunda edici. Pag. 160-171

Seoánez Calvo M, Gutiérrez de Ojesto A. (1999). Aguas residuales: Tratamiento por Humedales Artificiales, fundamentos científicos, tecnologías, diseño. España. Ediciones mundi-prensa.

Vázquez Márquez M. (2004). Diseño de un sistema de tratamiento de aguas residuales para la Escuela Nacional de Estudios Profesionales Aragón, empleando eco tecnologías (humedales artificiales). Tesis en Ingeniería Civil, Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Nacional de Estudios Profesionales Campus Aragón.

Yonghai S, Genyu Z, Jianzhoung L, Yazhu Z, Jiabo X. (2011), Performance of a constructed wetland in treating brackish wastewater from comercial recirculating and super-intensive shrimp growout systems, *Bioresource Technology*, vol. 102, 9416 – 9424.

Perspectiva de la agenda hídrica y parlamento abierto en México. Una evaluación del proyecto de iniciativa de la Ley General de Aguas Nacionales

Flores Jáuregui Oscar[1]*, Pérez Pérez Gabriel[1], Valladares Rodríguez María Rita[2], Flores Valverde Erasmo[2]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Sociales, Avenida Vasco de Quiroga No. 4871, Santa Fe Cuajimalpa, Ciudad de México, C.P. 05370. México.
[2] Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: oscarjau@hotmail.com

Recibido:
20/mayo/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave:
Derecho humano al agua, Parlamento abierto, Enfoque hidrosocial

Keywords:
Water human right, open Parliament, Hydrosocial" approach

RESUMEN

La reforma al artículo 4° de la Constitución Federal de México en 2012 incorporó el derecho al agua y saneamiento como un derecho humano. Así, el debate sobre el futuro del agua se ha trasladado a la arena legislativa donde el esquema "*Parlamento Abierto"* promueve la participación multisectorial. El presente trabajo evalúa los aspectos más controvertidos del más reciente proyecto de "Ley General de Aguas Nacionales" por lo que toca a la definición de los principios mediante los cuales se habrá de formular, conducir y evaluar la política hídrica, así como los instrumentos operativos que aseguren su aplicación. Los resultados apuntan hacia la necesidad de reorientar la agenda del agua bajo un enfoque "hidrosocial" que permita dimensionar la dualidad que la caracteriza: su condición natural y su lógica social. Sólo en esa medida se estaría en condiciones de acceder a un manejo científico del recurso y de garantizarla como derecho humano.

ABSTRACT

The reform of article 4 of the Federal Constitution of Mexico in 2012 embodied the right to water and sanitation as a human right. Thus, the debate about water future has been moved to the legislative setting where the "Open Parliament" scheme promotes multisectoral participation. The present study evaluates the main controversial aspects of the most recent project of " National Waters General Law", concerns to the definition of principles by which water policy must be formulate, manage and evaluate, as well as the operational tools that ensure its application. The results point to refocus the water debate under an "hydrosocial" approach, allowing to measure the duality that characterizes it: its natural condition and its social logic. Just by this way it would be able to access a scientific management of the resource and to ensure it as a human right.

Introducción

En las últimas décadas, nuestro país ha realizado importantes esfuerzos para resolver los problemas y los rezagos vinculados con la gestión del agua, siendo protagonista en foros internacionales que lo han definido como parte en acuerdos de cooperación multilateral. Así, México ha contraído una serie de responsabilidades internacionales al adoptar una multiplicidad de instrumentos normativos vinculatorios y no vinculatorios, que deben traducirse en medidas legislativas domésticas, así como en políticas, planes y programas dirigidos a atender los problemas de acceso y aprovechamiento del agua sobre todo para los sectores más desfavorecidos.

Un paso importante en el camino hacia la consolidación de estos esfuerzos internacionales en materia de acceso y aprovechamiento del agua, se da con la resolución 64/292 del 28 de julio del 2010 de la Asamblea General de la ONU, con la cual se reconoce expresamente que el derecho al agua potable y al saneamiento es un derecho humano esencial para el pleno disfrute de la vida y para la realización de todos los derechos humanos. Consecuentemente, la reforma al artículo 4° de la Constitución Federal de México en 2012 incorporó el derecho al agua y saneamiento como un derecho humano y abrió a la elaboración del proyecto de iniciativa de Ley General de Aguas Nacionales, de ahora en adelante (LGAN), que tiene como propósito armonizar las funciones de los tres órdenes de gobierno en conjunto con la ciudadanía y la iniciativa privada para llevar a cabo la gestión integral del recurso hídrico.[1]

En este escenario, las agencias gubernamentales de los tres niveles de gobierno, organizaciones de la sociedad civil organizada y empresas prestadoras del servicio, participan en la formación de una agenda de interés público internacional, donde se establecen acciones para encarar las demandas y exigencias de la población mundial, como es el caso de la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, contenida en la resolución aprobada por la Asamblea General de la ONU el 25 de septiembre de 2015.[2] En este contexto, adquiere trascendental expresión el objetivo número 6 de la Agenda, al declarar se garantice la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos.[3]

Actualmente se está promoviendo en la Cámara de Diputados el proyecto de iniciativa de la nueva "Ley General de Aguas Nacionales" para dar cumplimiento a la reforma del artículo 4° constitucional que ordena la creación de un instrumento normativo que coordine los esfuerzos de tres órdenes de gobierno en aras de garantizar el acceso universal al agua de buena calidad como un derecho humano. Dicha iniciativa es promovida por el Diputado del PRI José Ignacio Pichardo Lechuga, presidente de la Comisión de Recursos Hídricos en conjunción con la Comisión de Recursos Hidráulicos y de Agricultura, de ahí que a dicha iniciativa se le conozca como "Ley Pichardo."

La agenda del agua no se construye "de una vez por todas" y "para siempre", sino que implica un proceso de redefinición permanente de sus objetivos, lo que trae consigo visiones competitivas en torno al acceso, manejo y asignación del recurso; de dónde se obtiene, como habrá de aprovecharse, por quiénes será suministrada, hacía que usos y cuáles serán sus destinatarios, son los asuntos que conforman el corazón del debate público en torno a su manejo. De hecho, no hay una sola agenda del agua, sino que ésta es una problemática que habrá de tomar rumbo atendiendo a las diversas agendas yuxtapuestas planteadas en el debate público desde diferentes trincheras y sectores de la sociedad.

1. Toda persona tiene derecho al acceso, disposición y saneamiento de agua para consumo personal y doméstico en forma suficiente, salubre, aceptable y asequible. El Estado garantizará este derecho y la ley definirá las bases, apoyos y modalidades para el acceso y uso equitativo y sustentable de los recursos hídricos, estableciendo la participación de la Federación, las entidades federativas y los municipios, así como la participación de la ciudadanía para la consecución de dichos fines. La dotación de, cuando menos, un mínimo de 50 a 100 litros por persona al día para atender necesidades básicas de consumo personal y doméstico, lo que atiende el criterio de la Suprema Corte de Justicia de la Nación emitido en el año 2014, mediante los criterios de distancia y tiempo de desplazamiento, continuidad, suficiencia y calidad. Tesis aislada (constitucional) registro 2008053.

2. La Agenda 2030 es un plan de acción en favor de las personas, el planeta y la prosperidad. "Este plan será implementado por todos los países y partes interesadas mediante una alianza de colaboración. También se pretende hacer realidad los derechos humanos de todas las personas y alcanzar la igualdad entre los géneros y el empoderamiento de todas las mujeres y niñas. Los objetivos y las metas son de carácter integrado e indivisible y conjugan las tres dimensiones del desarrollo sostenible: económica, social y ambiental." Los objetivos y las metas estimularán durante los próximos 15 años la acción en las siguientes esferas de importancia crítica para la humanidad y el planeta. "Estamos decididos a proteger el planeta contra la degradación, incluso mediante el consumo y la producción sostenibles, la gestión sostenible de sus recursos naturales y medidas urgentes para hacer frente al cambio climático, de manera que pueda satisfacer las necesidades de las generaciones presentes y futuras (ONU, 2015)."

3. Consecuentemente, México asume su responsabilidad incorporando al Plan Nacional de Desarrollo 2013 -2018 el compromiso de asumir la Agenda 2030 como una cuestión de Estado y una misión colectiva; particularmente en el objetivo 4.4 de dicho instrumento relativo a "Impulsar y orientar un crecimiento verde incluyente y facilitador que preserve nuestro patrimonio natural al mismo tiempo que genere riqueza, competitividad y empleo", contempla como una de sus estrategias "Implementar un manejo sustentable del agua, haciendo posible que todos los mexicanos tengan acceso a ese recurso." Por tanto, el sector hídrico requiere de instituciones modernas, eficientes, fuertes, confiables y capaces, mediante reformas del marco jurídico del agua, al sector público del agua, del sistema financiero del agua, así como, la planeación hídrica contemplados en el Programa Nacional Hídrico 2014-2018 (CDHCU, 2018)."

Así, la definición de la agenda hídrica, exige que se lleven a cabo los principios de la colaboración y de la participación democrática, para ello, el poder legislativo promueve el esquema de *parlamento abierto*, que consiste en un mecanismo de discusión e inclusión pública, no solo para recabar información de especialistas, académicos y servidores públicos de los tres niveles de gobierno, sino como también se prevé, fungir como un mecanismo de colaboración entre las instancias legislativas y la sociedad civil organizada, para que desde la arena parlamentaria, se analicen y se diseñen los instrumentos de coordinación de carácter normativo que sienten las bases de la planeación del recurso hídrico a nivel nacional. Desde esta perspectiva, el *parlamento abierto* es un esquema que facilita el contacto directo entre ciudadanos y representantes a través de mejores mecanismos de diálogo, negociación, participación, transparencia y de autorregulación; aspectos que repercuten favorablemente sobre la construcción y definición de una agenda compartida del agua (CDHCU, 2018).

Además, la importancia del Parlamento abierto radica en que asume que el proceso de planeación colaborativa en torno a la gestión del agua puede ser dirigido o conducido de alguna manera desde la instancia legislativa y que esas habilidades directivas descansan sobre un conocimiento amplio y democrático en torno a los diferentes saberes sobre el agua, no solo los expertos, los académicos o los funcionarios públicos son los que definen la agenda sobre el futuro del recurso, sino que también la sociedad civil bien organizada es una agencia efectiva para incidir decididamente en el debate en torno al futuro del agua en México.

El presente trabajo evalúa los alcances del Parlamento abierto en México que se viene promoviendo desde la LXII y LXIII legislaturas entre el año 2012 y 2018 para fortalecer el debate sobre la construcción del futuro de la agenda hídrica en México, que asegure, en el largo plazo, el diseño, implementación y evaluación de la política hídrica nacional; y de esa manera, ésta sea garantizada como un derecho humano.

Metodología

Para dimensionar las fortalezas de la práctica del debate público en el ámbito legislativo rumbo a la construcción de la agenda hídrica nacional que asegure la correcta implementación de la política del agua encaminada a garantizar el recurso como un derecho humano, aquí realizamos una comparación entre el más reciente proyecto de iniciativa de LGAN promovido en la Cámara de Diputados (Ley Pichardo)[4] y el proyecto *parlamento abierto*, que involucra las diversas voces, no solo de planeadores y tomadores de decisiones, sino de expertos, asociaciones de usuarios y grupos de la sociedad civil organizados y prestadores del servicio; en torno a los principales y más controvertidos ejes críticos que despiertan el debate sobre el manejo y el futuro del agua en nuestro país; dicha iniciativa es liderada por la coordinación Agua para todos A.C.[5]

La Tabla 1 sintetiza los alcances del parlamento abierto y los aspectos torales del debate público en torno al futuro del agua en México.

4. El proyecto de "Ley Pichardo" implica una revisión de las disposiciones de la Ley de Aguas Nacionales (LAN) vigente, de las iniciativas de LGAN que se habían presentado anteriormente, de la propuesta ciudadana de LGA, de la propuesta de Ley de Agua Subterránea, elaborada por investigadores de la Universidad Nacional Autónoma de México y de diversas leyes estatales en materia de agua. Durante las LXII y LXIII Legislaturas, los diversos actores, académicos y especialistas del sector público privado interesados con el sector hídrico, han contribuido puntualmente al diálogo reflexivo con investigaciones y propuestas y a través de los diversos eventos, foros reuniones de trabajo para ser tomados en cuenta en la elaboración del proyecto de iniciativa de la Ley General de Aguas Nacionales; sobre la base de los aspectos sensibles, tales como "los conceptos básicos-técnicos, la estructura, la visión, los principios, la distribución de competencias, las atribuciones entre las dependencias, el fortalecimiento de los instrumentos, también la gestión del agua (CDHCU, 2018)."

5. La Coordinadora Nacional Agua para Tod@s Agua para la Vida es un proceso de organización y articulación autónomo, amplio e incluyente, en donde confluimos pueblos originarios, organizaciones sociales, trabajadores, sistemas comunitarios de gestión del agua e investigadores comprometidos con la construcción del buen gobierno del agua y el territorio (las cuencas), tal como lo hemos visualizado en nuestra Iniciativa Ciudadana de Ley General de Aguas.

Tabla 1. Aspectos medulares del debate sobre el futuro del Agua en México. Esquema de Parlamento abierto entre las LXII y LXIII Legislaturas (2012-2018).

Aspectos claves	Proyecto de Ley General de Aguas presentada para consulta pública por la Cámara de Diputados	Proyecto alternativo promovido a partir del Parlamento abierto
Quiénes gestionarán el agua	La prestación de los servicios públicos de agua para uso urbano pueden llevarse a cabo no sólo directamente por los municipios, sino que éstos y los estados podrán implementar esquemas de asociación o constituir prestadores de servicios de carácter intermunicipal o metropolitano, o, en su caso, concesionarlos a los prestadores de servicios privados, comunitarios, sociales o mixtos (Art. 120 y 121).	Destaca la posibilidad de que no solo los servicios privados puedan figurar como concesionarios, sino también los esquemas comunitarios, sociales o mixtos para posibilitar la injerencia de los usuarios en la operación directa del servicio, bajo la supervisión y vigilancia de los órganos reguladores estatales, quienes gozarán de autonomía técnica, operativa y de gestión (Art. 123).
Megaproyectos hidráulicos	Se consideran de utilidad pública: El uso de las aguas nacionales para la generación de energía eléctrica (Art. 2-XVII). El Trasvase: El uso, explotación o aprovechamiento de aguas nacionales trasladadas de una cuenca o acuífero hacia otros con los que no haya conexión natural, que realiza el Estado, así como los asignatarios y concesionarios, *de manera excepcional*, mediante obras de infraestructura hidráulica (Art. 4-LV).	Deberá atenderse al principio de *excepcionalidad* al momento de justificar algún tipo de concesión y anteponer el principio precautorio (si no se puede precisar el impacto de dichos proyectos no deben implantarse). Esta condición daría lugar a considerar, en su lugar, "planes para fuertes reducciones en usos no prioritarios, y para aprovechamiento máximo del agua pluvial y tratada." (Agua para todos A.C., 2018).
Estrategias de financiamiento	Promoción y fomento de la participación de particulares en el financiamiento, diseño, construcción, operación, mantenimiento, conservación y restauración de la infraestructura hidráulica federal mediante contratos de obra pública y servicios con la modalidad de inversión recuperable y mediante concesiones totales o parciales (Art. 116). Se adiciona la posibilidad de formar asociaciones público-privadas en los tres niveles de gobierno en los términos de la Ley de Asociaciones Público-Privada (Art. 184). Creación del Fondo Hídrico Nacional, como un instrumento económico de naturaleza financiera, cuyo objeto comprende captar, administrar y destinar recursos públicos, privados, nacionales e internacionales que permitan financiar acciones y proyectos que propicien el desarrollo sustentable del agua. El cual contará con un comité mixto integrado por representantes del Estado como de los diferentes sectores de la sociedad (Art. 85). Mercados de pago por servicios ambientales hidrológicos complementarios al fondo (Art. 16-VII).	Creación de un "Fondo Nacional de Derecho Humano al agua" destinado a comunidades sin servicios. Necesidad de realizar dictámenes costo-beneficio auditados por figuras ciudadanas para garantizar eficacia de las obras (Agua para todos A.C., 2018).

Esquemas tarifarios y costo que cubrirán los usuarios	Art. 121-En la aprobación de las propuestas de las tarifas por la prestación de los servicios públicos de agua potable, los Congresos de las entidades federativas deberán considerar: […] III. La capacidad de pago de los usuarios de los servicios; IV. La atención prioritaria a grupos vulnerables, a personas menos favorecidas y a pueblos y comunidades indígenas; VIII. Los ajustes necesarios en función de la inflación y los costos; X. Las bases para indemnizar a la empresa en caso de extinción anticipada.	Se prevé un aumento a las tarifas para uso doméstico al calcularse tomando en cuenta los costos del operador, la inflación y la utilidad. Para nivelar dicho aumento, resulta adecuado facultar a los Congresos de los Estados a tomar medidas para fijar tarifas preferenciales.
Vigencia de los títulos de concesión de aguas nacionales	Los títulos de concesión tendrán una vigencia mínima de diez años y máxima de treinta (Art. 53).	Debe reducirse el tiempo de prescripción de la concesión para evitar los monopolios sobre el agua, sobre todo si también se permite en la ley tramitar la obra del trasvase junto con las aguas trasvasadas.
Compra y venta de concesiones a aguas nacionales	Los titulares de concesiones que otorgue La Comisión tendrán los derechos siguientes (Arts. 54 y 62): Transmitir los derechos que ampara el título de concesión por convenio o por vía sucesora. Sin mediar transmisión definitiva, los titulares de concesiones podrán otorgar a terceros el uso total o parcial de las aguas (Art. 64).	Agua para todos A.C. (2018) advierte sobre el peligro de que se permitan "vender" o "rentar" volúmenes concesionados (Art. 64). "Si tienes una concesión para uso agrícola y firmas un convenio con otra persona que lo va a usar para la elaboración de cerveza, lo convierte en uso industrial (Proceso, 2018)."
Concesiones serán renovables ilimitadamente	Los títulos de concesión podrán ser objeto de prórrogas hasta por igual término y características del título vigente (Art.59).	Se corre el riesgo de monopolizar el agua en manos de los concesionarios al poderse renovar las concesiones de forma ilimitada.
Bancos de agua	La Comisión contará con bancos de agua que administrarán los derechos de las concesiones a partir del intercambio de aguas de primer uso por aguas de reúso o pluviales (Art. 93).	La presente disposición busca compensar efectivamente el intercambio de aguas de primer uso por aguas de reúso o pluviales, incentivando el uso eficiente del agua.
Especulación	Pagando una cuota de garantía, se podrá mantener concesiones a aguas nacionales sin utilizarlas (Art. 69).	No se permite.
Concesiones para trasvases	La CONAGUA podrá tramitar conjuntamente la concesión de las aguas nacionales que serán trasvasadas y el permiso de construcción de obras hidráulicas para la explotación, uso o aprovechamiento de las aguas nacionales y sus bienes nacionales inherentes (Art. 77-I).	No se permiten concesionar transvases junto con las aguas trasvasadas. Quién construye la instalación debe ser solo dueño de la obra (Agua para todos A.C., 2018).

Concesiones para geotermia	Concesiones a aguas nacionales para geotermia serán otorgadas por la Secretaría de Energía. Si la empresa solicitante "demuestra" que las aguas solicitadas son independientes, se dará la concesión en zonas sin disponibilidad o vedadas. (Art. 164).	No se permitirá extracción de flujos profundos, siendo la base de todo el sistema de flujos (Agua para todos A.C, 2018).
Agua para minería tóxica y fracturación hidráulica (fracking)	El uso industrial incluye el uso de aguas nacionales "en las salmueras para la extracción de cualquier tipo de sustancia" (Art. 4LX). Uso minero no requiere concesión si agua es extraída de propia mina (Art. 160).	Se prohíbe el uso de aguas nacionales para la minería tóxica o la fracturación hidráulica. No solo porque deja a las comunidades sin agua sino porque contamina los mantos acuíferos y deja inservibles las tierras (Cadena, 2018).
Agua para energía eléctrica	La Conagua coordinará distribución entre generación eléctrica y otros usos (161). Además, será el Ejecutivo Federal determinará si las presas serán realizadas por empresas privadas (Art. 162)	Los Planes Rectores de Cuenca buscarán reducir la generación de generación hidroeléctrica y reducir al máximo el impacto del sector energético en las cuencas y flujos subterráneos. Se prevendrá emisión de gases de efecto invernadero (Agua para todos A.C., 2018).
Otras formas de participación privada en sector **hídrico**	Art 17.- El Instituto es un organismo público descentralizado sectorizado a la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales que tiene por objeto realizar investigación, desarrollar, adaptar y transferir tecnología, prestar servicios tecnológicos y preparar recursos humanos calificados para el manejo, conservación y rehabilitación del agua. Incentivos fiscales a empresas que llevan a cabo investigaciones y emprendan diversas acciones que propicien el desarrollo sustentable del agua (Art. 86).	Se deben propiciar no solo el manejo "experto" del agua, sino fomentar también el manejo público y comunitario.
Derechos al agua de pueblos indígenas	El estado tendrá la obligación de asignar subsidios para atender a grupos vulnerables, a personas menos favorecidas y a pueblos y comunidades indígenas sin discriminación, alguna (Art. 113-III).	Aun cuando los tres niveles de gobierno están obligados a velar por el acceso al agua a los grupos menos favorecidos, esto no pude ser únicamente a través de subsidios, sino que, para garantizar el derecho humano al agua, se deben restaurarán las prerrogativas y la autodeterminación de los pueblos indígenas "Agua para todos A.C. (2018).
Derechos al agua de ejidos y comunidades	Bajo dominio pleno, cada ejidatario tendría que solicitar concesión (Art. 138); la cual se perderá al no renovarla a tiempo (Art 58). Se perderá derecho colectivo con la venta de cada parcela y al ceder usufructo a una sociedad mercantil (Art. 139).	Se desmantela el derecho al agua para la propiedad ejidal, pues únicamente podrán tramitar concesiones quienes adquieran la propiedad plena sobre sus parcelas, las cuales ya no estarán sujetas al régimen ejidal sino al régimen de la propiedad privada (Agua para todos A.C., 2018).

Integridad de las tierras y aguas de las comunidades	Se contempla la posibilidad de llevar a cabo expropiaciones en aras del interés público para proyectos energéticos, hidráulicos y de riego (Art. 2-XV, XVII, XVIII, Art. 6-XIII).	Las tierras y las aguas de los pueblos originarios deben ser inviolables (Agua para todos A. C., 2018).
Planeación del Agua	Los Programas por Acuífero, Cuenca, Subcuenca o Microcuenca son los instrumentos básicos que orientan la Estrategia Nacional Hídrica y al Programa Nacional Hídrico (Art. 30). Los Programas para la Prestación de los Servicios Públicos de Agua Potable, Drenaje, Alcantarillado, Tratamiento y Disposición de las Aguas Residuales Municipales deberán adaptarse a los de planeación urbana (Art. 31) y deberán también estar alineados a las directrices de la política hídrica nacional. Dichos instrumentos son obligatorios no solo para las dependencias y entidades de la administración pública, sino también para los prestadores de servicios (Art. 34).	Es importante destacar que la planeación hídrica nacional está planteada para conducirse a partir de los diagnósticos, los objetivos, las metas y las líneas de acción planteadas desde los acuíferos, micro y subcuencas, los prestadores del servicio urbano también deben observar dicha planeación. Los planes del agua deberían ser transexenales y tener rectoría sobre los de planeación urbana y energética (Agua para todos, 2018).
Consejos de Cuenca y Consejos Municipales	Los consejos de Cuenca son órganos técnicos permanentes de consulta, orientación, participación ciudadana y asesoría no solo del Consejo Nacional Hídrico, sino también de la administración pública Federal, estatal y municipal (Art. 218). ARTÍCULO 225.- Los Consejos Municipales fungirán como órganos técnicos de carácter permanente de consulta de los órganos reguladores, los gobiernos municipales y los prestadores de servicios, estos últimos también tendrán derecho a participarán en dicho Consejo. Será el presidente municipal quien designe, a propuesta de la terna del mismo órgano, a las organizaciones e instituciones de la sociedad civil con derecho a ser representadas (Arts. 219, 226).	Las decisiones de los Consejos deberían ser vinculantes de alguna manera. Los Consejos del Agua y Cuencas deberían estar compuestos mayoritariamente por representantes elegidos desde comités de micro y subcuencas, y por asambleas relacionados con derechos humanos (de pueblos, usuarios domésticos, sistemas comunitarios, mismos que deberían ser elegidos territorialmente. Destaca la participación de las entidades prestadoras de servicio dentro del propio Consejo para involucrarse en la formulación de la agenda hídrica.
Política frente a comunidades que no tienen acceso al agua	Se buscará lograr agua a 1 km o 30 minutos de hogares o escuelas (Art. 111). Incentivos para prestadores por cumplir con derecho al agua (Art. 113).	Cumplimiento inmediato con agua y saneamiento en cada escuela y hogar como prioridad nacional, así como suministrar agua potable a centros de readaptación social, guarderías, hospitales, centros de salud, asilos, instituciones de educación e investigación,
Política frente a la contaminación	La Conagua determinará la capacidad de "asimilación" de los "cuerpos receptores" (Arts. 188, 189). El derecho al saneamiento solo se refiere a contaminación con excrementos humanos (4 XLVIII).	Fin a la contaminación: Agua de uso industrial tendrá que ser reusada por la propia empresa. Usuarios agrícolas tendrán que transitar a métodos orgánicos. El que contamina pierde acceso al agua (Agua para todos A.C., 2018).

Fuente: Elaboración propia con base en el Borrador del articulado para el proyecto de Iniciativa Ley General de Aguas, y la Propuesta Ciudadana de la Ley General de Aguas.

Resultados y discusión

La evaluación de los alcances del parlamento abierto sobre el debate de la agenda hídrica durante los últimos 6 años, deja ver, que si bien, se han adoptado decisiones vinculantes frente a la comunidad internacional, como el reconocimiento al agua como un derecho humano, los desafíos actuales para garantizar el acceso y distribución al agua están asociados directamente con problemas de ingobernabilidad del recurso hídrico, más que a las deficiencias en infraestructura y equipos para atender la escases o disponibilidad del recurso.[6] Es decir, el problema práctico del manejo del agua no descansa exclusivamente en modificaciones legislativas o en la implantación de medidas administrativas, depende de una serie de circunstancias ambientales, sociales, culturales y económicas.

Por un lado, los debates contemporáneos de la hidrología plantean la necesidad de estudiar los asuntos relacionados con el acceso, disponibilidad y aprovechamiento del líquido desde una perspectiva sistémica, que contemple la relación íntima entre los caudales superficiales y las dinámicas y trayectorias que sigue el agua subterránea, es decir, entendido el flujo del agua como un proceso interdependiente, propio del ecosistema o ciclo del agua. Tradicionalmente el trazado de las fronteras hídricas se ha hecho con base en las fronteras político-administrativas, partiendo de ante mano que las dinámicas del agua en el subsuelo deben ajustarse a los criterios y jurisdicciones convencionales.

"A esto debe agregarse el supuesto de que la influencia de la orografía continúa en el subsuelo limitando los sistemas de flujo de agua. El error de pensar que una sierra siega un flujo de agua ha llevado a no entender cómo se comporta el agua. Esto ha generado conflictos en la disputa por el agua, basados en escenarios mal planteados y mal manejados (Schmidt, et al., 2015).[7]

Por otro lado, no solo la falta de conocimiento en torno a cómo funciona las dinámicas ambientales del ecosistema hidrológico limita la toma de decisiones acertadas, sino que también lo es el escaso conocimiento en torno a la manera en que funcionan el ecosistema "hidrosocial," es decir, la falta de reconocimiento de que el agua no solo es un elemento indivisible del ambiente, sino también de los núcleos sociales urbanos y rurales con quienes se establece un eslabón simbiótico. Así, la gestión del agua es un proceso de distribución y redistribución conflictivo que se caracteriza por un choque de puntos de vista y de posiciones encontradas de aquellos actores que intervienen en su manejo, consumo, y operación; por lo que el enfoque "hidrosocial" plantea que el gobierno del agua se enfrenta a:

"Un problema de consenso, de cómo alcanzar el acuerdo, las transacciones y decisiones entre los diversos actores y en la toma de decisiones, y de cómo otorgar el poder a una entidad pública o a otros actores. No es un problema sólo técnico, sino de equidad. El acceso al agua, de calidad aceptable, a la toma de decisiones de los sectores más vulnerables, e implica justicia distributiva del recurso y de las decisiones (Domínguez, 2007:8).

Conclusiones

La evaluación de los alcances del parlamento abierto sobre el futuro de la agenda hídrica, dejan ver que resulta indispensable seguir orientando el debate bajo un enfoque interdisciplinario en el que se reconozca el agua como un elemento híbrido, natural y social.

Los resultados obtenidos apuntan hacia la necesidad de reorientar la agenda del agua bajo un enfoque "hidrosocial" que permita dimensionar la dualidad que caracteriza al agua: su condición natural y su lógica social. Sólo en esa medida se estaría en condiciones de acceder a un manejo científico del recurso y de garantizarla como derecho humano.

Resulta importante seguir ampliando esta investigación y seguir comparando los diferentes proyectos, posturas y visiones frente al agua, para seguir documentando los alcances del *parlamento abierto* en México, con miras a mejorar la política hídrica en la que participan funcionarios de los tres niveles de gobierno, expertos, asociaciones de usuarios, prestadores del servicio y organizaciones civiles, esta postura es vital para no perder la visión de que el agua no puede ser vista como una mercancía sino como un derecho a la vida.

6. Aquí no es raro que la solución pretenda incorporar grandes obras de infraestructura, que además de los costos ambientales implican un control político y centralizado sobre el recurso que muchas veces ve en la vía de la concesión la única salida a problemas como la escasez o la inadecuada planeación.

7. La gestión integral de cuencas se basa en la unidad de análisis denominada cuenca hidrológica, el cual consiste en un espacio geográfico que contiene escurrimientos de agua conducidos a un punto de acumulación terminal, y que para efectos de la administración de las aguas nacionales la CONAGUA las ha definido en 731 cuencas hidrológicas, mismas que se encuentran organizadas en 37 regiones hidrológicas y, a su vez, las regiones hidrológicas se agrupan en 13 regiones hidrológico-administrativas (CONAGUA, 2016).

Referencias

Borrador del articulado para el proyecto de Iniciativa Ley General de Aguas. CDHCU (2018). Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: http://www5.diputados.gob.mx.

Cadena Alejandro (2018). Documental Tierra Fracturada. Recuperado el 9 de septiembre del 2018 de: http://thecrowdfundingcenter.com.

CDHCU (2018). Sistema de colaboración y consulta para la propuesta del articulado LGA. Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: http://www5.diputados.gob.mx.

CONAGUA (2016). Estadísticas del Agua en México Edición 2016. Gobierno de la República.

Domínguez, Judith (2007). Gobernanza del agua en México y el reto de la adaptación en zonas urbanas: el caso de la ciudad de México. *Anuario de Estudios Urbanos*, UAM-Azcapotzalco: México.

ONU (2018). Objetivos del desarrollo sostenible. Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de https://www.un.org.

ONU (2015). Resolución aprobada por la asamblea general el 21 de octubre. Transformar nuestro mundo, la agenda 2030 para el desarrollo sostenible. Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: (http://archive.ipu.org/splz-e/unga16/2030-s.pdf).

Plan Nacional de Desarrollo (2013-2018). Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: http://www.dof.gob.mx.

Propuesta Ciudadana de la Ley General de Aguas. Agua para todos A.C. (2018). Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: http://aguaparatodos.org.mx.

Revista Proceso (Enero 2018). Todo listo para privatizar y encarecer el agua. Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: https://www.proceso.com.mx.

Schmidt et., al (Noviembre 2015). La tercera vía por una Nueva Ley del Agua. *Revista Forbes.* Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: https://www.forbes.com.mx/la-tercera-via-para-una-nueva-ley-del-agua/.

Suprema Corte de Justicia de la Nación (Noviembre, 2014). Derecho de acceso, disposición y saneamiento del agua para consumo personal y doméstico, en forma suficiente, salubre, aceptable y asequible. Seminario Judicial de la Federación. Tesis aislada [Constitucional] 2008053, Libro 12, Tomo IV. Recuperado el 9 de septiembre del 2018, de: https://sjf.scjn.gob.mx.

Química de suelos

Superficial sediment evaluation of a dam in the state of Mexico, Mexico as deposit of Cd, Cu and Pb metals

Barceló Quintal Icela Dagmar[1]*, Solís Correa Hugo Eduardo[1], García Albortante Julisa [1], Avila Pérez Pedro [2], García Martínez Magdalena [1], Osornio Berthet Luis J.[1]

[1]Área de Química y Fisicoquímica ambiental, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, México.
[2]Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Dirección de Investigación Tecnológica, Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, Estado de México, México C.P. 52750

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
09/septiembre/2018

Palabras clave
Río Lerma,
Metal pesado,
Evaluación de sedimentos,

Keywords
Lerma River,
Heavy metal,
Sediment evaluation.

RESUMEN

El río Lerma en el Estado de México está muy contaminado por vertidos industriales, municipales y agrícolas. La presa José Antonio ha sido contaminada por este río con compuestos inorgánicos y orgánicos, además de una gran cantidad de material suspendido. Esta presa actúa como un regulador de avenidas, donde sus sedimentos se utilizan para mejorar el suelo agrícola de los alrededores. Se realizó una evaluación a través de la distribución geoquímica de metales pesados en los sedimentos de esta presa, donde actúan como secuestrantes de metales. Conocer la composición y la morfología de estos sedimentos puede proporcionar información para comprender la movilidad química de los diferentes metales pesados que contiene y el posible riesgo para la salud.

ABSTRACT

Lerma River in The México State is very contaminated by industrial, municipal and agricultural discharges. The José Antonio dam has been contaminated by this river with inorganic and organics compounds, furthermore a large amount of suspended material. This dam acts as a regulator of avenues, where its sediments are used to improve the agricultural soil of the surroundings. An evaluation was carried out through the geochemical distribution of heavy metals in the sediments of this dam, where they act as metal sequestrants. Knowing the composition and morphology of these sediments can provide information to understand the chemical mobility of the different heavy metals it contains and the potential risk to health.

Introduction

It has been observed that natural processes for the formation of aquatic sediments are altered by human activities and are recognized as a reservoir for different chemical species, including metals (Barceló, et al., 2005; Barceló, 2000; Förstner & Calmano, 1993). The sediment has a great diversity of components such as: clays, inorganic colloids as Al, Fe and Mn (oxyhydroxides) (Barceló et al., 2012a, Barceló, et al., 2005; Barceló, 2000; Zachara, 1987) and soil organic matter which consists of humic substances, and partially decomposed biomass. All of these components present large surfaces of interaction that allow a wide variety of metals to be incorporated by different. Sediments are formed by sand and gravel (2.00-0.20 mm), fine sand (0.20-0.02 mm), silt (0.02-0.002 mm) and clay with smaller grain sizes of 0.002 mm. The finer sediments, which generally contain higher concentrations of metals, accumulate in calm waters such as lakes, dams and others aquatics bodies (Barceló, 2000; Salomons & Förstner, 1980)

The oxyhydroxides of Al, Fe and Mn present in the sediments adsorb trace metals where the clays function as a support for organic matter and these oxyhydroxides. Metals are joined to sediments by different physicochemical phenomena, but even so the metals do not remain fixed in sediment (Barceló et al., 2005; Barceló et al., 2002), since they can present chemical changes due to the physicochemical changes of environment that surrounds them. Physicochemical phenomena controlling the sedimentation processes and association mechanisms of the different pollutants and nutrients depend of variables like pH, temperature, and dissolved oxygen (Thorton, et al., 1990). Metals interaction processes with sediments are very complex, and the sediment-water system has relevance in different chemical reactions of metals such as adsorption and desorption equilibria (López, 2010).

The Valley of Toluca located in Mexico State, México, has an important agricultural production and an accelerated urban-industrial growth, presents the problem that its aquifers are being overexploited and at the same time contaminating the Lerma river, main river of the zone, by to discharge of urban wastewater and of industrial discharges located in the industrial corridor "Toluca-Lerma. This river is in bad conditions all time because is used as a public wastewater collector, losing the signs of aquatic life. It is important to point out the competition that is established for the use of water, both by the city, as by industry and agriculture, since all three need increasing quantities (Barceló, et al., 2005; Barceló-Quintal et al., 2013).

Uncontrolled discharges of wastewater, municipal and industrial, untreated or partially treated, and runoff of waters used in agricultural irrigation, involve continuous pollution of Lerma River affecting its utility for multiple uses. Heavy metal contamination is usually associated with municipal discharges and industrial processes that go directly to aquifers, but is also related to the leaching of wastes, solid discharges and weathering of rocks, which provide contaminants to a fluvial system (Avila-Pérez, 2011; Thornton, et al., 1990; Tamhane, et al., 1983).

Among the anthropogenic waste discharged into the river, are the heavy metals that affect the José Antonio Alzate dam, the first receiving body of the river, this reservoir allows a work to purify the waters of the Lerma River and tributaries, although it has not been designed to it (CNA, 1993); For years a large amount of industrial and urban waste has been discharged into the Lerma river from its source to the Alzate dam, causing a serious impact on the quality of its water for the subsistence of the biota and in part to the irrigation of the area adjacent to the dam. The river runs through North of State and when it discharges to reservoir it arrives loaded with the drains of the Toluca City, surrounding villages and industrial zone, which determines that dam presents the worst conditions in its quality.

Metals are used in industrial processes and are emitted to environment altering the aquatic system of dam, where they are trapped and accumulate due to the sedimentation dynamics. In addition, the presence of different chemical species that can form cations and anions will enter through the different operations of coagulation, flocculation and decantation, to be part of the sediments themselves (Barceló, 2000).

Contamination level of this reservoir varies according to season of year, as well as water levels. However, in all seasons of the year, the sediments function as a good metal entrapment system (Barceló, 2000). What implies a contamination of these sediments, which has been evaluated according to some standards and recommendations, since no Mexican standardization was found, the use of criteria from government agencies of Canada and the United States for disposal of sludge from bodies of water has been suggested, such as, The Thomas-Mudroch Agency, 1979, The United Environmental Protection Agency (EPA), 1975 and The Ontario Ministry of the Environment (MOE), 1973. Table 1 shows these criteria for several metals.

Three important zones of the Alzate dam were studied (Figure 1), which will be called A, B, and F; where (A) is the entrance of Lerma river to the dam, therefore of

alluvial carries and of agro-industry material, (B) zone of greater sedimentation, according to Barceló, 2000, and (F) zone where the dam's curtain is located and the river outflow. Sediment composite samples were collected from three sites in each zone at a circular distance of three meters each.

Table1: Recommended criteria for sediments (mg/kg).

Metal	MOE criteria	Thomas-Mudroch criteria	EPA criteria
Cadmium	1	1.5	6
Copper	25	45	50
Lead	50	50	60

Metodologhy

Each sediment core obtained was of 20 cm thick, using a gravity type nucleator and placed in polyethylene bags. Sample method composed were used for sediments collected during dry season on 2012-2014 years; season where metals are concentrated in sediments. As sediment had excess water, it was necessary to eliminate this by solar drying, for this the sediment was placed in plexiglass trays staying 10 days.

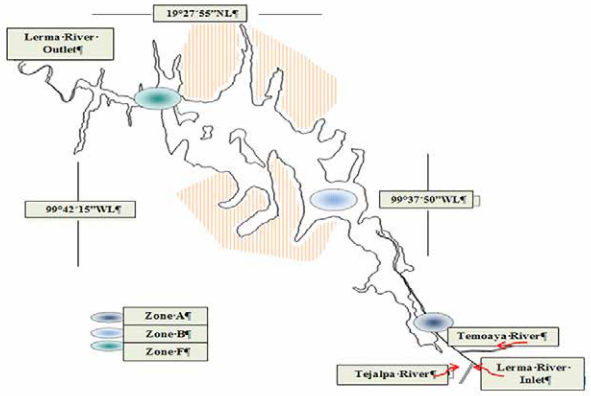


Figure 1. Selected zones for sediment sampling from The J.A.Alzate Dam

Sediments Composition

The drying of a part of the each sediment was completed by lyophilization, ground and sieved using U.S. sieves. Tyler 60, 100, 250, 325 and 400 mesh, for the analysis of X-Ray Fluorescence (FRX), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), granulometry and determination of organic matter, the sediment retained in 100 mesh was used. Sediment retained to 400 meshes was used for chemical speciation studies.

For total metals the weighted sum of each fraction of chemical speciation was used. For Textural and Granulometric classification of sediment, Bouyoucos hydrometric method and texture triangle were used. The volatile material determination was through weight loss. 1g of sediment was heated in a Thermolyne 53600 muffle for 3 hours at 150°C, 300°C and 500°C, residual material was weighed after each stage. The weight of material removed in each sample for different temperatures was calculated by difference, all operations were carried out in triplicate.

Metallic concentrations determination from each sequential extraction

Each concentration was determined using technique of sequential extractions for obtain the geochemical distribution of each metal (speciation) in sediment of three zones of the dam (Barceló-Quintal et al., 2012 a).

Six fractions were obtained using chemical extractors in each case [2], [14], [15]. The fractions were named F1 (exchangeable), F2 (acid-soluble), F3 (easily reducible), F4 (hardly reducible), F5 (oxidizable) and F6 (residual). Fractions F1, F2 and F3 are the most mobile fractions. A change in ionicity of the medium, such as for example, those due to industrial discharges of soluble inorganic compounds or a pH change caused by rains or discharges can extract and redissolve the associated metals.

The fractions F4 and F5 can be considered almost fixed, and F6 fraction totally fixed and of little risk. It is important to mention that after each extraction treatment the material was lyophilized for the next extraction successively. Each extract were treated by acid digestion using HNO3/HF (1: 2) Suprapur Merck in a microwave oven (CEM model 5 MARS, USA) for further analysis by Atomic Absorption spectrophotometry by graphite furnace (the first five fractions for Cd, Cu and Pb) and flame (for residual fractions of all metals) in a SOLAAR M6 (Thermo Elemental, England) equipment, each operation was performed in three times.

Results and Discussion

Texture and granulometry classification of the sediment to classify the granulometry and texture of sediments, triangle of textures and Bouyoucos technique were used respectively; in figure 2 the sediment composition of each area from Alzate dam is presented in % of distribution. Zone A presented the highest % of silt, classified as sandy-loamy (Cr); the other two were classified as clayey (R).

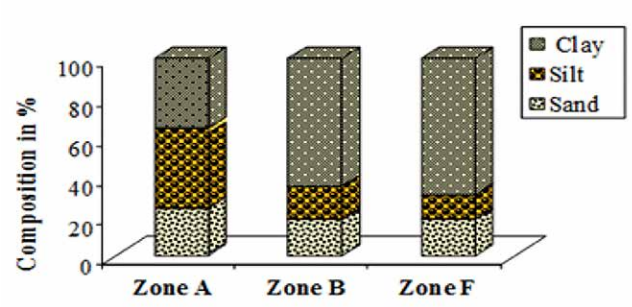


Figure 2. Classification of surface sediments.

Mineral composition of sediment

In Table 2, mineral composition is found, with support of scanning electron microscopy, X-ray diffraction and fluorescence studies, the minerals that make up the sediments of the J. Alzate Dam were observed such as feldspars, halloysite, kaolinite, goethite, hematite among others besides amorphous material.

Table 2. Crystallographic composition of surface sediment in three zones.

Zone A	Zone B	Zone F
Feldespar	Feldespar	Feldespar
Halloysite	Halloysite	Halloysite
Cristobalite	Cristobalite	Cristobalite
Chlorite	Mica	Clorite
Illite	Kaolinite	Tridimite
-----	Dickite	Dickite
Amphibol	Amphibol	Amphibol
Hematite (Fe_2O_3)	Hematite (Fe_2O_3)	Hematite (Fe_2O_3)
Goethite (FeO.OH)	Goethite (FeO.OH)	Goethite (FeO.OH)

Feldspars are minerals that were found in greater proportion, following the halloysite clay. Figures 3a, 3b, 3c and 3d show some microphotographs of materials that make up sediments of the three studied zones of Alzate Dam.

In figure 3a, a global image of sediment is presented (magnification 200 times), the predominance of agglomerates is observed, in figure 3b, an example of halloysite type particles is seen, in figure 3c, feldspar type material with something of kaolinite and agglomerates, finally in figure 3d, there is an agglomerate expanded to 800 and associated with a quartz twin.

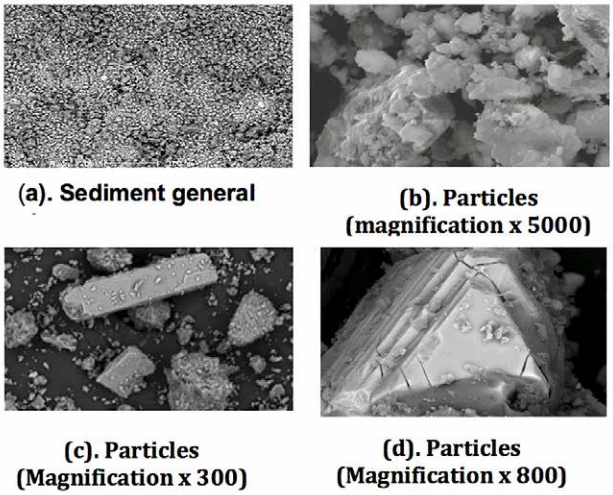


Figure 3. Sediments microphotographs of the Alzate Dam and clay components.

Sediments evaluation

Cd, Cu, and Pb metals were evaluation in sediments of three zones from J. A. Alzate dam through chemical speciation (sequential extractions) and total concentrations, considering the criteria MOE, Thomas-Murdoch and EPA

Cadmium (Cd) evaluation in sediment from A, B y F zones

Figure 4 shows the geochemical distribution F1, F2, F3, F4, F5 and F6 for cadmium in sediments obtained in each zone. Cadmium was concentrated in greater proportion in fractions F6, F4, F2 and F3 respectively (Figure 4).

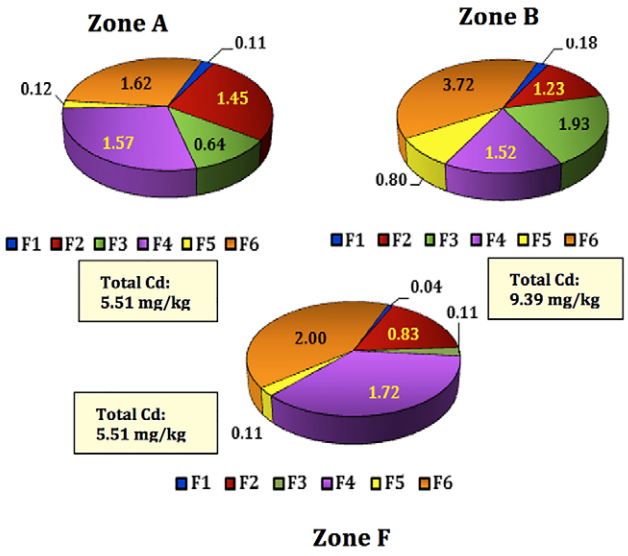


Figure 4. Geochemical distribution of Cd in three surface sediments.

In fractions F2, F3 and F4, the concentrations were not very different, which means their easy mobility from exchangeable fraction F1 up to fraction easily reducible F3**.** Shortage of cadmium in the F5 fraction indicates the low affinity of the metal with organic matter, possibly the presence in this fraction is with the sulfides, since considering Pearson's rules of softness and hardness (Pearson, 1972), both sulfides and Cd^{2+} plus negative ion, behave as a base and an acid, soft-soft. It is important to note that cadmium presented more affinity with hydrous oxides of Fe than of Mn, but more importantly, it occurs in a significant proportion in the soluble acid fraction (F2), related fraction of this metal with carbonates and can be re-dissolved if will be presented a decrease in pH of the medium, what would tend to be a high risk metal for biota (Barceló-Quintal, et al., 2012a; López-Galván, et al., 2010).

In evaluation of Cd, Cu and Pb in sediments only the first five fractions were compared since fraction F6 is the residual and immobile fraction and each metal it's found trapped in crystalline networks of the sediment components, so it is difficult for it to naturally pass into the aqueous phase. Comparing only five fractions for cadmiun (Figure 5) it is observed that for the two Canadian criteria, all zones exceeded the limit**.**

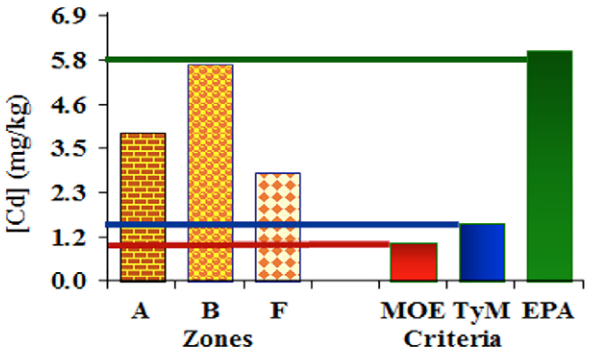
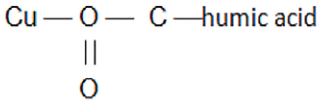


Figure 5. Cd concentrations in three sediments compared to MOE, Thomas-Mudroch and EPA criteria.

For EPA, only zone B was exceeded, which resents a greater sedimentation process, besides being the area of greatest contamination since it is the river entrance and as this area extends, the speed of the river decreases with the sedimentation process predominating. Considering these two criteria, the three zones can be considered contaminated by cadmium and may present a health risk (Barceló-Quintal , et al., 2012a; López-Galván, et al., 2010).

Cooper (Cu) evaluation in sediment from A, B y F zones

In general, in sediments a considerable fraction of copper is attached to organic fraction, seems to form a well established complex between copper and humic acids. According Fassbender y Bornemisza, (1987), these complexes are formed by type bonds:



Most of copper it is found in this fraction. One property of Cu^{2+} is its reduced mobility, is the lowest among trace elements (Fassbender y Bornemisza, 1987). Figure 6 shows the geochemical distribution of copper, six fractions were also considered in the three sampling sites, it is observed that this metal has a greater affinity towards fraction F5, related to organic matter and sulfides (Barceló, et al., 2005)

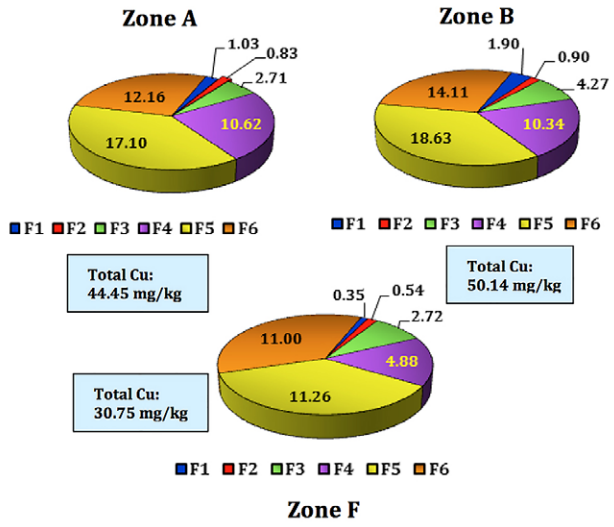


Figure 6. Geochemical distribution of Cu in three surface sediments.

Indeed Cu in the three zones was concentrated in F5, where zones A and B had the highest concentration, followed by fraction F6. In fractions F1 and F3, the highest concentration was found in zone B. In F2, zones A and B were almost similar and zone F was slightly lower in zones F. In zones A and F, fraction F3 was similar in concentration. Figure 7 shows Cu values by six fractions as in Cd case.

Considering Figure 7, for MOE criterion, all zones exceeded the limit. For Thomas-Mudroch criterion, zones B and F exceeded the criterion and zone A is at the limit. For EPA criterion, zones A and F did not exceed this criterion and zone B is at the limit. Contamination by copper in this case it can also be a risk to aquifer health (Barceló-Quintal , et al., 2012a; López-Galván, et al., 2010).

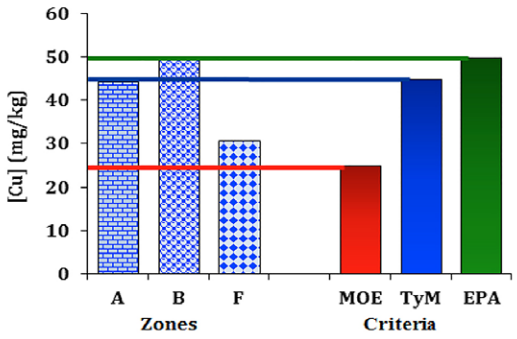


Figure 7. Cu concentrations in three sediments compared to MOE, Thomas-Mudroch and EPA criteria.

Lead (Pb) evaluation in sediment from A, B y F zones

In speciation diagram (Figure 8) it is observed that Pb is distributed in the less mobile fractions, perhaps due to high content of clays (F6) and amorphous solids of Fe and Mn in the sediment, since these materials present large adsorption surfaces. It is observed that in zone B, fraction F2 (acid-soluble) had the highest concentration with respect to A y F zones, which indicates its relation to carbonates, where it can be exchanged with calcium (Barceló-Quintal, et al., 2012b);, as well as organic matter and sulfides in relation to mineralogical composition of the sediment.

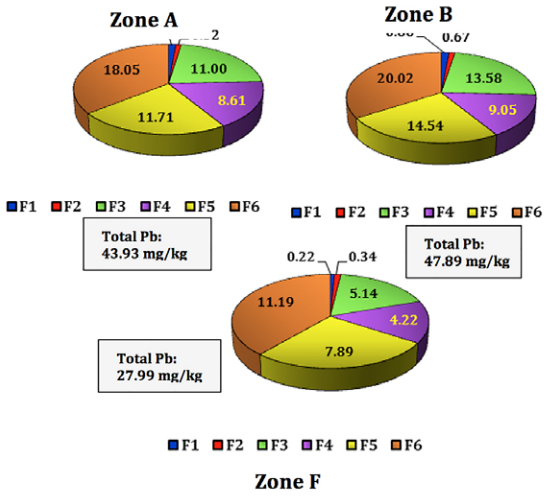


Figure 8. Geochemical distribution of Pb in three surface sediments.

Lead presence is due to the anthropogenic contributions of this metal, coming from industrial wastewater that Lerma River transports. According to chemical speciation results, this metal tends to concentrate towards the fractions with less mobility, which indicate that Pb is not very mobile in soils, lead accumulation in fractions F3, F4, F5 and F6, where the chemical mobility decreases respectively, leads to think that sediments work as traps for this metal, which means a decrease in the probability that it will be easily released to aqueous phase.

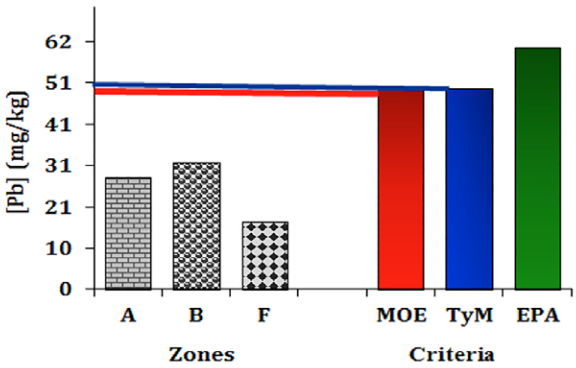


Figure 9. Pb concentrations in three sediments compared to MOE, Thomas-Mudroch and EPA criteria.

Evaluation of Pb is presented in Figure 9 respect to three criteria; It is observed according to figure 9 that in no case were the three criteria exceeded in each zone. Sediment of each zone is considered uncontaminated by lead. It is important to be careful with this metal especially for the *Daphnia pulex* and others water fleas (Cladocera) that can absorb and bioaccumulate this metal as it takes its food from sediments, besides being an important food for the fish. It is important to bear in mind that the metals in biota generate a series of metabolic, physiological, behavioral and ecological effects (Gaete & Paredes, 1996).

Conclusions

In so far as the texture and granulometry of the sediment, it was observed that sediments in zones B and F, that corresponds practically to the dam, predominate clays, while in zone A, corresponding to the channel of the Lerma river, silt was found in greater proportion, although it also drags clay and sand. Respect the composition of feldspars and hallosyta, these were found in all three zones, it is important to mention the goethite presence, because it has an important adsorption area for metals, in addition to amorphous organic matter, where humic material presence also functions as adsorbent surface, these surfaces combined with clays are main materials that trap metals, as observed in geochemical Cd distribution, which was the most mobile metal since it

was found more associated with carbonates (fraction F2) and oxides as iron , where surface goethite is probably the main surface (fraction F4).

In Cu case, the affinity for organic matter and sulfides is very noticeable (fraction 5), although it was also concentrated in fraction F4, related to iron oxides. Pb presented a strong association with colloids of Mn, Fe, organic material, sulphides in almost the same proportions (F3, F4 and F5 respectively) and very little relation with components of F1 and F2 fractions the opposite of cadmium. In general for Cd and Pb, concentration elevated of these metals was found in residual fraction. For Cu, the concentration is relative in F6 fraction since it is more accumulated in components of fraction F5. It was observed with respect to fraction F6 that zone B had the highest accumulation of three metals. The association of these metals to sediment does not imply their total immobilization, since on the one hand, fine solid particles can be dragged towards other points of the reservoir, in which the physicochemical characteristics (including the pH and water aggressiveness) are different propitiating the re-dissolution of labile or mobile fractions (singularly for Cd).

Finally, when the three criteria are compared, considering six fractions, cadmium in the three zones exceeded the limits of Canadian criteria, so it can be considered a pollutant for the sediment. In copper case, the MOE criterion limit was exceeded, considering only this criterion, the sediment is contaminated by copper. Finally for Pb in none of the cases were the limits of these criteria exceeded, at least in this study, is not considered the sediments contaminated by Pb in any of the three zones.

References

Avila-Pérez P., G. Zarazuá G, Carapia L., Tejeda S., Barceló-Quintal I., Martinez T. (2011). Concentration of elements in suspended matter discharges. *J Radioanal Nucl Chem.* Vol. 287:383–391.

Barceló-Quintal I., H.E. Solís-Correa H.E., P. Ávila-Pérez P., López-Galván E., Gómez-Salazar S., García-Albortante J. (2012)a. 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

Barceló-Quintal I.D., Salazar-Peláez M.I., García-Albortante J., Domínguez-Mariani E., López-Chuken U.J., Gómez-Salazar. (2012)b. Evaluation of Water Quality Index in Lerma River Upper Basin. *J. of Environmental Protection.* Vol.4: 98-103.

Barceló Q. I., Bussy A.L., Solís C.H.E. Metal interactions with water and sediment in freshwaters. Chapter 10: Applications of analytical chemistry in environmental research. (2005). ISBN: 81-308-0057-8, Ed. Manuel Palomar, Editorial Research Signpost, India. Pp 161-188.

Barceló I., Bussy A.L., Solís H., Ávila P. y Campos R. (2002). Determinación de la afinidada adsortiva hacia cadmio de un sedimento sin tratar y tratado.. XIII Congreso Nacional de la FEMISCA. Guanajuato, Gto. CD ROM: 1-12

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. Centro Interamerica de Recursos del Agua (CIRA), Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México.

Calmano W., Förstner U. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediment in Central Europe. *Sci. Tot. Environ*. (1983), 28: 77-90.

Comisión Nacional del Agua (CNA). (1994). C.N.A., Comisión Nacional del Agua (1993). Presas de México, Gerencia de Información y Participación Ciudadana, Grupo Impergraf, Vol. V: 1463-1474.

Fassbenden W.H., Bornemisza E. (1987). Química de Suelos, con Enfasis en Suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 381-402.

Förstner U. and Calmano W. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science & Technology*. (1993), 28, 307-310.

Gaete, H. and Paredes K. (1996). Chemical contaminants mixtures toxicity of on the Daphnia magna Cladocero. *Rev. Int. Contam. Ambient*. Vol. 12 (1): 23-28

López-Galván E., I. Barceló-Quintal, H.E. Solís-Correa, A. L. Bussy,, P. Avila-Pérez, S. Martínez-Delgadillo. (2010). Calculation of the Ecological Risk Index in the José Antonio Alzate Dam, State of Mexico, Mexico. *Biol Trace Elem Res.* Vol. 135: 121–135.

López Galván E. (2010). Determinación de la movilidad geohidrodinámica de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn y Pb en la presa José Antonio Alzate en el Estado de México. Tesis Doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca y Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Ontario Ministry of the Environment (M.O.E.). (1976). Evaluating construction activities impacting on water resources (Construction Handbook). Toronto, Ontario.

Pearson R. G. (1972). Hard and soft acids and bases. *Inorg. Chem*. Vol. 11: 3146-3154.

Salomons W., Förstner U. (1980). Trace metals analysis on polluted sediments. Part 2*. Environ. Technol. Lett.* (Vol.1: 506-517.

Tamhane R.V., Motiramani D.P., Bali Y.P., Donahue R.L. (1983). Suelos: su química y fertilidad en zonas tropicales. Edit. Diana

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. *Anal. Chem.* Vol. 51: 844-851.

Thomas R.L. and Mudroch A. (1979). Small craft harbours-sediment survey, Lakes Ontario, Erie and Lake St. Clair, 1978. Dredging summary and protocol. Report to the Great Lakes. Biolimnology Laboratory, Burlington, Ontario.

Thorton K.W., Kimmel B.L. and Forrest E.P.(1990). Reservoir limnology. Ecological perspectives. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Publ.

United States Environmental Protection Agency (EPA). (1975). Regulations governing discharge of dredged or filled material in navigable waters. Federal Register, 40, 292-298.

Zachara J.M. (1987)Factors influencing the sorption of metals. Fate and Effects of Sediment-Bound Chemicals in Aquatic Systems. Vol 1: Fate and Transport, Case Studies, Modeling, Toxicity. Baker R.A. Ed. Ann Arbor Science Publ., 429-444.

Química verde

Síntesis de paladaciclos tipo pinza asimétricos bajo un protocolo de Química Verde

Alva Elizalde Fernando Javier, Ramírez Juárez Ricardo, Penieres Carrillo José Guillermo, Ortega Jiménez Fernando*

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM, Departamento de Ciencias Químicas. Sección de Química Orgánica. Avenida Primero de mayo s/n, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54740. México.

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

Recibido:
19/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Paladaciclos, Química Verde, Irradiación Infrarroja

Keywords:
Palladacyles, Green Chemistry, Infrared irradiation

RESUMEN

Los paladaciclos tipo pinza presentan un gran interés en la Química Orgánica, principalmente en el área de la catálisis, por lo que se han investigado diversos medios para su obtención. Sin embargo, actualmente es necesario el empleo de metodologías ambientalmente amigables bajo protocolos eficientes por lo cual en este trabajo se presenta la síntesis de dos nuevos complejos ciclopaladados tipo pinza asimétricos combinando una funcionalidad de arilhidrazona y un fragmento de tiazolina como sitios de coordinación, a través de un protocolo en química verde, empleando como medio de reacción un sistema acuoso e irradiación infrarroja (IR) como fuente alterna de calentamiento.

ABSTRACT

Pincer palladacycles present a great interest in Organic Chemistry mainly in the area of catalysis, so different mediums have been investigated for its obtaining. However nowadays is necessary the use of environmentally friendly methodologies under efficient protocols whence in this work we present the synthesis of two new asymmetric cyclopaladated complexes clamp combining a functionality of arylhidrazone and thiazoline moiety as coordination sites, through a protocol in green chemistry, using aqueous system as a reaction medium and infrared irradiation (IR) as an alternative source of heating.

Introducción

Los complejos de paladio que contienen un enlace paladio-carbono intramolecular estabilizado por uno o dos átomos neutros donadores son conocidos como complejos ciclopaladados o paladaciclos (Dupont y Pfeffer, 2008). Complejos tipo pinza, (Szabó y Wendt, 2014) donde el enlace paladio-carbono es estabilizado intramolecularmente por dos átomos dadores, son un subtipo interesante de paladaciclos. Aunque la mayoría son simétricos (Selander y Szabó, 2011), se ha informado de un número limitado de complejos asimétricos, a menudo sintetizados por rutas más desafiantes que sus análogos simétricos.

En este contexto, se han informado diversos ejemplos de paladaciclos asimétricos tipo pinza sintetizados a partir de ligandos que contienen un fragmento heterocíclico donde el heteroátomo está coordinado al centro metálico, por ejemplo, pirazoles **I** (Blanca et al., 2008). oxazolinas **II** (Xin-Qi et al., 2010), azoles **III** (Qun-Li et al., 2011), benzotiazoles **IV** (Vladimir et al., 2011), benzaldiminas **V** (Aleksanyan et al., 2012), bencilimidazoles **VI** (Singh et al., 2016), piridinas **VII** (Ortega-Jiménez et al., 2015a) entre otros (Figura 1).

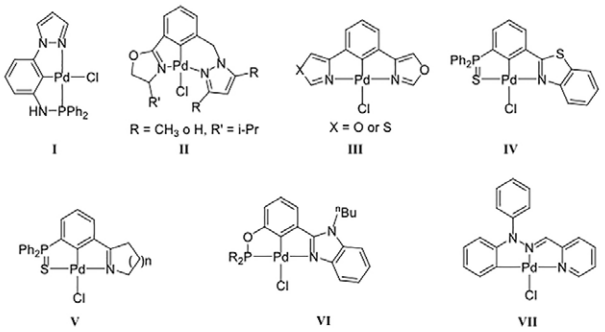


Figura 1. Paladaciclos tipo pinza asimétricos.

Con respecto a las estructuras de estos paladaciclos, se puede observar que la mayoría de ellos tienen un núcleo central de benceno (**I-VI**), mientras que el complejo **VII** no presenta esta característica, lo que lo vuelve un sistema interesante dese el punto de vista sintético y/o catalítico. En este sentido, la facilidad y en muchos casos, la posibilidad de obtener este tipo de compuestos depende en mucho de las características del ligante que se utilice.

Las síntesis basadas en disoluciones que implican ciclopaladación directa, adición oxidativa, transmetalación y rutas de introducción de ligandos, son catalogadas como métodos estándar que proporcionan complejos ciclopaladados tipo pinza con casi cualquier tipo de ligante (Dupont et al., 2005). Sin embargo, crecientes demandas de seguridad ambiental y economía impulsan el desarrollo de nuevas síntesis ecológicas y protocolos eficientes, por ejemplo, el empleo de fuentes alternas de activación y el uso de medios acuosos como disolvente.

La aplicación del agua como un medio de reacción, es ambientalmente benigno, además de ser una alternativa económicamente favorable en comparación a los solventes orgánicos y se ha vuelto un campo muy activo de investigación en química sintética (Horváth, 2008) y catálisis (Liu y Xiao, 2007). A diferencia de los medios de reacción orgánicos comunes, no es tóxico, es no inflamable y además es barato (Cornils y Herrmann, 2004). El utilizar esta metodología en la síntesis de complejos ciclopaladados se vuelve un reto ya que algunos complejos suelen ser inestables bajo condiciones acuosas.

Por otro lado, nuevas metodologías basadas en fuentes alternas al calentamiento convencional tales como las microondas (Kappe et al., 2009), el ultrasonido (Nowak, 2011) y la mecanoquímica (Wladimir, 2013) han obtenido la atención creciente en los últimos años. Sin embargo, el uso exitoso de estas metodologías podría estar restringido el acceso de equipos sofisticados y/o caros.

La irradiación infrarroja (IR) es otra fuente de calentamiento no convencional que ha sido poco explorada en comparación con otras. Una revisión reciente (Escobedo et al., 2016) muestra el alcance del uso de la IR como fuente de calentamiento no convencional para promover diferentes transformaciones químicas.

Recientemente se demostró el uso de IR en la síntesis de arilhidrazonas (Ortega-Jiménez et al., 2015b) y en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miayura, (Ortega-Jiménez et al., 2017) obteniendo excelentes resultados. Adicionalmente, nuestro equipo de trabajo ha estado enfocado en la síntesis de complejos ciclopaladados asimétricos (sin un núcleo de benceno) derivados de arilhidrazonas que contienen un fragmento heterocíclico de piridina (Ortega-Jiménez et al., 2015a), obteniendo sistemas ciclopaladados estables al aire y la humedad, los cuales han sido utilizados como sistemas catalíticos en reacciones de acoplamiento C-C empleando la IR como fuente de calentamiento.

Dado lo anterior e inspirados con estos resultados preliminares, diseñamos la síntesis de nuevos complejos ciclopaladados tipo pinza asimétricos combinando una

funcionalidad de hidrazona con un fragmento de tiazolina como sitios de coordinación, utilizando principios en química verde a través del uso de un sistema acuoso como medio de reacción y empleando IR como fuente alterna de calentamiento, los resultados sobre esta síntesis se discuten a continuación.

Metodología

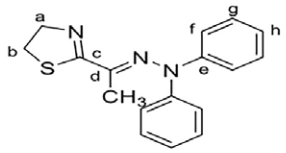
Consideraciones generales

Todas las operaciones se llevaron a cabo en atmósfera abierta. Los reactivos utilizados fueron de grado analítico disponible comercialmente y se utilizaron tal como se recibieron. La cromatografía en columna se realizó usando gel de sílice de malla 70-230 y alúmina neutra. Los disolventes para separaciones cromatográficas se destilaron antes del uso.

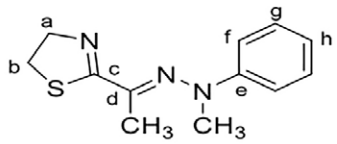
Todos los compuestos se caracterizaron por medio de Espectrometría de Masas (EM) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono-13 (RMN ^{1}H y ^{13}C). Los espectros de RMN se realizaron en un equipo Varian Eclipse +300, usando CD_2Cl_2 y $CDCl_3$ como disolventes. Los cambios químicos están en ppm (δ), en relación con el tetrametilsilano. Los espectros de masas ES-IE y EM-DART se obtuvieron en un equipo JEOL SX 102a y en un equipo AccuTOF JMS-T100LC respectivamente, los valores de las señales se expresan en unidades de masa/carga (*m/z*), seguidos por la intensidad relativa con referencia a un pico base del 100%. Los puntos de fusión se obtuvieron con un aparato Melt-Temp II y no están corregidos.

Procedimiento general para la síntesis de arilhidrazonas 1a y 1b

En un matraz de bola de 50 mL se colocan 1.8 mmol de 2-acetil-2-tiazolina y 1.8 mmol de la arilhidrazina correspondiente (*N,N*-difenilhidrazina 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 120 min. Después de este tiempo se evapora el disolvente mediante destilación a presión reducida. Los productos fueron purificados por medio de cromatografía en columna de silica como fase estacionaria y un gradiente 98:2 de hexano/acetato de etilo como fase móvil y se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear de protón (^{1}H-RMN), carbono-13 (^{13}C-RMN) y espectrometría de masas (EM).



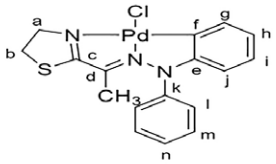
1a. Sólido amarillo. Rendimiento: 90%. P.f.: 100-102 °C. ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3, 25 °C, TMS): δ (ppm): 1.73 (s, 3H, CH_3), 3.25 (t, 2H, *J* = 16.8 Hz, H-a), 4.42 (t, 2H, *J* = 16.5 Hz, H-b), 7.13-7.16 (m, 6H, H-f, H-h), 7.35 (t, 4H, *J* = 16.0 Hz, H-g). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm): 16.7 (CH_3), 31.9 (C-a), 65.1 (C-b), 122.3 (C-f), 124.5 (C-h), 129.1 (C-g), 146.7 (C-e), 147.5 (C-d), 172.2 (C-c). EM-DART m/z (%): 296 $[M + H]^+$ (100).



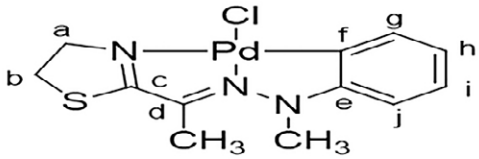
1b. Liquido aceitoso color amarillo. Rendimiento: 80%. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm): 2.24 (s, 3H, CH_3), 3.24 (t, 2H, *J* = 16.8 Hz, H-a), 3.37 (s, 3H, N-CH_3), 4.44 (t, 2H, *J* = 16.5 Hz, H-b), 6.99 (t, 1H, *J* = 16.8 Hz, H-h), 7.15 (d, 2H, *J* = 9.9 Hz, H-f), 7.30 (t, 2H, *J* = 16.0 Hz, H-g). $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ (ppm): 16.9 (CH_3), 31.8 (C-a), 43.4 (N-CH_3), 65.1 (C-b), 116.2 (C-f), 121.4 (C-h), 128.8 (C-g), 149.9 (C-e), 159.2 (C-d), 171.6 (C-c). EM-IE m/z (%):233 [M]+ (60), 186 $[C_{11}H_{12}N_3]^+$ (70), 128 $[C_5H_8N_2S]^+$ (40), 106 $[C_7H_8N]^+$ (80), 87 $[C_3H_4NS]^+$ (100)

Procedimiento general para la síntesis de paladaciclos 2a y 2b

En un matraz de bola de 50 mL de dos bocas adaptado a un refrigerante se colocan 0.33 mmol de $PdCl_2$ en 8 mL de agua y se coloca a reflujo por 10 minutos empleando IR como fuente de calentamiento. Después de este tiempo se adicionan 0.33 mmol de la hidrazona correspondiente (compuesto **1a** y/o **1b**) previamente disuelta en 5 mL de etanol, la mezcla de reacción se deja a reflujo por 10 minutos más. Se deja enfriar y realiza una extracción líquido-líquido con diclorometano 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 se purificaron mediante cromatografía en columna de alúmina neutra como fase estacionaria y diclorometano como fase móvil y se caracterizaron por medio de Resonancia Magnética Nuclear de protón (^{1}H-RMN), carbono-13 (^{13}C-RMN) y espectrometría de masas (EM).



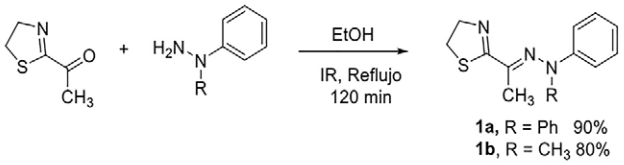
2a. Sólido naranja. Rendimiento: 70 %. P.f.: 230-232°C (descomposición). ^{1}H NMR (300 MHz, CD2Cl2, 25 °C, TMS): δ (ppm): 1.47 (s, 3H, CH_3), 3.41 (t, 2H, *J* = 18.0 Hz, H-a), 4.20 (t, 2H, *J* = 18.0 Hz, H-b), 5.84 (dd, 1H, *J* = 9.3, 6.6 Hz, H-g), 6.57 (td, 1H, *J* = 16.5, 9.0 Hz, H-h), 6.67 (td, 1H, *J* = 17.1, 9.0 Hz, H-i), 7.20 (dd, 1H, *J* = 9.3, 6.0 Hz, H-j), 7.40 (d, 2H, *J* = 8.4 H, H-l), 7.45 (t, 3H, J = 8.1, 13.4 Hz, H-m, H-n). ^{13}C{^{1}H} NMR (75 MHz CD_2Cl_2, 25 °C, TMS): δ (ppm): 18.7 (CH_3), 42.7 (C-a), 66.0 (C-b), 100.1 (C-g), 105.1 (C-h), 112.4 (C-i), 122.4 (C-j), 125.3 (C-l), 129.2 (C-n), 130.4 (C-m), 135.1 (C-k), 149.5 (C-e), 156.5 (C-f), 166.3 (C-d), 176.5 (C-c). EM-DART m/z (%): 419 $[M-16]^+$ (55).



2b. Sólido rojo. Rendimiento: 75 %. P.f.: 220-222°C (descomposición). ^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2, 25 °C, TMS): δ (ppm): 1.50 (s, 3H, CH_3), 3.44 (t, 2H, *J* = 18.0 Hz, H-a), 3.5 (s, 3H, N-CH_3), 4.46 (t, 2H, *J* = 18.0 Hz, H-b), 6.01 (dd, 1H, *J* = 9.3, 6.6 Hz, H-g), 6.62 (td, 1H, *J* = 16.5, 9.0 Hz, H-h), 6.71 (td, 1H, *J* = 17.1, 9.0 Hz, H-i), 7.22 (dd, 1H, *J* = 9.3, 6.0 Hz, H-j). ^{13}C{^{1}H} NMR (75 MHz CD_2Cl_2, 25 °C, TMS): δ (ppm): 18.9 (CH_3), 33.7 (C-a), 42.9(C-b), 66.1 (N-CH_3), 100.5 (C-g), 105.2 (C-h), 112.6 (C-i), 122.8 (C-j), 150.0 (C-e), 156.8 (C-f), 166.5 (C-d), 176.7 (C-c). EM-DART m/z (%): 374 $[M + H]^+$ (70).

Resultados y discusión

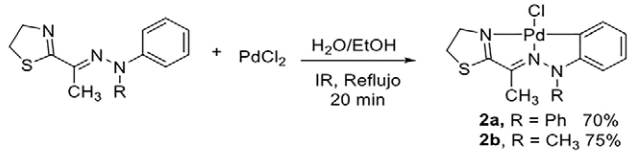
Las arilhidrazonas con un fragmento de tiazolina **1a** y **1b** se prepararon empleando la reacción de condensación entre la correspondiente arilhidrazina y la 2-acetil-2-tiazolina en una relación molar 1:1 en etanol bajo irradiación infrarroja (IR) como fuente de activación durante 120 minutos (Esquema 1). Después de la purificación realizada por cromatografía en columna, se obtuvieron las arilhidrazonas **1a** y **1b** con un rendimiento del 90 y 80% respectivamente. Los compuestos se caracterizaron completamente por métodos espectroscópicos convencionales de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno y Carbono-13 (^{1}H RMN y ^{13}C RMN) y Espectrometría de Masas (EM).



Esquema 1. Síntesis de arilhidrazonas **1a** y **1b**.

La espectroscopia de RMN y los espectros de masas de los compuestos **1a** y **1b** son consistentes con sus estructuras moleculares. Las dos señales triples de los espectros de ^{1}H NMR (3.52 y 4.42 ppm de **1a**, 3.24 y 4.44 ppm de **1b**); son características de los protones de los grupos metilenos (H-a y H-b) del anillo de tiazolina. Las señales correspondientes de los espectros ^{13}C NMR se presentan en 31.9 y 65.1 ppm para el compuesto **1a** y en 31.8 y 64.1 ppm para **1b**. Adicionalmente, las estructuras son compatibles con los espectros de masas, la espectrometría de **1a** realizada por la técnica DART muestra un pico base en *m/z* = 296 $[M + H]^+$ para el catión molecular, mientras que el espectro de masas para **1b** realizado por impacto electrónico (IE) muestra el pico del ion molecular en *m/z* = 233 para el catión molecular. Ambos datos con consistentes con la masa molar esperada de los productos sintetizados.

Con los ligantes precursores esperados en mano (**1a** y **1b**), se llevó a cabo la síntesis de los correspondientes complejos ciclopaladados. La reacción de ciclopaladación directa en medio acuso se llevó a cabo con ligandos y 1 equiv. de $PdCl_2$ a reflujo, empleando IR como fuente de activación por 20 minutos (Esquema 2). Los complejos **2a** y **2b** se aislaron con éxito después de su purificación por cromatografía en columna como sólidos estables al aire y a la humedad en rendimientos del 70% y 75 % para **2a** y **2b** respectivamente. Su estructura fue establecida por medio de espectrometría de masas y Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C.



Esquema 2. Síntesis de paladaciclos tipo pinza asimétricos.

Los espectros de masas realizados por la técnica DART para los complejos, muestran un pico en *m/z* = 437 y 375 $[M + H]^+$ correspondiente al catión molecular para los complejos **2a** y **2b** respectivamente y están de acuerdo con la masa molecular de los compuestos esperados.

El éxito de la reacción de ciclopaladación se confirmó por espectroscopía de ^{1}H-NMR que mostró tanto la desaparición de la señal atribuible al protón H-f (del ligante libre) como el desplazamiento de la señal doble sobre el protón H-g (en 5.84 ppm para **2a** y 6.01 ppm para **2b**) consistentes con la paladación del átomo de carbono adyacente. Adicionalmente, observamos los patrones de sustitución típicos de un anillo aromático 1,2-disustituido característico para complejos ciclopaladados (Dupont et al., 2005). De manera similar, los datos de ^{13}C RMN para estos complejos revelaron también la formación del complejo ciclopaladado ya que la señal para el átomo de carbono C-f aparece a frecuencias más altas y las señales para los carbonos C-g y C-h se presentan a frecuencias más bajas, lo cual también es característico en sistemas ciclopaladados.

Por otro lado, para poder considerar que la síntesis de los complejos ciclopaladados **2** a partir de los ligantes **1** sigue un protocolo verde, hay que recordar que los planteamientos de la Química Verde son regulados por 12 principios. (Anastas y Warner, 1998; Anastas y Eghbali 2010). No obstante, la Química Verde no estipula un número mínimo de principios que deben satisfacerse para que un proceso, un producto químico o una reacción sean considerados como verdes.

En ese sentido, podemos destacar que el protocolo planteado en este trabajo incide en el principio 2 que nos habla de economía atómica. El concepto de economía atómica (EA) se debe a B. M Trost. (Trost, 1991a, 1995b) y probablemente sea uno de los parámetros de análisis de reacciones más útiles, ya que permite evaluar la cantidad de residuos que se generan en una reacción o secuencias de reacciones. El cálculo de la economía atómica nos permite cuantificar el uso que se hace de cada uno de los átomos de los reactivos involucrados, indicando cuáles de ellos se incorporan realmente al producto final. De acuerdo con el modelo propuesto por Trost (Trost, 1991a, 1995b), la economía atómica para la obtención de los ligantes **1** es del 92.8 % mientras que la síntesis de los complejos **2** es del 91.2 %.

La síntesis de los complejos ciclopaladados **2** genera productos organometálicos que hasta nuestro mejor conocimiento no son tóxicos y que además pueden ser utilizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C. De esta manera nuestro protocolo de síntesis aplica para el principio 4.

El uso de agua como disolvente, particularmente en la síntesis de los complejos incide en el principio 5, que indica reducir el uso de sustancias auxiliares y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

Cabe mencionar que tanto la síntesis de los ligantes, así como la de los complejos se realizó también usando calor convencional.

En este sentido, en la síntesis de los ligantes, el tiempo de reacción se ve incrementado considerablemente observándose un tiempo de reacción de 5h, mientras que en la formación de los complejos, la reacción procede en 2h, los tiempos fueron determinados por ccf, basándonos en la desaparición de las materias primas de partida.

Este resultado muestra que el empleo de la IR presenta una disminución considerable en los tiempos de reacción, lo cual es consistente con el principio 6, que nos habla sobre disminuir el consumo energético en las reacciones o procesos químicos.

Finalmente, en la formación de los compuestos sintetizados en este trabajo no hubo la necesidad de usar la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos), con esto se logró aplicar el principio 8.

Conclusiones

En conclusión, fue posible realizar la síntesis de dos nuevos ligantes que tienen un grupo arilhidrazona y un fragmento tiazolina como sitios de coordinación. La reacción de ciclopaladación directa de estos ligandos proporcionó complejos ciclopaladados tipo pinza asimétricos con buenos rendimientos. Ambas reacciones se lograron realizar a través de un protocolo en química verde incidiendo en al menos 5 principios. La síntesis de los complejos ciclopaladados permitió la obtención de sistemas organometálicos de paladio interesantes desde el punto de vista sintético y catalítico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IN215116 y FESC-PIAPI1618.

Referencias

Aleksanyan,D. V., Kozlov, V. A., Shevchenko, N. E., Nenajdenko, V. G., Vasilév, A. A., Nelyubina, Y. V., Ananyev,I. V., Petrovskii P. V., Odinets, I. L. (2012). Hybrid NCS palladium pincer complexes of thiophosphorylated benzaldimines and their ketimine analogs. *Journal Organometallic Chemistry*., 711: 52-61.

Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice. 1ª Ed. Oxford University Press: New York, EUA.

Anastas, P.; Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews., 39: 301-312.

Blanca, I., SanMartin, R., Churruca, F., Domínguez E., Urtiaga, M., Arriortua, M. (2008). A Nonsymmetric Pincer-Type Palladium Catalyst In Suzuki, Sonogashira, and Hiyama Couplings in Neat Water. *Organometallics*, 27: 2833–2839.

Cornils, B., Herrmann, W. A. (eds) (2004). Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, 2nd Ed. Weinheim. Wiley-VCH.

Dupont, J., Consorti, C.S., Spencer, J. (2005). The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts. *Chemical. Reviews.*105: 2527–2572.

Dupont, J., Pfeffer, M. (2008). Palladacycles. Synthesis, Characterization an Applications. 1ª Ed. Wiley-VCH. Weinheim.

Escobedo, R., Miranda, R., Martínez, J. (2016). Infrared Irradiation: Toward Green Chemistry, a Review. *International Journal Molecular Sciences*. 17,453: 1-26.

Horváth, I.T. (2008). Solvents from nature. *Green Chemistry*., 10: 1024–1028.

Kappe, C. O., Dallinger, D., Murphree, S. S. (2009). Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists Strategies, Instruments and Protocols. 1ª Ed. Wiley-VCH, Weinheim.

Liu, S., Xiao, J. (2007). Toward green catalytic synthesis-Transition metal-catalyzed reactions in non-conventional media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 270: 1–43.

Nowak, F. M. (2011). Sonochemistry: Theory, Reactions, Syntheses, and Applications. 1ª Ed. Nova Science Publishers. New York.

Ortega-Jiménez, F., Domínguez-Villa, F. X., Rosas-Sánchez, A., Penieres-Carrilloa, G., López-Cortés, J. G., Ortega-Alfaro, M.C. (2015a). An expedient approach to enhance Mizoroki–Heck coupling reaction by infrared irradiation using palladacycle compounds. *Applied Organometallic Chemistry*., 29: 556–560.

Ortega-Jiménez, F., Penieres-Carrillo, J. G., Lagunas-Rivera, S., López-Cortés, J. G., Alvarez-Toledano, C. Ortega-Alfaro, M. C. (2015b). 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. *RSC Advances*., 5: 80911-80918.

Ortega-Jiménez, F., Penieres-Carrillo, J. G., López-Cortés, J. G. Ortega-Alfaro, M. C., Lagunas-Rivera. S. (2017). Arylhydrazones Derivatives Containing a Benzothiazole Moiety, Efficient Ligands in the Palladium-Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Cross-coupling Reactions under IR Irradiation. *Chinese Journal of Chemistry.* 35: 1881-1888.

Qun-Li, L., Jian-Ping, T., Zhi-Fu, L., Yue, Q., Lin, M., Dong-Rong, X. (2011). Novel bis(azole) pincer palladium complexes: synthesis, structures and applications in Mizoroki–Heck reactions. *Dalton Transactions*., 40: 3601-3609.

Selander, N., Szabó K. (2011) Catalysis by palladium pincer complexes. *Chemical Reviews*., 111: 2048–2076.

Singh, M. P., Saleem,F., Rao, G. K., Kumar, S., Joshi, H., Singh. A. K. (2016). Palladacycles of unsymmetrical (N,C−,E) (E = S/Se) pincers based on indole: their synthesis, structure and application in the catalysis of Heck coupling and allylation of aldehydes. *Dalton Transactions*., 45: 6718–6725.

Szabó, K.J., Wendt, O.F. (eds) (2014) Pincer and pincer-type complexes. 1ª Ed. Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Trost, B. M. (1991a) The atom economy a search for synthetic efficiency. *Science*, 254: 1471–1477.

Trost, B. M. (1995b). Atom Economy—A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way. *Angewandte Chemie International Edition*., 34: 259–281.

Vladimir, A., Kozlov, D. V., Aleksanyan, Y. V., Nelyubina, K. A., Lyssenko, P. V. Petrovskii, Andrei A. V., Irina L. O. (2011). Hybrid Thiophosphoryl–Benzothiazole Palladium SCN-Pincer Complexes: Synthesis and Effect of Structure Modifications on Catalytic Performance in the Suzuki Cross-Coupling. *Organometallics*, 30: 2920–2932.

Wladimir, R. (2013). Microreactors in Preparative Chemistry: Practical Aspects in Bioprocessing, Nanotechnology, Catalysis and More. 1ª Ed. Wiley-VCH. Weinheim.

Xin-Qi, H., Ya-Nan, W., Jun-Rui, L., Kun-Lun, W., Jun-Fang, G., Mao-Ping, S. (2010). Unsymmetrical, oxazolinyl-containing achiral and chiral NCN pincer ligand precursors and their complexes with palladium(II) *Journal of Organometallic Chemistry*,695: 82–89.

Síntesis verde de nuevas bases de Schiff quirales a partir de 4-Bromobenzaldehído

Hernández Téllez María Guadalupe, Moreno Morales Gloria, Moreno Ceballos Andrea, Gutiérrez Argüelles Daniela, Portillo Moreno Óscar, Gutiérrez Pérez René.

Lab. Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

Autor para correspondencia: guadalupe.hernandez@correo.buap.mx

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Química Verde, iminas, quiral

Keywords:
Green Chemistry, imines, chiral

RESUMEN

Esta investigación trata de la síntesis de iminas quirales también conocidas como bases de Schiff, utilizando el método "Solvent Free" de la Química Verde, lo cual permite desarrollar procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente. Por otro lado, las iminas quirales muestran un comportamiento versátil de coordinación en la formación de complejos metálicos permitiendo la síntesis de un gran número de estructuras interesantes con aplicación potencial en las áreas de biología, catálisis, así como con propiedades térmicas, magnéticas y eléctricas. En este trabajo de investigación se reporta la síntesis de iminas quirales, a partir del 4-bromobenzaldehído y de aminas primarias aromáticas halogenadas, ópticamente activas: (*R*)-(+)-1-(4-Fluorofenil)etilamina, (*S*)-(-)-1-(4-Clorofenil)etilamina y (*S*)-(-)-1-(4-Bromofenil)etilamina, en ausencia de disolvente. La estructura de las iminas se confirmó plenamente mediante estudios de difracción de rayos X.

ABSTRACT

This work presents the synthesis of new chiral imines, also known as Schiff bases, using a single-step and solvent-free reaction, which it is one of the most useful techniques of Green Chemistry. The absence of solvents in these kind of reactions allows to reduce the amount of pollution produced by other processes. Less pollution means less hazards to the public health and the environment. On the other hand, chiral imines have been shown to be excellent ligands in the synthesis of complexes and diverse compounds. Thus, we performed the synthesis of three new chiral imines 1, 2 and 3 derived from 4-Benzocarboxaldehyde and the optically active halogenated amines (*R*)-(+)-1-(4-Fluorophenyl) ethylamine, (*S*)-(-)-1-(4-Chlorophenyl)ethylamine and (*S*)-(-)-1-(4-Bromophenyl)ethylamine. All the compounds were characterized by routine spectroscopic methods and the structures were fully confirmed by X-ray diffraction studies.

Introducción

En Química Orgánica, la síntesis de nuevos compuestos que tienen actividad biológica posee mucha importancia, ya que se favorece el avance científico, repercutiendo en la calidad de vida de la población mundial.

En este sentido, las bases de Schiff quirales sintetizadas, las cuales consisten en sustratos con una amplia variedad de transformaciones, ya que poseen en su estructura carbono y nitrógeno, dúo de diversa reactividad. Las iminas fueron descubiertas en 1864 por Hugo Schiff y también son conocidas como bases de Schiff o azometinos. Algunos de los procedimientos para sintetizar iminas se han ido modificando desde los trabajos pioneros de Schiff; aunque estos cambios han traído como consecuencia la disminución del rendimiento del producto. (Lawyer, 1963)

Por tanto, la técnica que se empleó en este trabajo para la síntesis de las tres iminas quirales halogenadas se deriva de la Química Verde, "Solvent Free" libre de disolventes. Dicha práctica se ha desarrollado con buenos resultados, uno de ellos, el buen rendimiento de productos.

Además, utilizar este método resulta relevante ya que se sintetizaron moléculas orgánicas de gran importancia y de manera eficiente, disminuyendo el uso de sustancias peligrosas y minimizando la contaminación. (Van Noorden, 2007).

De esa manera, se realizó la síntesis de las tres iminas quirales a partir de 4-Bromobenzaldehído, que haciéndolo reaccionar con aminas primarias quirales, adquiere llamar la atención en los campos de la Química Farmacéutica y Orgánica, ya que éstos proporcionan nuevos compuestos que son útiles para el tratamiento de ansiedad, depresión, protección mamaria, riesgos a nivel uterino y cardiovascular. (Cornellana, 2009).

En este contexto, aunque los productos químicos nos han beneficiado, también han afectado al medio ambiente y a nuestra salud debido a la producción de residuos tóxicos, aumentando la contaminación.

Por consiguiente, han existido diferentes propuestas sobre el diseño, desarrollo y la implementación de productos químicos. Estas propuestas benefician la economía, protegen a la población y al planeta, logrando así, una reducción de residuos, conservando energía; es por ello que junto con la industria y la investigación se han creado varias propuestas para darle fin a este problema.

En consecuencia, la Química Verde se instaura en 1990 para mejorar los procesos a nivel científico e industrial y asimismo crear conciencia sobre la contaminación que se producía al sintetizar compuestos. (Manahan, 2006).

Así pues, la Química Verde es parte importante para el desarrollo de la humanidad, ya que de surgir nuevos problemas ambientales y efectos perjudiciales al sintetizar compuestos, se podrán prevenir utilizando dicha disciplina, permitiendo así mayores avances en la investigación y beneficios para la población. (Anastas y Warner, 2000).

Es por esto que resulta de gran interés el uso de la Química Verde, ya que es una herramienta simple, bastante eficiente y con beneficios varios, el más importante, la síntesis, la cual abrirá nuevos caminos en el campo de la investigación, favoreciendo por igual al medio ambiente y al avance científico.

Metodología

La síntesis de las iminas halogenadas se muestra en la (figura 1), ésta se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-Bromobenzaldehído y las correspondientes aminas primarias quirales halogenadas en una relación molar 1:1 utilizando la técnica "solvent-free".

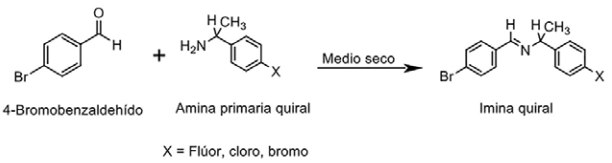


Figura 1. Reacción general de la síntesis de las iminas a partir del 4-Bromobenzaldehído y las aminas primarias quirales halogenadas.

Los espectros de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se procesaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz), cabe resaltar que los desplazamientos químicos se expresan en ppm, donde se toma como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de IR fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectometer Universal ATR. Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMSSX 102a manejado en el modo ión positivo a 70 eV, los datos están indicados en unidades masa/carga (m/z). Los estudios de difracción de rayos X se realizarón con Difractometro Oxford Gemini-Atlas, con radiación de Cobre (Cu) y Molibdeno (Mo).

Resultados y discusión

Las siguientes iminas fueron sintetizadas por medio de una de las técnicas de la Química Verde, sus estructuras fueron establecidas mediante técnicas espectroscópicas de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C, IR, espectrometría de masas, también, se determinó el punto de fusión y polarimetría.

Síntesis de las iminas quirales halogenadas 1, 2 y 3

Síntesis del compuesto (R)-(-)-2-((((4-Fluorofenil)etil) imino)metil)-4-bromobenceno

La síntesis del compuesto (*R*)-(-)-2-((((4-Fluorofenil) etil)imino)metil)-4-bromobenceno se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-Bromobenzaldehído (281.5 mg, 1.521 mmoles) y la (*R*)-(-)-1-(4-Flurofenil)etilamina (221.8 mg, 1.521 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento del 93% y un punto de fusión 99-100 °C, y $[a]_D^{20}$ = -68.6 (c = 1, $CHCl_3$).

Síntesis del compuesto (S)-(+)-2-((((4-Clorofenil)etil) imino)metil)-4-bromobenceno

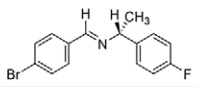
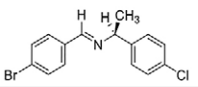
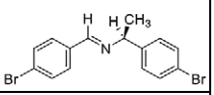
La síntesis del compuesto (*S*)-(+)-2-((((4-Clorofenil)etil) imino)metil)-4-bromobenceno se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-Bromobenzaldehído (263.9 mg, 1.521 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(4-Clorofenil)etilamina (222 mg, 1.521 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento del 96% y un punto de fusión 82-83 °C, y $[a]_D^{20}$ = +70.25 (c = 1, $CHCl_3$).

Síntesis del compuesto (S)-(+)-2-((((4-Bromofenil) etil)imino)metil)-4-bromobenceno

La síntesis del compuesto (*S*)-(+)-2-((((4-Bromofenil) etil)imino)metil)-4-bromobenceno se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-Bromobenzaldehído (258.4 mg, 1.397 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(4-Bromofenil)etilamina (279.4 mg, 1.397 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento del 92% y un punto de fusión 100-101 °C, y $[a]_D^{20}$ = +78.9 (c = 1, $CHCl_3$).

Para concluir, en la tabla 1 se muestran los resultados de los estudios espectroscópicos y de la espectrometría de masas. Posteriormente, las estructuras de los compuestos fueron confirmadas por estudios de difracción de rayos X que se muestran en las figuras 2, 3 y 4.

Tabla 1. Resultados de las iminas 1, 2 y 3

Imina 1	Imina 2	Imina 3
		
FT-IR = ν = 1647 cm^{-1} (C=N)	FT-IR = *ν* =1645 cm^{-1} (C=N)	FT-IR = ν =1639 cm^{-1} (C=N)
^{1}H RMN 500 MHz, $CDCl_3$/ TMS: δ=8.30 (s,1H; *H*C=N), 7.65-7.63 (m, 2H; Ar-*H*), 7.55-7.53 (m, 2H; Ar-*H*), 7.39-7.36 (m, 2H; Ar-*H*), 7.04-7.00 (m, 2H; Ar-*H*), 4.51 (q, 1H; C*H*CH_3), 1.55 (d, 3H; C*H*$_3$) ppm.	^{1}H RMN 500 MHz, $CDCl_3$/ TMS: δ=8.30 (s,1H; *H*C=N), 7.65-7.64 (m, 2H; Ar-*H*), 7.55-7.53 (m, 2H; Ar-*H*), 7.36-7.30 (m, 4H; Ar-*H*), 4.5 (q, 1H; C*H*CH_3), 1.545 (d, 3H; C*H*$_3$) ppm.	^{1}H RMN 500 MHz, $CDCl_3$/ TMS: δ=8.29, (s, 1H; *H*C=N), 7.65-7.63 (m, 2H; Ar-*H*), 7.55-7.53 (m, 2H; Ar-*H*), 7.46-7.45 (m, 2H; Ar-*H*), 7.30-7.28 (m, 2H; Ar-*H*), 4.48 (q, 1H; C*H*CH_3), 1.54 (d, 3H; C*H*$_3$) ppm.
^{13}C RMN 500 MHz, $CDCl_3$/ TMS: δ=158.29 (H*C*=N), 161.80 (d, J_{F-C}=243.75 Hz), 140.65 (d, J_{F-C}=2.5 Hz), 135.15, 131.81, 129.69, 128.08 (d, J_{F-C}=7.5 Hz), 125.08, 115.225 (d, J_{F-C}=21.25 Hz) (*C*-Ar), 69.08 (*C*HCH$_3$), 25.00 (CH*C*H$_3$) ppm.	^{13}C RMN 500 MHz, $CDCl_3$/ TMS: δ=158.51 (H*C*=N), 143.45, 135.08, 132.57, 131.83, 129.71, 128.59, 127.99, 125.15 (*C*-Ar), 69.13 (*C*HCH$_3$), 24.96 (CH*C*H$_3$) ppm.	^{1}H RMN 500 MHz, $CDCl_3$/ TMS: δ=8.29, (s, 1H; *H*C=N), 7.65-7.63 (m, 2H; Ar-*H*), 7.55-7.53 (m, 2H; Ar-*H*), 7.46-7.45 (m, 2H; Ar-*H*), 7.30-7.28 (m, 2H; Ar-*H*), 4.48 (q, 1H; C*H*CH_3), 1.54 (d, 3H; C*H*$_3$) ppm.
MS *m/z* calculada para $C_{15}H_{13}BrFN$: 306.18; Encontrado: 306	MS *m/z* calculada para $C_{15}H_{13}BrClN$: 322.63; Encontrado: 323	MS *m/z* calculada para $C_{15}H_{13}Br_2N$: 367.08; Encontrado: 367

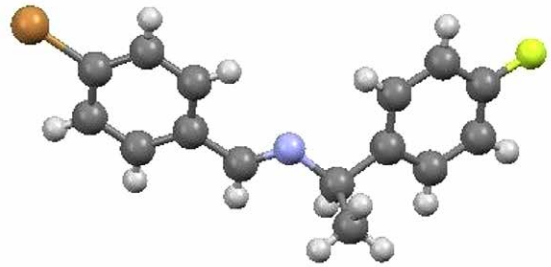


Figura 2. Estructura de la imina 1 (*R*)-(-)-2-((((4-Fluorofenil) etil)imino)metil)-4-bromobenceno

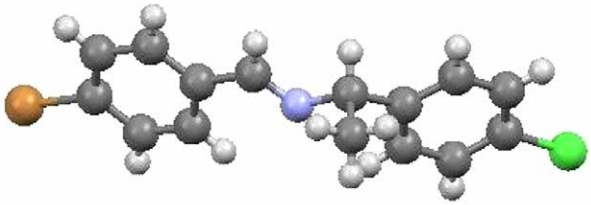


Figura 3. Estructura de la imina 2 (*S*)-(+)-2-((((4-Clorofenil) etil)imino)metil)-4-bromobenceno

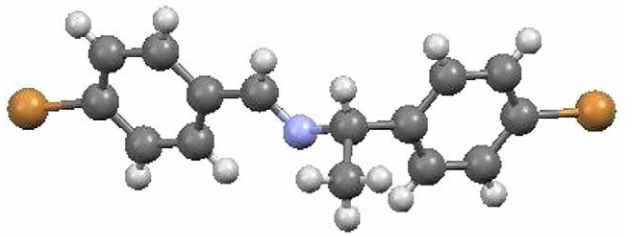


Figura 4. Estructura de la imina 3 (*S*)-(+)-2-((((4-Bromofenil) etil)imino)metil)-4-bromobenceno

Conclusiones

Los estudios espectroscópicos de ^{1}H, ^{13}C, FT-IR, la espectrometría de masas y la difracción de rayos X de monocristal demuestran la obtención de tres nuevas iminas quirales halogenadas por medio de la condensación del 4-Bromobenzaldehído y las diferentes aminas primarias quirales halogenadas, y en virtud del uso de la técnica "Solvent-Free".

La técnica es eficiente, conveniente en términos de rendimientos cuantitativos, tiempos cortos de reacción, ahorro de energía y la disminución del uso de procesos de purificación. Por lo tanto, el presente trabajo es útil en el campo de la Química Ambiental y en síntesis orgánica.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo econónico de VIEP-BUAP.

Referencias

Anastas, P. T., Warner, J. C. (2000). Green Chemistry: Theory and Practice. Ed. Oxford University Press, p. 30

Cornellana, M. J. (2009). La Menopausia a principios del siglo XXI. Ed. Glosa, p. 112.

Lawyer, R. W. (1963). The Chemistry of imines. *Chem. Rev*., 63: 497-510.

Manahan, S. (2006). Introducción a la química ambiental. Ed. Reverté, p. 344.

Van Noorden, R. (2007). Keep it green. Chemistry World. pp. 1. Londres, Reino Unido. Recuperado el 11 de abril de 2018, de https://www.chemistryworld.com/news/keeping-it-green/3002265.article.

Síntesis verde de nueva imina quiral fluorada y su complejo de Pd(II)

Moreno Morales Gloria Elizabeth, Hernández Téllez María Guadalupe, Gutiérrez Argüelles Daniela, Portillo Moreno Óscar, Gutiérrez Pérez René.

Laboratorio de Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

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

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Imina, paladio, complejo.

Keywords:
Imine, palladium, complex.

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de una nueva imina quiral y su complejo de paladio (II). Efectuando la condensación del bifenil-2-carboxaldehído y la (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil)etilamina, utilizando principios de la Química Verde, el "Solvent-Free". Las iminas también conocidas como Bases de Schiff, son compuestos del tipo R2C= NR formado por la reacción de un aldehído o cetona con una amina primaria. Al introducir un grupo alquilo con centro de quiralidad las hace más versátiles en la industria farmacéutica. Las iminas pueden coordinar con metales como el Paladio, obteniéndose estructuras con aplicación biológica, analítica e industrial. Los productos fueron caracterizados mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C, espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier. espectrometría de masas, polarimetría. Las estructuras de los cristales obtenidos fueron confirmadas mediante difracción de rayos X.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of a new chiral imine and its Palladium (II) complex was performed. Conducting the condensation of biphenyl-2-carboxaldehyde and (*R*)-(+)-1-(4-fluorophenyl)ethylamine using principles of Green Chemistry, "Solvent-Free".
The imines also known as Schiff Bases are compounds of the type R2C=NR formed by the reaction of an aldehyde or ketone with a primary amine. By introducing an alkyl group with center of chirality it makes them more versatile in the pharmaceutical industry.
The imines can coordinate with metals such as Palladium obtaining structures with biological, analytical and industrial applications. The products were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy of ^{1}H and ^{13}C, Fourier Transform infrared spectroscopy, mass spectrometry, polarimetry. The structures of both compounds were confirmed by X-ray diffraction.

Introducción

La síntesis orgánica aporta una gran contribución en la mejora de la calidad de vida ideando soluciones en la salud, creación de nuevos compuestos, por lo tanto los químicos deben anticiparse a las consecuencias que esto pueda ocasionar al medio ambiente. Por ello ha surgido un enfoque que tenga como objetivo el de minimizar la contaminación desde su origen evitando la formación de desechos contaminantes a esto se le denomina Química Verde o química que se ocupa del diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias dañinas para los seres vivos y el medio ambiente. Una tecnología para cubrir las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras y estas puedan conseguir sus propias necesidades.

La Química juega un papel importante en la investigación y establecimiento de las condiciones necesarias para lograr un desarrollo sustentable, lograr nuevos enfoques para resolver problemas ocasionados al ambiente y evitar causar nuevos problemas. En los próximos años, los conceptos de Desarrollo Sustentable y de Química Verde continuarán tomando un lugar importante dentro de sectores como el industrial, gubernamental y social. El considerar el impacto que implica una nueva sustancia que se obtiene por medio de la Química Verde, ya sea a nivel ambiental o humano; supone una diferencia clave con respecto a la química convencional. (Anastas y Kirchhoff, 2002).

La Química Verde se centra en la disminución o la eliminación del uso de productos químicos tóxicos y el reciclaje de los desechos producidos por el avance tecnológico, de una manera creativa de tal forma que se consiga un mínimo impacto a los seres humanos y al medio ambiente, sin sacrificar el avance científico y tecnológico.

Los disolventes "tradicionales" tóxicos utilizados han sido el hexano, ejemplos de disolventes carcinógenos son los clorados; que ocasionan la destrucción de la capa de ozono; el benceno, los disolventes preferidos y menos tóxicos; como el heptano, tolueno y disolventes oxigenados como el metanol, acetona. Los disolventes orgánicos renovables como lactato de etilo y los disolventes benignos serían el agua, el CO_2 supercrítico y líquidos iónicos pero lo mejor es realizar las reacciones sin disolvente. La Química Verde propone el uso de disolventes que no sean tóxicos, inflamables y no deben de producir emisiones contaminantes o bien subproductos.

Para darle una solución se plantea el desarrollo de una técnica de síntesis de compuestos conocida como "Solvent-Free". Logrando una gran reactividad, una concentración máxima de reactivos y una mayor productividad por la menor cantidad de material en el mismo volumen del reactor. Simplificando y evitando, procesos de lavado y extracción. (Tanaka y Toda, 2000).

Las iminas también conocidas como bases de Schiff son compuestos que pueden presentar Actividad biológica, ya sea como antibacteriales, fungicidas o anticancerígenos. (Vanco et al., 2008). También son ampliamente usadas en catálisis asimétrica, estudios de actividad contra algunos tipos carcinomas, colorantes y pigmentos, inhibidores de corrosión y evaluación de propiedades físicas en el estado cristalino. (Thirunarayanan y Sekar, 2013).

Metodología

Se sintetizó una nueva imina quiral, a partir del bifenil-2-carboxaldehído y la (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil) etilamina (Figura 1), en una relación molar de 1:1 en ausencia de disolvente utilizando una técnica de la Química Verde: "reacciones en seco".

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer Universal ATR. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{1}H y RMN ^{13}C se efectuaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de masas (EM) se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102ª operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z). La rotación óptica se midió en un polarímetro Perkin-Elmer 241. Los puntos de fusión se determinaron en el aparato Electrothermal MEL-TEMP 3.0. Los estudios de rayos X se efectuaron en el aparato Agilent Xcalibur Atlas Gemini diffractometer.

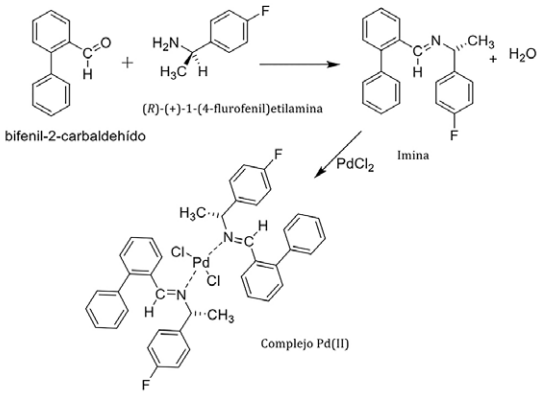


Figura 1. Reacción general de la síntesis de la imina fluorada y el complejo de Paladio(II).

Resultados y discusión

La reacción del bifenil-2-carboxaldehído y la (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil)etilamina, que se realizó en proporciones equimolares condujo a la formación de la correspondiente imina (Figura 2). La cual se hizo reaccionar con la sal de paladio obteniéndose el complejo.

Estas estructuras serán utilizadas en posteriores investigaciones y fueron caracterizadas mediante espectroscopias y, confirmando las estructuras mediante estudios de difracción de rayos X (Tabla 1 y 2).

Síntesis de la imina

La síntesis de la imina se llevó a cabo haciendo reaccionar bifenil-2-carboxaldehído (277.3 mg, 1.52 mmoles) y (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil)etilamina (211.8 mg, 1.52 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento del 94 % y un punto de fusión de entre 72-74 °C y un = + 74.7 (c = 1, $CHCl_3$).

FT-IR υ_{max}: 1632 cm^{-1} (*C*=N), ^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.52-1.53 (d, 3H CHC*H*$_3$), 4.38 (c, 1H, C*H*CH$_3$), 7.03-6.99 (m, 2H; *H*-Ar;), 7.37-7.30 (m, 5H; *H*-Ar;), 7.48-7.40 (m, 5H; *H*-Ar;) 8.17-8.15 (m, 1H; *H*-Ar;) 8.32 (s, 1H; *H*C=N).

^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 24.86 (CH*C*H$_3$), 68.88 (*C*H*C*H$_3$), 115.05-115.22 (d, J_{F-C} = 21.25 Hz), 127.33, 127.47, 127.66, 127.81, 127.07-128.13 (d, J_{F-C} = 7.5 Hz), 128.23, 128.46, 129.93, 130.12, 130.20, 133.76, 139.56, 140.91-140.88 (d, J_{F-C} = 3.75 Hz), 142.91, 159.15 (H*C*=N), 162.73-160.78 (d, J_{F-C} = 243.65 Hz).

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 303 $M^{\bullet+}$ y confirma la fórmula molecular propuesta: $C_{21}H_{18}FN$. La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 2).

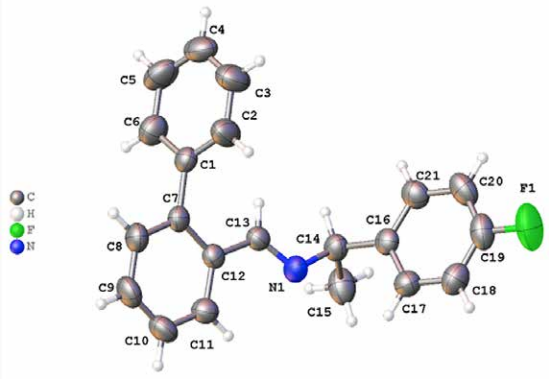


Figura 2. Estructura numerada de rayos X de la imina.

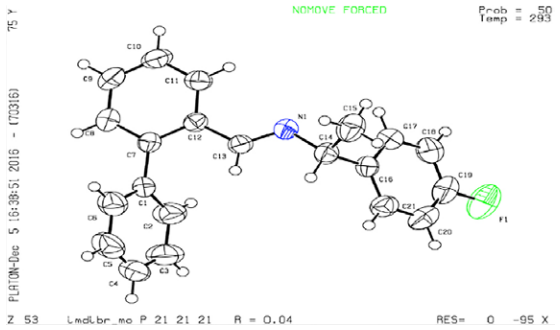


Figura 3. Estructura de rayos X de la imina.

Tabla 1. Datos dela estructura de la imina obtenidos en el cristal por rayos X.

Identification code	IM-DIB-R Mo
Empirical formula	$C_{21}H_{18}FN$
Formula weight	303.36
Temperature/K	293(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a/Å	8.4842(6)
b/Å	11.2507(8)
c/Å	17.7497(12)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å^3	1694.3(2)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1.#IO
μ/mm^1	0.076
F(000)	700.0
Crystal size/mm^3	0.4859 × 0.1855 × 0.172
Radiation	Mo Kα (λ = 0.7107)
2Θ range for data collection/°	5.846 to 56.564
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	22842
Independent reflections	4194 [R_{int} = 0.0331, R_{sigma} = 0.0249]
Data/restraints/parameters	4194/0/209
Goodness-of-fit on F^2	1.038
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0407, wR_2 = 0.0944
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0614, wR_2 = 0.1079
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.10/-0.14
Flack parameter	-0.2(4)

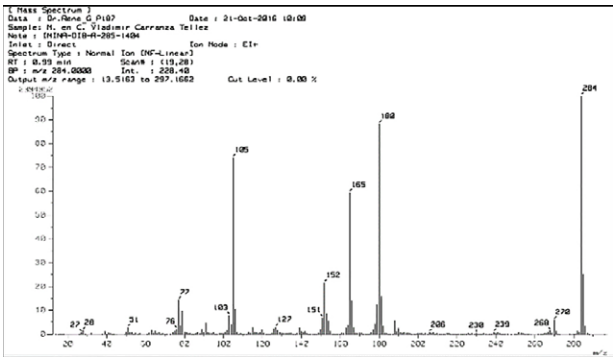


Figura 4. Espectro de masas de la imina.

Síntesis del complejo de Paladio.

La síntesis del complejo de Paladio se llevó a cabo en una relación molar 2:1, dos moles de la imina y un equivalente de cloruro de Paladio (101.0 mg, 0.30 mmoles), y (63.0 mg, 0.166 mmoles) (Figura 3).

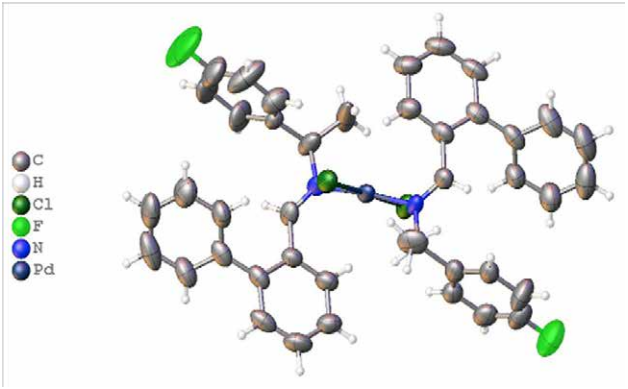


Figura 5. Estructura de rayos X del complejo de Paladio (II).

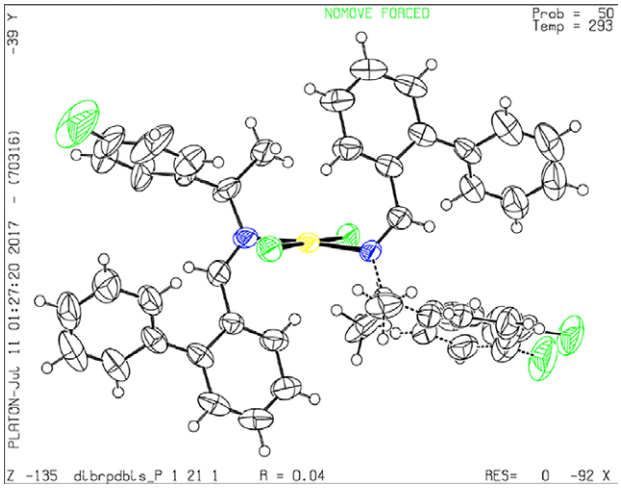


Figura 6. Estructura de rayos X del complejo de Paladio (II).

Tabla 2. Datos de la estructura del complejo del paladio obtenidos en el cristal por rayos X.

Identification code	DIBRPd-Bis_Mo
Empirical formula	$C_{42}H_{36}Cl_2F_2N_2Pd$
Formula weight	784.03
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a/Å	14.5127(7)
b/Å	7.5652(4)
c/Å	17.3485(9)
α/°	90
β/°	107.852(6)
γ/°	90
Volume/Å^3	1813.00(16)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.436
μ/mm^1	0.702
F(000)	800.0
Crystal size/mm^3	0.411 × 0.303 × 0.103
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	5.898 to 54.202
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	22225
Independent reflections	7931 [R_{int} = 0.0379, R_{sigma} = 0.0508]
Data/restraints/parameters	7931/37/497
Goodness-of-fit on F^2	1.031
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0428, wR_2 = 0.0842
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0670, wR_2 = 0.0956
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.47/-0.66
Flack parameter	-0.02(2)

Conclusiones

Utilizando una técnica de la Química Verde Solvent-free, se logró sintetizar una nueva imina quiral halogenada con excelente rendimiento. evitando el uso de la química tradicional en donde generalmente se usan disolventes que son difíciles de eliminar, así como el uso de

catalizadores (Reeves et al., 2015). Al obtener altos rendimientos se está evitando la generación de residuos no deseados, así como maximizando la economía atómica. A partir de la imina sintetizada se obtuvo un monocristal con la sal de Paladio, para posteriormente estudiar su comportamiento en estudios catalíticos y farmacológicos. Se han realizado estudios con iminas sintetizadas en nuestro grupo de trabajo obteniendo buenos resultados. (Gutiérrez et al., 2015). Los productos se caracterizaron utilizando técnicas espectroscópicas: infrarrojo, resonancia magnética nuclear ^{1}H y ^{13}C y las estructuras de productos fueron confirmados mediante difracción de rayos X.

Referencias

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

Tanaka K., Toda F. (2000). Solvent-free Organic Synthesis). *Chem. Rev*. 100: 1025–1074.

Thirunarayanan G., Sekar K. (2013). Solvent-free synthesis and spectral linearity of some (E)-2-(substituted benzylideneamino)-N-(3-chloro-4-fluorophenyl)-hexahydro-2H-cyclopenta[b]thiophene-3-carboxamides. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy.* 13: 160-174.

Vanco J., Marek J., Travnicek Z., Racanska E., Muselik J., Svajlenova O. (2008). Synthesis, Structural Characterization, Antiradical and Antidiabetic Activities of Copper(II) and Zinc(II) Schiff Base Complexes Derived from Salicylaldehyde and Beta-Alanine. *J. Inorg. Biochem*., 102: 595-605.

Reeves J., Visco M., Marsini M., Grinberg, N., Busacca C., Mattson A., Senanayake C. (2015). A General Method for Imine Formation Using $B(OCH_2CF_3)_3$. *Org. Lett.*, 17: 2442-2445.

Gutiérrez D., Bernès S., Hernández G., Portillo O., Moreno G., Sharma M., Sharma P., Gutiérrez R. (2015). New chiral α-ketoimine-Pd(II) complexes and their anticancer

Activity.*Journal of Coordination Chemistry*. 21: 3805–3813.

Síntesis verde de una nueva base de Schiff quiral y su complejo con Pd(II)

Hernández Téllez María Guadalupe*, Moreno Morales Gloria Elizabeth, Gutiérrez Argüelles Daniela, Moreno Ceballos Andrea, Portillo Moreno Óscar, Gutiérrez Pérez René.

Lab. Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: guadalupe.hernandez@correo.buap.mx

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Quimica Verde, complejos, paladio

Keywords:
Green Chemistry, complexes, palladium.

RESUMEN

En esta investigación se sintetizó un nuevo complejo con Pd(II) a partir de una base de Schiff la cual se obtuvo con 2- tiofencarboxaldehido y la amina primaria quiral aromática halogenada (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil) etilamina, el método empleado para la síntesis fue Solvent-Free libre de disolvente lo que permitió realizar reacciones más limpias rápidas y con excelentes rendimientos. Se comprobó la composición de los productos por métodos espectroscópicos: resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C, espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier, espectrometría de masas y polarimetría. Las estructuras de los compuestos obtenidos fueron confirmadas mediante difracción de rayos X.

ABSTRACT

The synthesis of a new Pd (II) complex derived from the Schiff base obtained from the 2-thiophenecarboxaldehyde and the primary halogenated aromatic amine (R)-(+)-1-(4-fluorophenyl)ethylamine was carried out in absence of solvent, which it is a technique widely used in Green Chemistry. The solvent-free method presents many advantages such as shorter reaction, minimum waste and generally higher yields, operational simplicity as well as the reduction of contaminant agents. Nowadays, one of the biggest challenges for chemists is the development of less pollutant no conventional synthetic methods to design cleaner chemically transformations. The great interest of Pd (II) complexes arises from their structural diversity and their extensive applications as catalysts in organic synthesis and antitumoral drugs. The structural elucidation of the products was performed by spectroscopic methods and the structures were confirmed by X-ray diffraction.

Introducción

Uno de los principios de la Química Verde propone el uso de disolventes benignos, que no sean inflamables, tóxicos y no produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles derivados de su uso como medio de reacción en la industria química y farmacéutica, con el fin de minimizar la producción de contaminantes y subproductos. Para darle una solución se plantea el desarrollo de una técnica de síntesis de compuestos conocida como "Solvent Free". Esta técnica reduce drásticamente la producción de desechos efluentes y la contaminación atmosférica; además posee otras ventajas como una mayor reactividad, una concentración máxima de reactivos, también se simplifican, o eventualmente se evitan, procesos de lavado y extracción. (Anastas y Warner 2000)

Las reacciones en medio seco en muchos casos ocurren más selectiva y eficientemente que las reacciones en solución, ya que en éstas, las moléculas en un cristal, están arregladas de forma compacta y regular. Además, las reacciones en medio seco tienen muchas ventajas: reducida contaminación, bajo costo, simplicidad en procesos y manejo. (Tanaka, 2006)

Los avances en la síntesis en donde se utiliza la técnica Solvent-free, en particular reacciones entre sales metálicas y ligantes orgánicos para obtener complejos de coordinación han resultado ser muy eficientes. (Lazuen et al., 2007)

El gran interés de los complejos de Pd(II) principalmente se debe a su diversidad estructural y a las aplicaciones como catalizadores en la síntesis orgánica y fármacos antitumorales. (Gutiérrez et al., 2015)

El empleo de complejos derivados de platino como fármacos, adquirió gran importancia desde que Rosenberg reportó la síntesis y actividad biológica del compuesto *cis*-diclorodiaminoplatino. Estos compuestos han sido casi universalmente empleados en varios tipos de cáncer pero, desafortunadamente, inducen efectos colaterales dañinos. Por otro lado, muchos pacientes no toleran el tratamiento con fármacos inorgánicos al nivel de las dosis requeridas para ser efectivos. De esta forma, desde la detección de la actividad antitumoral del Cisplatino, un amplio número de compuestos análogos con la fórmula general ML2X2 han sido sintetizados, (en donde M corresponde a Pt ó Pd, L corresponde a un ligante orgánico y X corresponde a un halógeno) y se ha observado que esta actividad varía con el metal y los ligantes empleados. Debido a la gran importancia que estos complejos representan en el área de la medicina, uno de nuestros principales objetivos se ha enfocado a la síntesis de complejos de paladio empleando ligantes quirales del tipo imina. (Rosenberg, 1965)

Metodología

Se reporta la síntesis de una nueva imina quiral, la reacción se llevó a cabo haciendo reaccionar 2-tiofencarboxaldehido (204.8 mg. 1,35 mmoles) y la amina primaria quiral halogenada (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil)etilamina (151.8 mg. 1.35 mmoles) en cantidades 1: 1 molares utilizando una técnica de la Química Verde: Solvent-free "reacciones en medio seco" un medio libre de disolvente, y a partir de este con $PdCl_2$, se obtuvo el complejo (Figura 1).

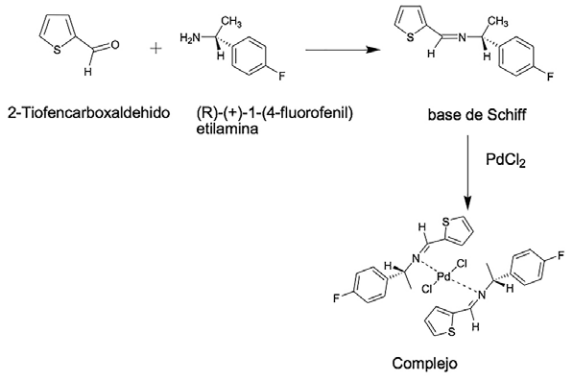


Figura 1. Reacción de la síntesis de la imina y del complejo.

La rotación óptica se midió en un polarímetro Perkin-Elmer 241. Los espectros de IR fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectometer Universal ATR. Los espectros de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se efectuaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102[a] operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z). Los estudios de difracción de Rayos X se realizarón mediante el aparato Agilent Xcalibur Atlas Gemini diffractometer.

Resultados y discusión

La base de Schiff que se obtuvo es un sólido blanco con un punto de fusión 69-70° y un rendimiento de 98% un excelente rendimiento de la base de Schiff, con un = -153.7 (c=1 $CHCl_3$).

Para la base de Schiff los resultados espectroscópicos son los siguientes:

FT-IR ν_{max} (KBr): 1631 (C=N). 1H NMR (500 MHz, CDCl3/ TMS): δ=8.42 (s,1H; HC=N), 7.395 (d, 1H; Ar-H), 7.37-7.33 (m, 2H; Ar-H), 7.30-7.29 (m, 1H; Ar-H), 7.07-7.05 (m, 1H; Ar-H), 7.04-6.99 (m, 2H; Ar-H), 4.495 (q, 1H; CHCH3), 1.55 (d, 3H; CH3); 13C NMR (500 MHz, CDCl3/ TMS): δ=152.87 (HC=N), 161.8 (d, JF-C=242.5 Hz),142.59, 140.71 (d, JF-C=3.75 Hz), 130.57, 128.99, 128.15 (d, JF-C=7.5 Hz), 127.37, 115.18 (d, JF-C=21.25 Hz) (C-Ar), 68.51 (CHCH3), 24.88 (CHCH3) ppm.

MS-EI: *m/z*= 233 confirma la fórmula molecular propuesta $C_{13}H_{12}FNS$.

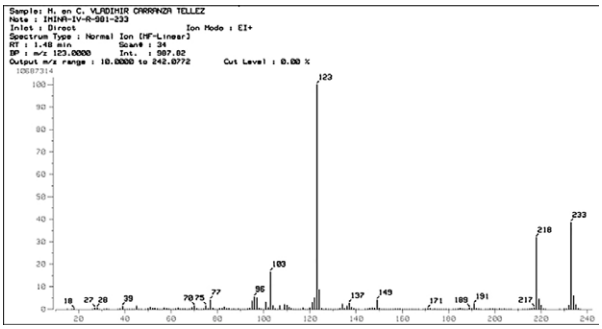


Figura 2.- Espectro de masas de la imina.

La estructura de esta nueva imina (Figura 3) se confirmó por difracción de rayos X del mono cristal (Figura 4)

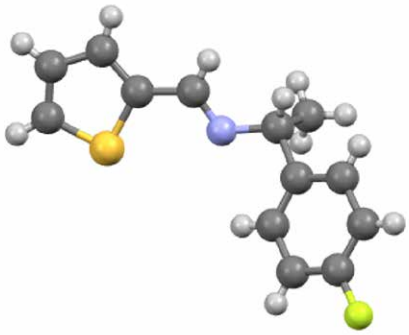


Figura 3. Estructura de la imina.

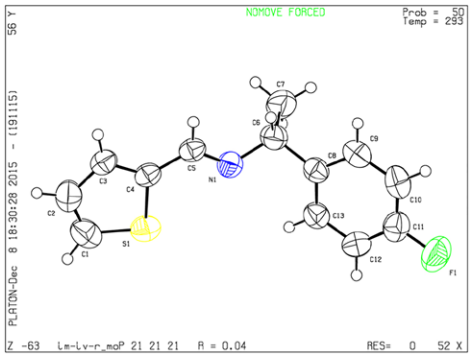


Figura 4. Estructura de rayos X de la base de Shiff.

La base de Shiff presento una estructura ortorrómbica con una formula molecular condensada $C_{13}H_{12}FNS$ y un peso molecular de 643.89. (Tabla 2)

Tabla 1. Datos de la estructura de rayos X del cristal de la imina

Identification code	IMINA Fluorada
Empirical formula	C13H12FNS
Formula weight	233.30
Temperature/K	293(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	P212121
a/Å	5.6681(3)
b/Å	7.5887(4)
c/Å	28.0163(15)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å^3	1205.08(11)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1,286
μ/mm^1	0.252
F(000)	488.0
Crystal size/mm^3	0.72 × 0.447 × 0.379
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	6.106 to 52.736
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -35 ≤ l ≤ 35
Reflections collected	22526
Independent reflections	2451 [Rint = 0.0613, Rsigma = 0.0328]
Data/restraints/ parameters	2451/0/147
Goodness-of-fit on F^2	1.093
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0791
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0656, wR2 = 0.0883
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.13/-0.17
Flack parameter	-0.04(4)

Para el complejo Pd(II) los resultados de RMN son los siguientes:

^{1}H NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ=7.71 (s,1H; HC=N), 7.825 (d, 1H; Ar-H), 7.67-7.64 (m, 2H; Ar-H), 7.45-7.44 (m, 1H; Ar-H), 7.17-7.16 (m, 1H; Ar-H),

7.12-7.07 (m, 2H; Ar-H), 6.185 (q, 1H; CHCH3), 2.085 (d, 3H; CH3); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ=162.09 (HC=N), 162.62 (d, JF-C=246.25 Hz),138.91, 136.59, 135.20 (d, JF-C=3.75 Hz), 134.62, 130.5 (d, JF-C=7.5 Hz), 127.34, 115.77 (d, JF-C=25 Hz) (C-Ar), 68.56 (CHCH3), 20.02 (CHCH3) ppm.

En los resultados de RMN podemos observar que en el complejo las señales se desplazan debido a la presencia del Pd, como lo podemos observar en la estructura (Figura 5)

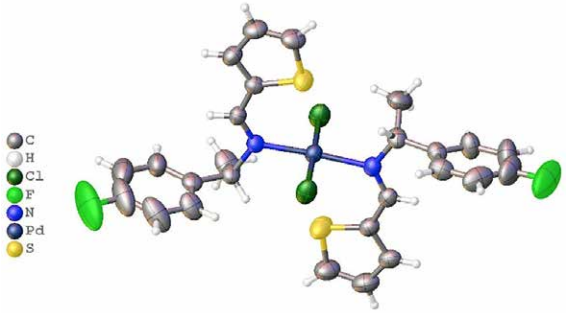


Figura 5. Estructura del complejo de Paladio.

Se observa que el Pd se coordinó con los pares de electrones del nitrógeno y además fueron dos moléculas del ligando las que se coordinaron con el paladio (Figura 6).

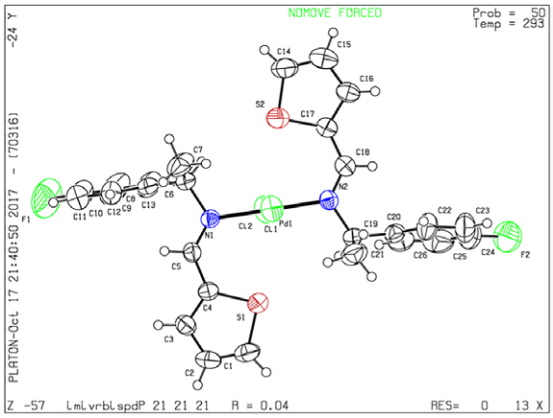


Figura 6. Estructura de rayos X del complejo con Paladio.

La estructura del complejo se confirmó por difracción de rayos X del mono cristal el cual presento una estructura ortorrómbica con una formula molecular condensada $C_{26}H_{24}Cl_2F_2N_2PdS_2$ y un peso molecular de 643.89. (Tabla 2).

Tabla 2. Datos de la estructura de rayos X del cristal del complejo de Paladio.

Identification code	Imina Fluorada + PdCl2
Empirical formula	$C_{26}H_{24}Cl_2F_2N_2PdS_2$
Formula weight	643.89
Temperature/K	293(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a/Å	9.2411(6)
b/Å	11.3957(8)
c/Å	26.0259(19)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å^3	2740.8(3)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	1.560
μ/mm^1	1.056
F(000)	1296.0
Crystal size/mm^3	0.297 × 0.246 × 0.077
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	5.888 to 54.192
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	17444
Independent reflections	5883 [R_{int} = 0.0433, R_{sigma} = 0.0531]
Data/restraints/ parameters	5883/0/318
Goodness-of-fit on F^2	1.036
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0382, wR_2 = 0.0660
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0570, wR_2 = 0.0739
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.46/-0.35
Flack parameter	-0.040(19)

Conclusiones

Se corroboró que efectivamente el método de la Química Verde Solvent-free, resulta ser muy eficiente para la síntesis de las bases de Schiff, debido a que se disminuye en gran medida la contaminación y el consumo de energía. Se obtuvo el complejo de Pd(II) el cual se coordino con el par de electrones del Nitrogeno como se esperaba.. La estructura de los compuestos se estableció por análisis espectroscópicos y además la estructura cristalina de la Base de Schiff y el complejo de paladio se confirmó plenamente por estudios de difracción de rayos X.

Referencias

Anastas, P. T., Warner, J. C. (2000). Green Chemistry: Theory and Practice. Ed. Oxford University Press, p. 30-36.

Gutiérrez D. et al. (2015) New chiral a-ketoimine-Pd(II) complexes and their anticancer activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 21: 3805-3813.

Lazuen G.A. et al. (2007). Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chem. Soc. Rev*., 36: 846-855.

Rosenberg B. (1965) *Nature*, 205: 698.

Tanaka K. (2006) Solvent-free Organic Synthesis. Ed. Wiley-VCH, p-270-273.

Síntesis verde de nueva imina quiral con *p*-tolualdehído y su complejo de Paladio (II)

Moreno Morales Gloria Elizabeth*, Hernández Téllez María Guadalupe, Gutiérrez Argüelles Daniela, Portillo Moreno Óscar, Gutiérrez Pérez René.

Laboratorio de Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

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

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Imina, Química Verde, complejos

Keywords:
Imine, Green Chemistry, complexes.

RESUMEN

En esta investigación se efectuó la síntesis de una nueva imina quiral y su complejo de paladio (II). La reacción se llevó a cabo utilizando *p*-tolualdehído y la (*S*)-(-)-1-feniletilamina, en ausencia de disolventes que es uno de los principios propuestos por la Química Verde llamado "Solvent-Free", para reducir la cantidad de compuestos tóxicos que se generan en las reacciones tradicionales.
Las iminas tienen una gran aplicación en la química al tener un par de electrones de valencia sin compartir, también son conocidas como bases de Schiff y tienen la facilidad de coordinar con metales en este caso el Paladio. Se han generado compuestos con actividad biológica. Los productos fueron caracterizados mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C, espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier, espectrometría de masas y polarimetría. En ambos compuestos se confirmaron las estructuras mediante difracción de rayos X.

ABSTRACT

The synthesis of a new chiral imine and its Pd (II) complex was performed. The reaction between *p*-tolualdehyde and (*S*)-(-)-1-phenylethylamine was carried out in absence of solvents. This method is known as "Solvent-Free" reactions and it is widely used in Green Chemistry because it allows to reduce the amount of toxic compounds generated by other traditional reactions.
The imines have a great application in chemistry by having a pair of valence electrons without sharing. They are also known as Schiff bases and have the facility to coordinate with metals. In this case, we employed Pd to generate compounds with biological activity. The products were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy of ^{1}H and ^{13}C, Fourier transform infrared spectroscopy. mass spectrometry, polarimetry. The structures of both compounds were obtained by X-ray diffraction.

Introducción

La Química juega un papel fundamental en la investigación de nuevos compuestos útiles a la sociedad y debe contar con las condiciones necesarias para lograr un desarrollo sustentable, lograr nuevos enfoques para resolver problemas ocasionados al ambiente y evitar causar un deterioro mayor. En un futuro estos temas serán una condición para las futuras generaciones, dentro de sectores como el industrial, gubernamental y social, tomando cada vez más conciencia. El simple hecho de considerar el impacto que implica una nueva sustancia que se obtiene por medio de la Química Verde, ya sea a nivel ambiental o humano supone una diferencia clave con respecto a la química convencional. (Anastas y Warner, 1998).

Una de las áreas más activas en la Química Verde ha sido la de obtener compuestos utilizando disolventes benignos, ya que estos se requieren en gran cantidad en la industria química, los que propone la química tradicional resultan volátiles, peligrosos, contaminantes, inflamables, tóxicos o carcinogénicos. (Anastas y Kirchhoffs, 2002).

Para darle una solución se plantea el desarrollo de una técnica de síntesis de compuestos conocida como "Solvent-Free". Esta técnica reduce drásticamente la producción de desechos efluentes y la contaminación atmosférica; además de que esta metodología también posee otras ventajas como una mayor reactividad, una concentración máxima de reactivos y una mayor productividad por la menor cantidad de material en el mismo volumen del reactor. También se simplifican, o eventualmente se evitan, procesos de lavado y extracción. (Tanaka y Toda, 2000).

Las iminas también conocidas como bases de Schiff son compuestos biológicamente activos y pueden presentar propiedades bactericidas, fungicidas, herbicidas, analgésicas, antiinflamatorias, anticancerígenas y anti tuberculosis. Sus aplicaciones abarcan desde la química supramolecular, catálisis en procesos de encapsulación hasta la formación de compuestos con propiedades inusuales. (Vanco et al., 2008).

El complejo de Paladio fue sintetizado a partir de la imina, también conocida como Base de Shifft, cuyo nitrógeno contiene un par de electrones capaz de coordinar con el mental, obteniéndose cristales estables, los cuales se utilizan en la preparación de farmacéuticos, y otras especies químicas biológicamente importantes. (Owen et al,.2009).

Metodología

Se sintetizó una nueva imina quiral, a partir del *p*-tolualdehído y la (*S*)-(-)-1-feniletilamina, en una relación molar de 1:1, en ausencia de disolvente utilizando la técnica en medio seco, se observa en la figura la reacción de condensación efectuada, en donde el grupo amino reacciona con el grupo carbonilo para formar el doble enlace entre carbono y nitrógeno. (Figura 1).

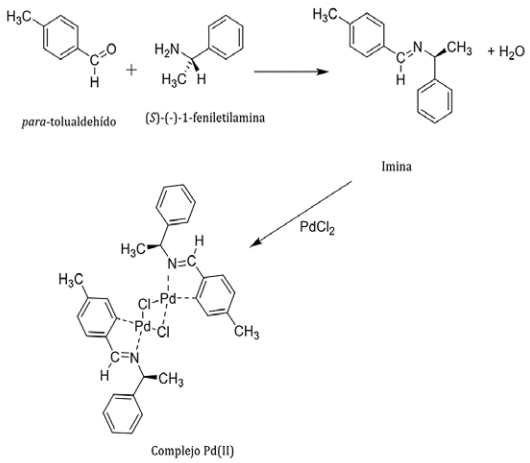


Figura 1.- Síntesis de la imina y su complejo de Paladio(II).

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectrometer Universal ATR. Los espectros de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se efectuaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102^{a} operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z). La rotación óptica se midió en un polarímetro Perkin-Elmer 241. Los puntos de fusión se determinaron en el aparato Electrothermal MEL-TEMP 3.0. Los estudios de rayos X se realizaron en el aparato Agilent Xcalibur Atlas Gemini diffractometer.

Resultados y discusión

La reacción del *p*-tolualdehído y la (*S*)-(-)-1-feniletilamina, en proporciones equimolares condujo a la formación de la correspondiente imina, conocida también como base de Schiff, resultando un sólido blanco la cual reaccionó con la sal de Paladio, resultando cristales interesantes en donde el metal está coordinado con el nitrógeno y un

carbono aromático. Estas estructuras serán utilizadas en posteriores investigaciones y fueron caracterizadas mediante espectroscopias y, confirmando las estructuras mediante estudios de difracción de rayos X (Tabla 1 y 2).

Síntesis de la imina

La síntesis de la imina se llevó a cabo haciendo reaccionar *p*-tolualdehído (188.0 mg, 1.571 mmoles) y (*S*)-(-)-1-feniletilamina (190.4 mg, 1.571 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco con punto de fusión de 92-94°C, con un rendimiento del 92 %, un = + 99.7 (c = 1, $CHCl_3$).

FT-IR υ_{max}: 1634 cm^{-1} (*C*=N), ^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.585 (d. 3H; C*H*$_3$), 2.37 (s. 3H; OC*H*$_3$), 4.52 (c, 1H, C*H*CH$_3$), 7.24-7.19 (m, 3H; *H*-Ar;), 7.35-7.32 (m, 2H; *H*-Ar;), 7.43-7.42 (m, 2H; *H*-Ar;) 7.68-7.66 (m, 2H; *H*-Ar;) 8.33 (s, 1H; *H*C=N).

^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 21.54 (*C*H$_3$), 24.86 (O*C*H3), 69.70 (*C*HCH$_3$), 126.66, 126.80, 128.26, 128.42, 129.28, 133.81, 140.85, 145.33 (*C*-Ar), 159.47 (H*C*=N).

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 253 $M^{\bullet+}$ y confirma la fórmula molecular propuesta: $C_{21}H_{18}FN$. La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 2 y 3).

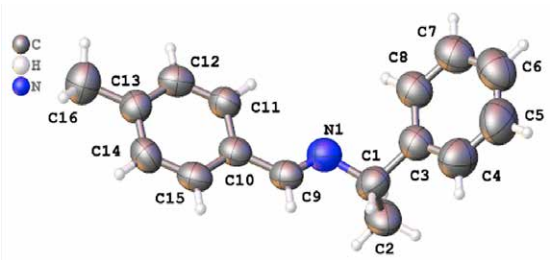


Figura 2. Estructura numerada de rayos X de la imina numerada.

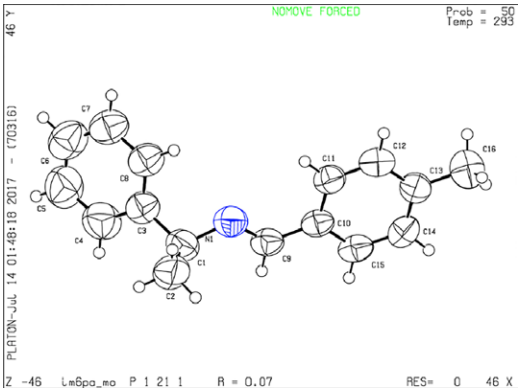


Figura 3.- Estructura de rayos X de la imina.

Tabla 1. Datos de la estructura de rayos X del cristal de la imina.

Identification code	Im6PA_Mo
Empirical formula	$C_{16}H_{17}N$
Formula weight	223.30
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a/Å	6.2356(10)
b/Å	7.6323(10)
c/Å	14.205(3)
α/°	90
β/°	90.723(16)
γ/°	90
Volume/Å^3	676.0(2)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.097
μ/mm^1	0.063
F(000)	240.0
Crystal size/mm^3	0.805 × 0.237 × 0.117
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	6.06 to 50.686
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	4003
Independent reflections	2123 [R_{int} = 0.0421, R_{sigma} = 0.0732]
Data/restraints/ parameters	2123/1/156
Goodness-of-fit on F^2	0.982
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0729, wR_2 = 0.1697
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.1323, wR_2 = 0.2244
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.12/-0.19
Flack parameter	-5.3(10)

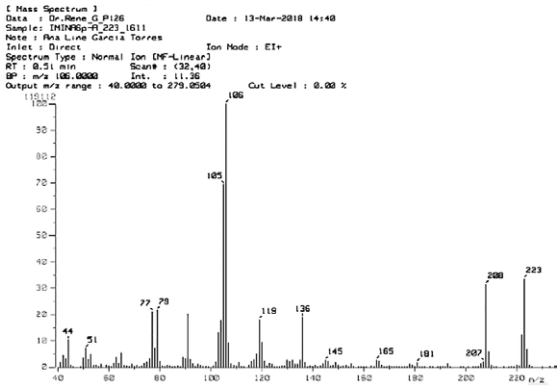


Figura 4.- Espectro de masas de la imina.

Síntesis del complejo de Paladio

La síntesis del complejo de Paladio se llevó con una relación molar 1:2 con la sal $PdCl_2$ (63.0 mg, 0.166 mmoles) y el doble de equivalentes de la imina obtenida (101.0 mg, 0.30 mmoles), utilizando una técnica de la Química Verde conocida como "Solvent-Free". (Figura 5).

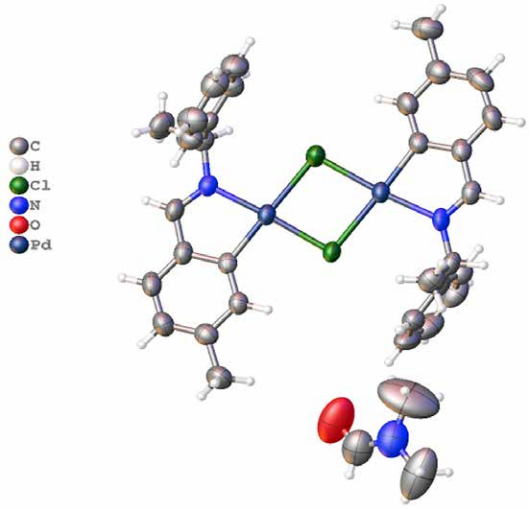


Figura 5. Estructura de rayos X del complejo de Paladio (II).

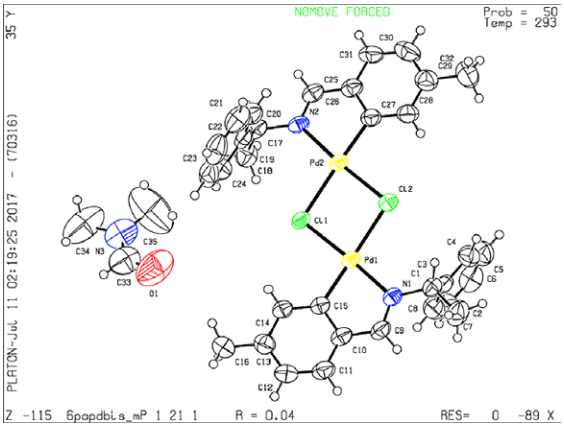


Figura 6. Estructura de rayos X del complejo de Paladio (II).

Tabla 2. Datos de la estructura de rayos X del cristal del complejo de Paladio (II).

Identification code	6pAPdBis_Mo
Empirical formula	$C_{35}H_{39}Cl_2N_3OPd_2$
Formula weight	801.39
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a/Å	10.8825(5)
b/Å	11.9153(6)
c/Å	13.1762(8)
α/°	90
β/°	99.308(5)
γ/°	90
Volume/Å^3	1686.04(16)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.579
μ/mm^1	1.257
F(000)	808.0
Crystal size/mm^3	0.5105 × 0.3519 × 0.233
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	6.266 to 59.138
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	25764
Independent reflections	9315 [R_{int} = 0.0454, R_{sigma} = 0.0627]
Data/restraints/ parameters	9315/1/394
Goodness-of-fit on F^2	1.036
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0408, wR_2 = 0.0680
Final R indexes [all data]	R_1 = 0.0736, wR_2 = 0.0817
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.91/-0.44
Flack parameter	-0.02(2)

Conclusiones

Utilizando la Química Verde se ha sintetizado la nueva imina quiral obteniéndose con excelente rendimiento,

mejorando la imagen de la Química tradicional, obteniendo productos amigables con el medio ambiente y la salud humana. A partir de la imina se obtuvo un monocristal con cloruro de Paladio, resultando una estructura muy interesante al revisar la coordinación con el átomo de nitrógeno y carbono, para posteriormente estudiar su comportamiento en estudios catalíticos y farmacológicos.

Los productos se caracterizaron utilizando técnicas espectroscópicas: IR, Resonancia Magnética Nuclear ^{1}H y ^{13}C y las estructuras de las iminas sintetizadas fueron confirmadas mediante difracción de rayos X.

Referencias

Anastas P.,Warner J. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford Univertsity Press, p.30.

Anastas P., Kirchhoff M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, 9:686–694.

Tanaka K., Toda F. (2000). Solvent-free Organic Synthesis). *Chem. Rev*. 100: 1025–1074.

Vanco J. et al. (2008). Synthesis, Structural Characterization, Antiradical and Antidiabetic Activities of Copper(II) and Zinc(II) Schiff Base Complexes Derived from Salicylaldehyde and Beta-Alanine. *J. Inorg. Biochem*., 102: 595-65.

Owen G., White A., Vilar R. (2009). Palladium Iminoacyl Imine Complexes: Strategies toward Imine Insertion. *Organometallics.* 28: 5783-5793.

Síntesis verde de nanopartículas de plata mediante el uso de la hierbabuena (*Allium sativum*) como agente reductor

Meléndez Balbuena Lidia*, Sánchez Muñoz Esteban, Ramírez Monroy Armado, Cabrera Vivas Blanca Martha, Arroyo Carranza Sandra Luz Maribel

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas. Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Nanopartículas de plata; Agente reductor; Síntesis Verde

Keywords:
Silver nanoparticles; Reducing agent; Green Synthesi

RESUMEN

En este trabajo se presenta la evaluación de nanopartículas de plata obtenidas a partir de extracto de hierbabuena (*Mentha piperita*). Se prepararon 5 soluciones, se observó el cambio de color de las soluciones y se realizaron mediciones por Espectrofotometría UV-visible y Microscopía de Fuerza Atómica para confirmar las características de las nanopartículas. Se presentaron picos entre 400 y 470 nm indicando presencia de nanopartículas de plata. Se evidenció una monodispersidad relativamente alta con partículas alrededor de 100 nm. Se corrobora la obtención de nanopartículas mediante este método verde. A futuro es necesario optimizar los parámetros de síntesis para obtener Nanopartículas monodispersas y de menor tamaño.

ABSTRACT

In this work the evaluation of silver nanoparticles obtained from mint extract (*Mentha piperita*) is presented. Five solutions were prepared, the color change of the solutions was observed and measurements were made by UV-visible spectrophotometry and Atomic Force Microscopy to confirm the characteristics of the nanoparticles. Peaks between 400 and 470 nm were present indicating the presence of silver nanoparticles. A relatively high monodispersity with particles around 100 nm was evidenced. The obtaining of nanoparticles by this green method is corroborated. In the future it is necessary to optimize the synthesis parameters to obtain monodisperse and smaller sized nanoparticles.

Introducción

En los últimos años las nanoestructuras de plata han atraído la atención de muchos investigadores, esto es debido a sus propiedades que dan origen a diferentes aplicaciones biotecnológicas y biomédicas tales como aditivos en la industria textil, embalaje de alimentos, inmovilización de proteínas, y desarrollo de materiales optoelectrónicos, etc., mostrando así un auge investigativo en cuanto a su síntesis e inserción en diferentes tipos de materiales. (Han, 2012). Se consideran de gran interés debido a sus propiedades antibacteriales, lo que hace que éste sea un material muy atractivo para crear nanopartículas enfocadas al tratamiento de varias enfermedades causadas por virus o bacterias. (Ravindran, et al., 2013).

Las nanopartículas se pueden sintetizar utilizando compuestos químicos puros, pero este método tiene muchas limitaciones, como ser costoso y peligroso para la salud. Recientemente se ha descubierto un método alternativo para la síntesis verde de nanopartículas que utilizan una fuente biológica. (Zanella, 2012). Debido al impacto que tiene la síntesis de estos materiales en el medio ambiente, en la actualidad se están buscando nuevas alternativas para la producción de nanopartículas que sean más amigables con la naturaleza, y que produzcan una menor cantidad de desechos tóxico. La síntesis de nanopartículas metálicas usando productos naturales ha demostrado producir similares resultados como los producidos por métodos químicos o físicos. La utilización de extractos de plantas para la biosíntesis de nanopartículas metálicas ha ganado considerable importancia debido a la mejora de las propiedades químicas, físicas y biológicas de las partículas sintetizadas por este método. (Philip, 2010; Monge, 2009). En los últimos años se ha incrementado el interés en la búsqueda de antioxidantes naturales, generalmente constituidos por mezclas de compuestos con elevada diversidad molecular y funcionalidad biológica, extractos vegetales contienen antioxidantes, entre los cuales los más importantes son los *compuestos polifenólicos* (Makarov, et al., 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, 2012).

En este trabajo se propone, sintetizar nanopartículas de plata a partir de extracto Hierbabuena, cuya elección viene motivada por su alta disponibilidad y su bajo costo, no sólo evita utilizar agentes reductores químicos en muchos casos caros y tóxicos, sino que también resulta en un método más económico y ecológico.

Hierbabuena (*Menta piperita*)

Mentha spicata conocida popularmente como hierbabuena o yerbabuena, es una especie del género *Mentha*, una hierba aromática muy empleada en gastronomía y perfumería por su aroma intenso y fresco.

La hierbabuena es una planta herbácea, perenne de porte robusto, muy aromática con caracteres de especies conocidas como mentas; deriva de la hibridación de la menta negra, que tiene un tono violáceo, y la menta blanca, de un color verde más uniforme.

La hierbabuena ofrece un fuerte aroma que la distingue de otro tipo de mentas. La hoja ha sido ampliamente estudiada y contiene, entre otros componentes, aceite esencial: mentol, mentona, cineol; flavonoides: diosmina, eriocitrina, hesperidina, narirutina, luteolina, rutinósido, entre otros; que le da su olor tan característico y le confiere además sus propiedades farmacológicas (Guedon y Pasquier, 1994).

Metodología

Materiales para la síntesis de NPs. Se usó nitrato de plata ($AgNO_3$) de la compañía comercial Sigma Aldrich y extracto acuoso de hierbabuena. Para todos los ensayos se usó vidriería lavada con jabón neutro y enjuagada con abundante agua destilada, para luego secarla usando un horno a 180° C.

Preparación del extracto de hierbabuena. Se usaron 100 ml de agua desionizada y 0.5 g de hierbabuena lavada con agua destilada para eliminar la presencia de partículas de polvo o elementos contaminantes de la solución final. La solución fue hervida hasta disminuir su volumen a 70 ml, posteriormente filtro en un sistema al vacío.

Síntesis de nanopartículas. Para la síntesis de las nanopartículas de plata se realizaron 5 soluciones en agua que contenían variaciones en la cantidad de nitrato de plata ($AgNO_3$) 0.001 M, extracto de hierbabuena. En la Tabla 1 se presentan las 5 soluciones preparadas y sus respectivas concentraciones.

Tabla 1. Soluciones en agua de nitrato de plata ($AgNO_3$) y extracto de hierbabuena probada para la síntesis de nanopartículas de plata.

Muestra	**$AgNO_3$ 0.001 M y 30 ml de extracto de Hierbabuena**
1	$AgNO_3$ (2 ml) + extracto (30 ml)
2	$AgNO_3$ (4 ml) + extracto (30 ml)
3	$AgNO_3$ (6 ml) + extracto (30 ml)
4	$AgNO_3$ (8 ml) + extracto (30 ml)
5	$AgNO_3$ (10 ml) + extracto (30 ml)

Para la síntesis de nanopartículas con las diferentes soluciones, la reacción se llevó a cabo en un abaño de hielo adicionando a 30 ml de extracto de hierbabuena el nitrato de plata gota a gota con agitación constante, las soluciones se mantuvieron a esa temperatura y bajo agitación constante por 15 minutos. Estas soluciones se dejaron reposar a temperatura ambiente y se almacenaron en un enfriador para posteriores análisis. La síntesis de nanopartículas con cada una de las soluciones se verificó mediante el análisis de cambio de color de la solución (lo cual se debe al fenómeno de resonancia de plasmones superficiales) (Monge, 2009), mediante mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) ((López y Solares, 2014),) y espectrofotometría UV-visible.

Resultados y discusión

Se obtuvo cambio de color en todas las soluciones en el momento en el cual se adicionó el extracto de hierbabuena como agente reductor de la plata. Se evidenció el cambio del color en todas las disoluciones a un dorado intenso lo cual indicó la posible formación de nanopartículas tal y como se ha evidenciado por otros autores (Ananth, et al., 2011). Este cambio de color se puede observar en la Figura 1, el cambio de color es más intenso para la síntesis con las soluciones 4 y 5.

Figura 1. Cambio de color de las soluciones. Solución antes del proceso de reducción y luego de completarse el proceso de reducción.

Entre las fascinantes propiedades de las nanopartículas metálicas (NPs) destaca la aparición de plasmones de superficie localizados, característicos. Para continuar con el análisis de las soluciones en las cuales se había obtenido evidencia de la síntesis de nanopartículas por el cambio de color, se usó el método de resonancia de plasmón de superficie (SPR). Este consiste en estudiar las propiedades ópticas de los metales nobles por la oscilación de los electrones de conducción causada por su interacción con la radiación electromagnética (Bijanzadeh et al., 2012),cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, del desarrollo de nanocaras cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal. En el caso de nanopartículas de plata el pico del plasmon aparece a una longitud de onda alrededor de los 400 nm y su posición exacta depende del diámetro, de la forma y de la distribución de tamaños de las nanopartículas (Cruz, et al., 2012). Para esto se realizaron mediciones UV-visible y de todas las soluciones, las que mejor resultados presentaron, fueron la número 3, 4 y 5, ya que se observaron picos entre las bandas 400 y 470 nm tal y como ha sido reportado en otros procesos de síntesis de nanopartículas de plata, indicando su presencia como se observa en la Figura 2. La intensidad de este plasmon de superficie aumenta con la dosis de Ag implantada, lo que significa que con una dosis mayor favorecemos la formación de más nanopartículas de plata.

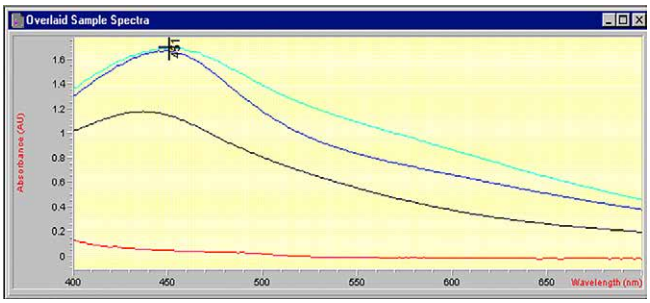


Figura 2. Espectro UV-Visible a 400 y 600 nm de la solución 3, 4 y 5 con las cuales se obtuvieron los mejores resultados de síntesis de nanopartículas.

En la Tabla 2, aparecen las longitudes de onda de los picos de absorbancia de las muestras 3, 4 y 5.

Tabla 2. Picos de absorbancia en UV-vis de las muestras 3, 4 y 5.

Muestras	**Longitud de onda**
3	437 nm
4	450 nm
5	451 nm

La morfología de las NPsAg realizada con AFM (Nanosurf naio), se ilustra en la figura 3. Para el caso de la solución 5 se observan zonas con agregados de nanopartículas de tamaño considerable, aunque también presenta zonas donde hay menor cantidad de agregados. El análisis de polidispersidad mostró por su parte que las partículas obtenidas con dicha solución mostraron alta dispersión. Estos resultados son validados en la literatura (Ananth et al., 2011). De la misma manera, se puede observar en la Figura 3 que las nanopartículas de la solución 5 son monodispersas y que las partículas obtenidas se encuentran en su mayoría alrededor de 100 nm o menos.

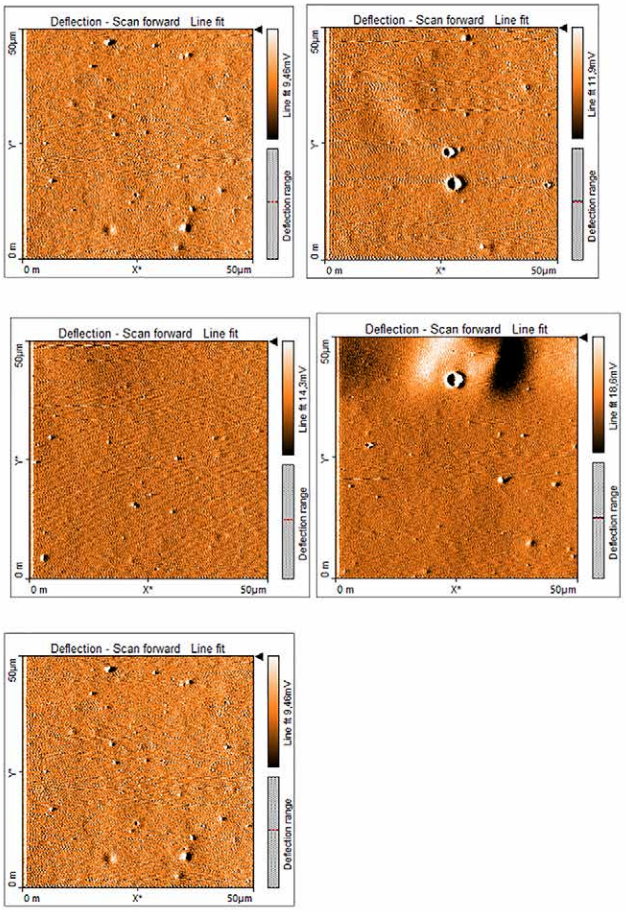


Figura 3. Imágenes AFM de la solución 5.

Los resultados permiten corroborar que en efecto es posible obtener nanopartículas mediante el uso de este método natural y que es necesario controlar o modificar en futuras investigaciones otras variables experimentales (pH, tiempo de reacción y temperatura) para asegurar una mayor monodispersidad y controlar el tamaño de las nanopartículas sintetizadas de esta manera.

Conclusiones

Mediante este método se observa la reducción de los iones de plata en solo 15 minutos mediante el cambio de color de la solución a un dorado/amarillo. La suspensión de nanopartículas de plata (Ag NPs) obtenida fue estable por más de un mes al no mostrar precipitación ni cambio de color.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que es viable sintetizar nanopartículas a partir de este método, reduciendo los costos de manufactura y el impacto negativo al medio ambiente debido a que el agente reductor usado es de carácter natural. Cabe resaltar la necesidad de un estudio posterior donde se evalúen de manera más exhaustiva la capacidad antimicrobial de las nanopartículas obtenidas y los efectos de cada uno de los parámetros de reacción, para así poder conocer el efecto de estos en el tamaño, la morfología de las partículas obtenidas y su efecto antimicrobiano.

Referencias

Ananth, A. N., Daniel, S. C. G. K., Sironmani, T. A., & Umapathi, S. (2011). PVA and BSA stabilized silver nanoparticles-based surface-enhanced plasmon resonance probes for protein detection. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 85, 138-144.

Bijanzadeh, A. R., Vakili, M. R., & Khordad, R. (2012). A study of the surface plasmon absorption band for nanoparticles. International Journal of Physical Sciences, 7, 1943 - 1948.

Cruz D A, Rodríguez M, López J, Herrera V. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*: 3(2), 67-78.

García L.V., Rojo D. M., Sánchez E. (2001). "Plantas con propiedades antioxidantes". *Revista Cubana de Investigación Biomédica* 20(3): 231-235 (2001).

Guedon D.J, Pasquier BP, (1994). Analysis and distribution of flavonoid glycosides androsmarinic acid in 40 Menthaxpiperitaclones.JAgrFoodChem 42(3):679-684.

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.

Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. Anales de Química, 105, 33-41.

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.

Ravindran. A., Chandran. P & Kham. S.S. (2013). Biofunctionalized silver nanopart: Advances and prospects. Colloids and supertaces B: Biointerfasces. 105: 342-352.

Philip, D. (2010). Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosa sinensis. Physica E, 42, 1417–1424.

Zanella R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. www.mundonano.unam.mx | Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012 | Artículos | Mundo Nano |

Reducción de metales con extractos vegetales: una alternativa en la recuperación de metales

Meléndez Balbuena Lidia*, Torres Mentado Dulce María, Castro Lino Alejandra, López Olivares Guadalupe, Soto López Ismael, Padilla Velasco Ana Lilia.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas. Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

Recibido:
11/mayo/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave:
Extracto, reductor, metales

Keywords:
Extract, reducer, metals

RESUMEN

Como resultado de diferentes actividades humanas, muchos metales acaban disueltos en las aguas, cuando sus concentraciones son más elevadas de lo normal y producen efectos nocivos pasan a ser considerados contaminantes. De esta manera, es primordial su eliminación, o al menos, una disminución de su impacto. En este trabajo se reportan los resultados obtenidos de la reducción de metales, cobre, plata y zinc, utilizando los extractos vegetales de la Hoja de rosa, Hierbabuena (*Mentha piperita*) y Ruda (*Ruta graveolens*). Se comprobó el poder reductor de los extractos a través de la formación de nanopartículas de plata y cobre, monitorización mediante el uso de espectros UV-Vis. Se logró recuperar la plata en forma de solido limpio y brillante con buenos rendimientos. Se realizo la identificación cualitativa de la presencia de flavonoides, ácidos fenólicos los cuales son metabolitos secundarios de muchas plantas, y juegan un papel fundamental su la actividad antioxidante.

ABSTRACT

As a result of different human activities, many metals end up dissolved in the waters, when their concentrations are higher than normal and produce harmful effects become pollutants. In this way, it is essential to eliminate them, or at least to reduce their impact. In this work the results obtained from the reduction of metals, copper, silver and zinc are reported, using the vegetal extracts of the Rose Leaf, Hierbabuena (Mentha piperita) and Ruda (Ruta graveolens). The reducing power of the extracts was checked through the formation of silver and copper nanoparticles, monitoring by the use of UV-Vis spectra. It was possible to recover the silver in the form of clean and bright solid with good yields. Qualitative identification was made of the presence of flavonoids, phenolic acids which are secondary metabolites of many plants, and their antioxidant activity plays a fundamental role.

Introducción

Como resultado de diferentes actividades humanas, muchos metales acaban disueltos en las aguas. Cuando sus concentraciones son más elevadas de lo normal y producen efectos nocivos en la flora, fauna y el ambiente cercano, pasan a ser considerados contaminantes. De esta manera, es primordial su eliminación, o al menos, una disminución de su impacto. (Nava y Mendez, 2016). Las técnicas usuales para la limpieza de estas aguas contaminadas son las técnicas químicas, el problema de estas técnicas es, o bien su elevado costo, o bien la dificultad en la recuperación de los metales para fines útiles. Así, la búsqueda de estos nuevos usos que puedan darse a estos metales ha motivado la elaboración de este trabajo. Los científicos han implementado uso de plantas en vez de químicos tóxicos, que son capaces de reducir cationes en una disolución de sal metálica (García, 2001), por lo que en los últimos años se ha incrementado el interés en la búsqueda de antioxidantes naturales, generalmente constituidos por mezclas de compuestos con elevada diversidad molecular y funcionalidad biológica, obtenidas de extractos vegetales, entre los que se encuentran los antioxidantes como los flavonoides, taninos y compuestos fenólicos, los cuales son metabolitos secundarios de muchas plantas, y juegan un papel fundamental su la actividad antioxidante. Extractos vegetales 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. Una evidencia de su poder reductor es la síntesis de nanopartículas metálicas, poder que va a depender de los componentes que contenga la planta (Mittal et al., 2013).

En este trabajo se estudiaron tres extractos acuosos de las platas: *Hoja de Rosa,* Hierbabuena (*Mentha piperita*) y Ruda (*Ruta graveolens*), se identificó con técnicas cualitativas la presencia de en los tres extractos presencia de flavonoides, ácidos fenólicos y tatinos, sustancias con propiedades antioxidantes. Se realizaron estudios cualitativos del poder reductor de los extractos acuosos de los vegetales: para lo que se utilizó sales metálicas de plata, cobre y zinc. Se comprobó su poder reductor a través de la formación de nanopartículas de plata, cobre y zinc monitorización mediante el uso de espectros UV-Vis, identificando su presencia por la aparición de plasmones de superficie localizados, característicos, de nanopartículas metálicas, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie (Cruz, 2012). Así como también se logró recuperar la plata en forma de solido limpia y brillante con buenos rendimientos. La elección de estos extractos viene motivada por su alta disponibilidad y su bajo costo, 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

Para el estudio del poder reductor de los extractos vegetales se utilizó: *Hoja de Rosa,* Hierbabuena (*Mentha piperita*) y Ruda (*Ruta graveolens*), fueron preparados utilizando agua como solvente ya que los solventes polares son los más empleados para el caso de la extracción de los polifenoles de las plantas (Naczk, et al., 2011).

Los metales estudiados a partir de reactivos analíticos fueron el cobre, plata Zn. Las sales de metales que se utilizaron para su reducción fueron: sulfato de cobre (II), nitrato de plata y nitrato de zinc, diaminplata (I) y el complejo de cobre con un agente quelante etilendiamina.

Preparación de los extractos

Las plantas utilizadas fueron previamente lavadas, desecadas y triturada. Los extractos vegetales fueron preparados utilizando 1.0 g de cada una de ellas 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). Los extractos se almacenaron a 4°C. La figura 1, muestra las fotografías de los extractos vegetales utilizados.

Identificación de polifenoles

La identificación de compuestos fenólicos, flavonoides y taninos, se llevó a cabo a través de los ensayos cualitativos: Shinoda para Flavonoides (Una coloración rosada, roja, violeta o naranja indican una prueba positiva), ensayo del $FeCl_3$ para compuestos fenólicos (un color verde, azul o negro la prueba se considera positiva) y el ensayo de la gelatina-sal para taninos (precipitado verde, azul o negro la prueba se considera positiva.

Ensayo para compuestos fenólicos: ensayo del $FeCl_3$

Para la identificación de fenoles se utilizó el ensayo de $FeCl_3$. La figura 1, muestra la fotografía de la identificación de ácidos fenólicos contenidos en los extractos, apreciándose un color verde amarillento característico su presencia (Ignat, 2011).

Figura 1. Resultados de la prueba de ácidos fenólicos (verde-amarillento).

Los fenoles dan prueba positiva en presencia de una solución de cloruro férrico al tomar el color verde.

Ensayo para Flavonoides: ensayo de Shinoda

En la identificación de la presencia de flavonoides se utilizó la prueba "ensayo de Shinoa", prueba que se considera positiva para flavonoides si presenta una coloración rosada, roja, violeta o naranja. Como se puede apreciar en la figura 2, los extractos vegetales utilizados presentan color naranja (Martínez, 2014).

Figura 2. Resultados de la prueba de flavonoides.

Ensayo para taninos: ensayo de la gelatina-sal

Para la identificación cualitativa de los taninos presentes en los extractos se utilizó la prueba de "ensayo de la gelatina-sal", prueba que se considera positiva para taninos si se forma un precipitado. En el caso de los extractos utilizados en este trabajo la prueba fue positiva en todos los dos casos, mostrando el precipitado, prueba de la presencia de taninos. En la figura 3 se aprecia el precipitado formado. (Miranda, 2012).

Figura 3. Resultados de la prueba de taninos (ensayo gelatina-sal).

Reducción de los iones de plata, cobre y zinc

Para la reducción de los metales plata, cobre y zinc, se procedió de la siguiente manera:

Reducción de la plata

a) A 10 ml de nitrato de plata 0.001M se adiciono 30 ml de cada uno de los extractos acuosos preparados anteriormente con la finalidad de obtener la formación de nanopartículas de plata.

b) En una segunda reacción a 1 ml del compuesto de coordinación diaminplata(I) le fue adicionado 1ml de cada uno de los extractos acuosos, y se dejó reaccionar por 10 min.

Reducción del cobre

A 10 ml de sulfato de cobre 0.001M se adiciona 0.2 ml de etilendiamina al 10%, para la formación del compuesto de bis(etilendiamincobre(II), al cual se le adiciona 30 ml de extracto, con agitación constante a temperatura ambiente, se dejó reaccionar por 10 minutos.

Reducción del zinc

A 10 ml de sulfato de zinc 0.001M se adiciono 30 ml de cada uno de los extractos, con agitación continua durante 5 minutos a temperatura ambiente.

En la tabla 1 se resume la cantidad de los reactivos y extractos utilizados.

Resultados y discusión

De las reacciones químicas propuestas con extractos y los iones metálicos de plata, cobre y zinc se obtuvieron en todos los casos, disoluciones coloridas con propiedades coloidales características de nanopartículas metálicas. La figura 4 muestra las coloraciones de cada una de ellas para el caso de del extracto de hierbabuena, que en el caso de la plata tienen un color amarillento, las del cobre un color ámbar y las de zinc violetas.

Figura 4. Disoluciones de nanopartículas obtenidas con el extracto de hierbabuena. a) Cobre, b) Zinc y Plata.

Las soluciones obtenidas, fueron caracterizadas por la técnica espectroscópica UV, con la finalidad de detectar la posible aparición del plasmon poniendo en evidencia la formación de nanopartículas metálicas como resultado de la reducción de los metales originada por la presencia de los extractos que realizan el papel de agentes reductores. En la tabla 1 se resumen las longitudes de onda en la que aparece la banda de absorbancia al hacer reaccionar las sales metálicas con los diferentes extractos estudiados en este trabajo.

Tabla 1. Longitudes de onda observadas en los espectros de UV-vis.

Sales metálicas + Extracto	Longitud de onda (nm)
$AgNO_3$ + Hierbabuena	430
$AgNO_3$ + Hoja de rosa	424
$AgNO_3$ + Ruda	450
Nitrato de Cobre (II) +etilendiamina+ Hierbabuena	378
Nitrato de Cobre (II) +etilendiamina + Hoja de rosa	231
Nitrato de Cobre (II) +etilendiamina + Ruda	335, 354
Acetato de zinc + Hierbabuena	290, 329
Acetato de zinc + Hoja de rosa	-
Acetato de zinc + Ruda	-

Técnica que ha probado ser muy útil para el análisis rápido de las soluciones coloidales de las Nps. Se muestran algunos espectros Uv-vis de la evidencia de la formación de nanopartículas metálicas.

La figura 5. Muestra el espectro UV-Vis realizado con la solución obtenida con el extracto de hierbabuena y los iones plata, se observa una banda entre 400-450 nm, confirmándose la obtención de las nanopartículas de plata, prueba que confirma el poder reductor del extracto de hierbabuena (Monge, 2009).

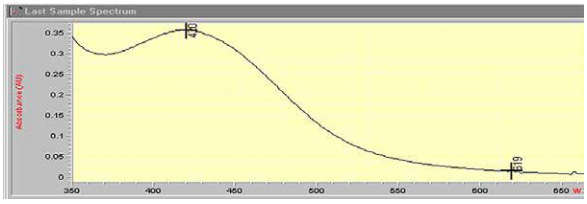


Figura 5. UV-Vis realizado con la solución obtenida con el extracto de hierbabuena y los iones plata.

Y la figura 6, de espectro UV-Vis realizado con la solución obtenida con el extracto de hoja de rosa y la solución acuosa 0.001 M de nitrato de plata, se muestra una banda a 424 nm, confirmándose la obtención de las nanopartículas de plata, prueba que confirma el poder reductor del extracto del extracto de la hoja de rosa (Monge,2009).

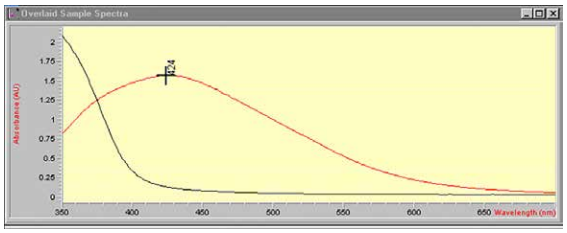


Figura 6. UV-Vis de las nanopartículas de plata obtenidas con el extracto de hoja de rosa.

La figura 7. Muestra el espectro UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de hierbabuena. Se observa una banda a una longitud de onda de 378 nm, banda que se encuentra dentro del rango del tamaño de nanopartículas metálicas.

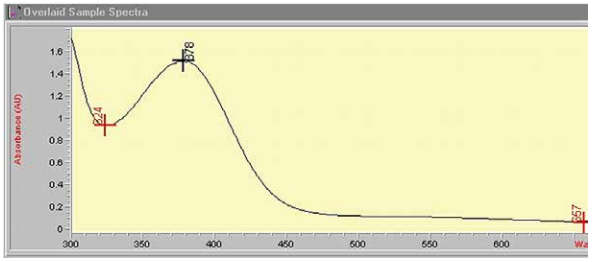


Figura 7. UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de hierbabuena.

Y la figura 8, el espectro UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de Ruda. Se observa dos bandas muy próximas a las longitudes de onda de 325 nm y 354 nm, banda que se encuentra dentro del rango del tamaño de nanopartículas metálicas.

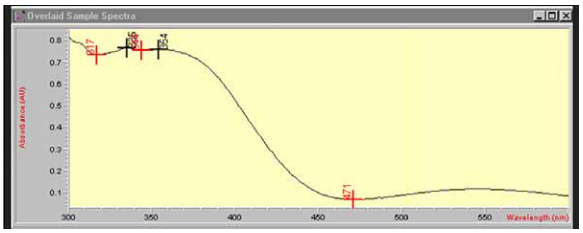


Figura 8. espectro UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de Ruda.

Por último, en la figura 9, aparece el espectro UV-Vis de la disolución de la sal de Zinc con el extracto de hierbabuena. Se observa dos bandas a una longitud de onda de 329 nm y 280 nm, bandas que se encuentra dentro del rango del tamaño de nanopartículas metálicas, poniendo en evidencia la probable reducción de los iones Zn^{++} a Zn^{0} metálico.

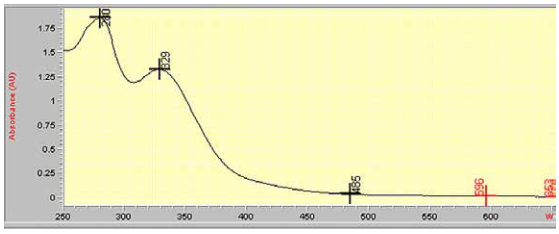


Figura 9. UV-Vis de las nanopartículas de Zn obtenidas con el extracto de hierbabuena.

Los extractos contienen compuestos con alta capacidad antioxidante y bajos potenciales redox, Los bajos potenciales redox de estos antioxidantes hacen termodinámicamente favorable la reducción de algunos metales (Han, 2014).

La reacción de los extractos con el compuesto diaminplata(I)

Al diamminplata(I) preparado, se adicionó los extractos vegetales preparados previamente en solución acuosos. El $[Ag(NH_3)_2]+$ es un oxidante muy débil con un potencial de oxidación (0.376 V), que reacciona con los componentes de los extractos vegetales, tanto en solución acuosa, originando que los iones plata se reduzcan a plata metálica depositándose en el fondo del recipiente. El esquema 1. muestra las reacciones químicas que se llevan a cabo. (Skoog, 2010)

Extracto vegetal (acuoso) + $[Ag(NH_3)_2]^{+}$(ac) Ag(s)

Esquema 1. Ecuación de la reducción de la plata por el extracto.

En ambos casos, con extractos de epazote y el de la hierbabuena en solución acuosa se observa que la plata aparece en la solución en forma de un sólido con apariencia plateada, como resultado de la reducción de la plata de Ag^{1+}a Ag^{0}(s), obteniéndose la plata en forma de hojuelas de plata. La figura 10, muestra la apariencia de la plata obtenida.

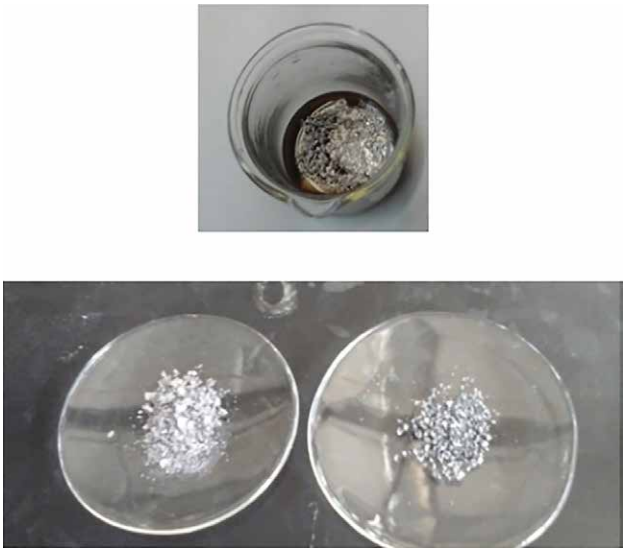


Figura 10. Plata metálica obtenida de la reducción de la plata con los extractos de Ruda y hierbabuena y hoja de rosa.

En el caso del cobre y zinc no hubo evidencias de una precipitación en forma metálica como en el caso de la plata, por lo que se puede deducir que juega un papel importante el potencial de reducción de cada uno de los metales.

Mientras mayor sea el valor positivo de este potencial redox más fácil ocurre la biotransformación, es decir, habrá un mayor porcentaje de recuperación del elemento en su forma metálica.

A valores mayores a 0 Voltios (V) (potencial electroquímico relativo a un electrodo estándar de hidrógeno) incluye la plata (0.799 V) y el cobre (0.337 V). Es decir, mientras mayor sea el valor positivo de este potencial redox más fácil ocurre la biotransformación, y habrá un mayor porcentaje de recuperación del elemento ya sea en forma de nanopartícula o en forma de un sólido metálico que tiende a precipitarse, en el caso de Zinc (-0.76 V), que tienen potencial redox menor a 0 V para la

transformación de su forma iónica común a la forma con valencia cero no parecen ser susceptible (Kuppusamy et al., 2016).

Conclusiones

Las pruebas cualitativas de la presencia de flavonoides, ácidos fenólicos y taninos, en los tres extractos resultaron positivas.

Los espectros de UV-Vis ponen en evidencia el poder reductor de los extractos vegetales de Hierbabuena, Hoja de rosa y Ruda. El plasmon superficial que aparece entre 400 nm y 600 nm, es evidencia de la formación de nanopartículas metálicas debido a la ganancia de electrones.

Se pone de manifiesto que sintetizar nanopartículas metálicas a partir de este método es posible reducir los costos de manufactura y el impacto negativo al medio ambiente debido a que el agente reductor usado es de carácter natural.

De la reacción del diaminplata(I) con los tres extractos se logró reducir a la plata y obtenerla en forma de hojuelas.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que es viable utilizar extractos vegetales para la reducción de metales y de esta forma recuperar metales en forma metálica.

Es importante mencionar que es importante realizar más estudios a las nanopartículas obtenidas, con otras espectroscopias que nos ayuden corroborar la reducción de los metales con los extractos vegetales.

Finalmente consideramos que la reducción de metales con extractos vegetales es una alternativa viable para recuperar metales disminuyendo la contaminación.

Referencias

Cruz D A, Rodríguez M, López J, Herrera V. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*: 3(2), 67-78.

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.

Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. Anales de Química, 105, 33-41.

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.

Miranda, M y Cuellar A. (2012). Farmacognosia y Productos Naturales. Guayaquil, Guayas, Editorial *Félix Varela*, La Habana.

Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. Biotechnology Advances, 31(2), 346–356.

Nava, R. C., Méndez, A. M. (2011) "Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio)," Arch Neurocien Mex, vol. 16, no. 3, pp. 140-147.

Naczk, M., Shahidi, F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *J. Pharm Biomed. Anal*., 41: 1523-1542.

Kuppusamy, P., Yusoff, M. M. and Govindan. (2016) N. 2. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report. Saudi Pharm J. 24(4):473-484.

Skoog A.D., West, M. D., Holler, F. J., Crouch, S. R. Fundamentos de química analítica. 8ª. Ed. CENGAGE. Learling, 2010.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Caracterización espectroscópica de una hidrazona obtenida vía síntesis verde y evaluación cito-tóxica

Ariza Ramírez Jorge Luis, Flores Castillo Zabdi Ahlai, Cabrera Vivas Blanca Martha*, Aguirre Cabrera Carla, Meléndez Balbuena Lidia, Ramírez García Juan Carlos.

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: bmcabreravivas@yahoo.com

Recibido:
25/abril/2018

Aceptado:
09/octubre/2018

Palabras clave
Evaluación anti-cáncer, Síntesis Verde, configuraciones *Z* y *E*.

Keywords
Green Chemistry, hydrazones, *Z* and *E* configurations.

RESUMEN

El presente proyecto trata de la reacción de obtención con alto rendimiento de (*E*)-1,2-difenil-2-(2-fenilhidrazinailiden)etan-1-ona basándose en los fundamentos de la Química Verde, para su posterior caracterización espectroscópica, **espectroscopia de** I.R. (Infrarrojo) RMN ^{1}H, RMN ^{13}C (Resonancia Magnética de Hidrógeno y de Carbono Trece), COSY (Correlated Spectroscopy, HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence). Así mismo, se llevó a cabo la evaluación biológica frente al panel de las principales líneas celulares cancerosas: HTB-38 colon, HTB-177 pulmón, MOLT-4 leucemia, MCF-7 mama, HeLa cervical, MCF-7 mama, y MDA-MB-231 mama y K-562 Eritroleucemia. Se observó que la hidrazona sintetizada podría funcionar para cáncer de mama MCF-7 y MDA-MB-231, ya que a la mínima concentración de 0.01mM tiene un poder de inhibición mejor que el **Metotrexato** (MTX). Comportamiento similar tienen para la leucemia linfoblástica MOLT-4 y Médula ósea K-562, a concentraciones bajas de 0.01mM y 0.1mM tiene una inhibición mayor que MTX. Por último, a la concentración de 0.1mM tiene una inhibición mejor que MTX para la línea celular HTB-38 colon. En resumen se puede decir que la hidrazona (*E*)-1,2-difenil-2-(2-fenilhidrazinailiden)etan-1-ona tiene poder efectivo para ciertas líneas celulares y a ciertas concentraciones, que cabe resaltar son las mínimas.

ABSTRACT

The present research paper proposes the Green synthesis and spectroscopic characterization of (*E*)-1,2-diphenyl-2-(2-phenylhydrazineilidene)ethan-1-one, which was obtained in high yields. Moreover in this research, the biological evaluation against the main anticancer cell lines: HTB-38 colon, HTB-177 lung, MOLT-4 lymphoblastic leukemia, MCF-7 breast, HeLa cervical, MCF-7 breast, y MDA-MB-231 breast and K-562 Erythroleukaemia takes place. It was observed that the synthesized hydrazone can help in the treatment of BREAST cancer MCF-7 and MDA-MB-231 because at a minimal concentration of 0.01mM, the hydrazone has better inhibition than methotrexate (MTX). It also has a similar behavior with lymphoblastic leukemia MOLT-4 y Erythroleukaemia K-562, at low concentrations of 0.01mM y 0.1mM presents a greater inhibition than the standard, MTX. Finally for cell line HTB-38 colon has greater inhibition than MTX. In summary, it can be said that hydrazone (*E*)-1,2-diphenyl-2-(2-phenylhydrazineilidene)ethan-1-one has an effective power for certain cell lines, at specific concentrations, which are minimal.

Introducción

La Química verde se basa en 12 principios, que pretenden realizar el diseño de productos químicos de tal manera que reduzcan los desechos e intenten eliminar las sustancias peligrosas. Desde ese punto de vista la síntesis orgánica nunca va a ser completamente benigna, pero el conocimiento de los problemas ambientales logra auxiliar bastante. En el proceso de síntesis de esta hidrazona, se maximiza la economía atómica (utilización de igualdad de equivalentes químicos del sustrato y del reactivo), además, se utiliza etanol (disolvente verde) tanto para la reacción como para la purificación. Otro aspecto es que se ha llevado a cabo la reacción a temperatura ambiente, el uso del catalizador ácido se añade en cantidades catalíticas.

Hidrazidas e hidrazonas están presentes en muchos compuestos bioactivos que han sido de amplio interés por sus aplicaciones diversas en biología y en clínica. Este interés creado por los investigadores es debido a su actividad, es anti cáncer, anti-VIH, antimicobacterial, antihelmíntico, antidiabético, antimicrobiano. Balasubramanian et al, realizaron un estudio como tentativa para coleccionar las propiedades biológicas de hidrazidas e hidrazonas reportadas en el nuevo milenio. Se observó que la resistencia de la bacteria contra los agentes antimicrobianos fue un problema esparcido especialmente como patógenos nosocomiales. (Balasubramanian et al, 2010)

Las opciones de tratamiento para estas infecciones eran a menudo limitadas, especialmente en pacientes debilitados e inmunocomprometidos. Sridhar et al en 2001, prepararon bases de Schiff e hidrazonas sustituidas de la isatina y determinaron que la concentración mínima inhibitoria (MIC) indicaba que 3-(4-bromofenilimino)-1-[(difenilamino)metil]-5-nitro-1,3-dihidroindol-2-ona **(1)** **y** 3-(4-bromofenilimino)-5-nitro-1,3-dihidroindol-2-ona **(2)** como los compuestos de la serie más activos. (Sridhar et al, 2001)

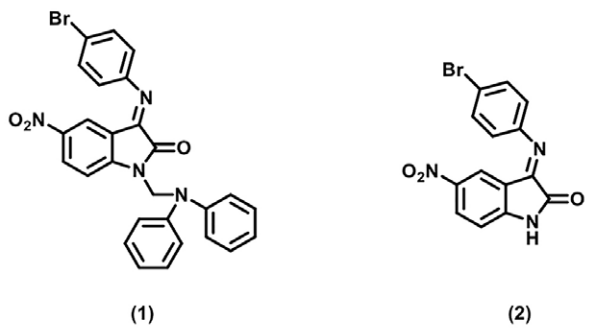


Figura 1. Estructuras químicas de las hidrazidas.

Tuberculosis (TB) es la enfermedad infecciosa más predominante y es la causa de muchas muertes y es causada por un solo agente infeccioso, *Mycobacterium tuberculosis*. Debido a que los pacientes desarrollan infecciones contra las drogas de la primera y segunda generación, muchos investigadores fueron impulsados por encontrar agentes antituberculosos nuevos y efectivos como Kucukguzel et al, sintetizaron varios derivados de diflusinal hidrazidas-hidrazonas principalmente del ácido 2´,4´-difluoro-4-hidroxibifenilbenzilidenehidrazida-3-carboxílico. Todos los compuestos fueron monitoreados por su actividad antimicobacterial contra *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv en medio BACTEC 12B, usando ensayos de caldo de microdilución, Ensayo Microplate Alamar Blue (MABA). Los resultados mostraron que el compuesto (10) exhibió una actividad antimicobacterial apreciable. (Kucukguzel et al, 2003).

Roma et al en 2000, sintetizaron heterociclos por la reacción con hidrazidas y monitorearon su actividad anti-inflamatoria usando carragenano induciendo edema en las patas del ratón. Entre los compuestos que mostraron mayor actividad se encuentra el ácido 5-butilamino-1-propil-2,3,9,9b-tetraazaciclopenta (a)naftalen -4-carboxilico dietilamida. (Roma et al, 2000).

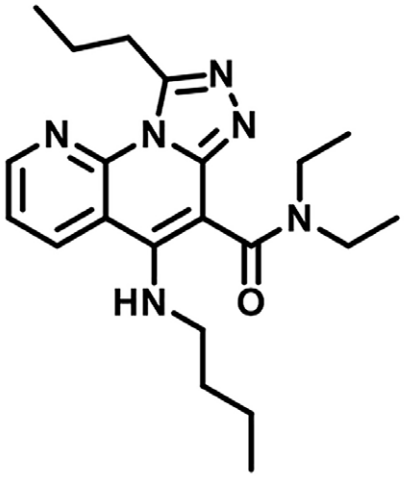


Figura 2. Estructura química de 5-butilamino-1-propil-2,3,9,9b-tetraazaciclopenta(a)naftalen-4-carboxilico dietilamida.

Gürsoy et al en 2007, estudiaron arilidenhidrazidas sosteniendo un imidazo [2,1b] tiazoles y evaluaron su actividad antitumoral en compuestos nuevos en 3 líneas celulares tumorales humanas. El panel consistía de NCI-H460 (pulmón), MCF7 (mama) y SF-268 (CNS Sistema nervioso central).

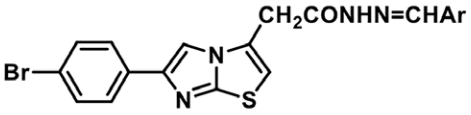


Figura 3. Estructura química de 2-(6-(4- bromofenil) imidazo[2,1-b]tiazol-3-il)-*N*'-(l3-etilen)acetohidrazida.

Todos los compuestos que redujeron el crecimiento de alguna línea celular lo llevaron a cabo en 32% o menos (números negativos indican muerte celular).

Los compuestos 3c tienen actividad alta sobre la línea celular de melanoma (UACC-257), compuesto 3h muestra alta actividad sobre la línea celular de cáncer (IGROV1). Además 3a, 3c y 3h fueron altamente activos sobre las líneas celulares de cáncer del sistema nervioso central (SNB-19). El intercambio del grupo hidroxilo de la posición 4 a la 2 en el anillo de fenilo conduce a 3b a mostrar actividad contra la mayoría de las líneas celulares analizadas. El sustituyente metoxilo induce alta efectividad contra la mayoría de las líneas celulares examinadas. (Gürsoy et al, 2007), como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Estructuras químicas de arilidenhidrazidas **3a-3i**, rendimiento y punto de fusión (Gürsoy et al, 2007).

Compound	Ar	Yield (%)	M.p. (°C)
3a	C_6H_5	91	249–251
3b	$C_6H_4OH(2\text{-})$	95	268–270
3c	$C_6H_4OH(4\text{-})$	91	265–266
3d	$C_6H_4OCH_3(4\text{-})$	92	243–245
3e	$C_6H_4F(4\text{-})$	93	253–255
3f	$C_6H_4Br(4\text{-})$	92	255–256
3g	$C_6H_4N(CH_3)_2(4\text{-})$	57	262–263
3h	$C_6H_3(OCH_3)_2(2,5\text{-})$	95	236–237
3i	$C_6H_3(Cl)_2(2,4\text{-})$	99	245–247

Y. Xia et al en 2008, realizaron la síntesis y el estudio de la relación estructura-actividad y predijeron la lipofilicidad de los compuestos. Ellos encontraron que los compuestos sintetizados con valores de Log P en el rango de 3.12-4.94 tenían más efecto inhibitorio sobre el crecimiento de células A549 que son líneas celulares epiteliales humanas derivado de tejidos de carcinoma de pulmón. (Y. Xia et al, 2008).

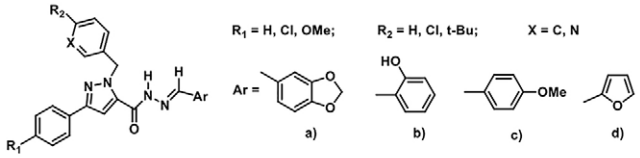


Fig. 4. Compuestos sintetizados por Xia et al, 2008 con mayor efecto inhibitorio sobre el crecimiento de células A549 (epiteliales humanas).

En 2015, el grupo de investigación de Cabrera-Vivas, realizó la síntesis, caracterización espectroscópica, comportamiento electroquímico, estudios teóricos y evaluación de la actividad amebicida de 4-nitrofenil hidrazonas relacionadas estructuralmente. Ellos observaron que el grupo funcional nitro presente en todos los compuestos, mostraban una importancia radical para el potencial redox encontrado y que el enlace de hidrógeno se relaciona directamente con su actividad amebicida. (Cabrera-Vivas et al, 2015).

Metodología

Los reactantes y los disolventes deuterados fueron obtenidos de la Compañía Aldrich y fueron utilizados sin posterior purificación. La reacción fue monitoreada por CCF con placas de aluminio Alugram Sil G/UV254 con un grosor de 0.54 mm. En de RMN ^1H, la inicial (m), significa que hay una señal múltiple.

En la evaluación en líneas celulares cancerosas se hace la comparación con el Metotrexato (MTX) que es el fármaco utilizado para tratar el cáncer.

La metodología se basó en la Química en condiciones verdes (Anastas & Warren 2000), utilizando los reactivos en cantidades equimolares, utilización de disolvente verde (EtOH) y sin necesidad de calentar, método que permite ahorrar tiempo y costos. Además, es habitual que en un laboratorio de Química Orgánica sea muy frecuente el uso de columnas cromatográficas para la separación y purificación de los productos, sin embargo, para el presente proyecto, no fue necesario porque las hidrazonas al ser productos sólidos no requieren de este método específico de separación; reduciendo el uso de grandes cantidades de disolventes, desechos y subproductos dañinos para el medio ambiente.

Una solución etanólica de hidrazina (1.428 mmol, 45.77 mg), se le añadió gota a gota, y con agitación, una disolución (1.428 mmol, 300 mg) de benzilo en condiciones de acidez catalíticas (Ácido Acético). El esquema de síntesis se encuentra en la Figura 3.

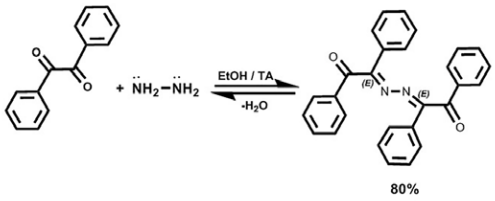


Figura 5. Esquema de la síntesis de la (2E,2'E)-2,2'-(hidrazin-1,2-diiliden)bis(1,2-difeniletan-1-ona).

La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura ambiental y fue monitoreada por CCF (Cromatografía en Capa Fina), hasta la desaparición de la dicetona. Posteriormente, el crudo de reacción fue filtrado al vacío. La hidrazona purificada por un proceso de re-cristalización. Sin embargo, no se pudieron obtener cristales. 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 Single Quantum Coherence). La estructura de la hidrazona obtenida, con la numeración elegida se encuentra en la Figura 6. La parte verde es la modificación que sufrió el bencilo, y es la manera de observar como la reacción realizó la formación del enlace >C=N-N- (hidrazindiiliden).

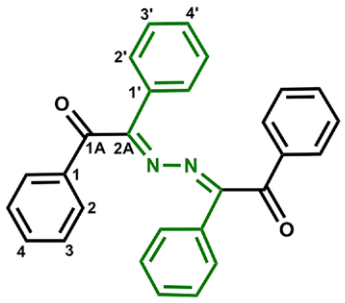


Figura 6. Estructura de la (2E,2'E)-2,2'-(hidrazin-1,2-diiliden) bis(1,2-difeniletan-1-ona).

Metodología de las pruebas de cito-toxicidad

Se coloca 1 mg de hidrazona en un tubo Eppendorf de 1.5 mL, se añade 1 mL de DMSO para preparar el stock de cada uno de los compuestos, seguido de esto se prepararon volúmenes de 200 microlitros con concentraciones de 0.5mg/mL, 0.250mg/mL y 0.100mg/mL. Se prepararon soluciones de las hidrazonas en DMSO y se almacenaron en el refrigerador. Se coloca 5 mL de Ficol dentro de un tubo cónico y se le añadió 5 mL de sangre humana, evitando el rompimiento del gradiente (fases). Este tubo se colocó dentro de la centrifugadora durante 35 minutos y se tomaron los leucocitos que se encuentran en la parte superior (suero). Los leucocitos extraídos fueron depositados en un nuevo tubo que se introdujo en una hielera para evitar contaminaciones e iniciar el cultivo, ahí se atemperaron las células en el gabinete de bioseguridad con luz UV durante 20 minutos. Se añadieron 10 mL de medio suplementado a la caja de cultivo, la que se encontraba congelada para evitar su desnaturalización. La caja de cultivo se introdujo dentro del gabinete de incubación con atmósfera de CO_2, durante 24 horas. A continuación se tomó la caja de cultivo del gabinete de incubación homogenizando el cultivo, y se colocaron 50 µL de azul de tripano y 50 µL de cultivo celular en un tubo cónico de 20 µL, la mezcla se colocó en la cámara de Neubauer para observarla al microscopio y se realizó el conteo de células, llevando un control.

Este mismo procedimiento se aplicó para 4 líneas celulares cancerosas: MOLT-4, HTB-38, HTB-177, MCF-7. Se usaron Colchicina y Metrotexato que son medicamentos auxiliares en el tratamiento del cáncer como controles para poder hacer una buena comparación además de tener una referencia.

Resultados y discusión

Se obtuvo un polvo color amarillo claro, con rendimiento del 80% a 25°C y con un punto de fusión (p.f.) de 164-166°C. La hidrazona nombrada como (2E,2'E)-2,2'-(hidrazin-1,2-diiliden)bis(1,2-difeniletan-1-ona), cuya fórmula corresponde a $C_{28}H_{20}N_2O_2$ y Peso Molecular de (PM=416.15 g mol^{-1}), muestra las siguientes señales encontradas en el espectro de RMN ^{1}H (400 MHz, $(CD_3)_2CO$: (δ/ppm): 8.23 (m,4H,C2), 7.88 (m, 2H,C4), 7.77 (m,8H,C3,C3´), 7.63 (m,2H,C4´), 7.51 (m,4H,C2´). RMN ^{13}C (400 MHz, $CDCl_3$): (δ/ppm): 197.45 (1A), 167.05 (C2A), 135.41 (C1), 134.11 (C4), 132.12 (C1´), 131.72 (C4´), 129.18 (C2), 129.00 (C3), 128.66 (C3´) 128.07 (C2´). Los espectros en 2 dimensiones se encuentran en las Figuras 7, COSY y Figura 8 el HSQC. Y los datos de la evaluación anti-cáncer se muestran en la Figura 9a, 9b y 9c.

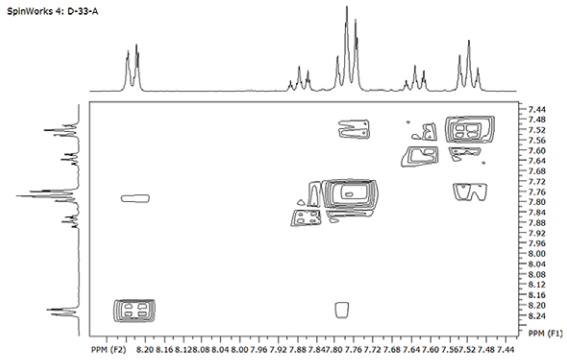


Figura 7. COSY de la estructura de la (2E,2'E)-2,2'-(hidrazin-1,2-diiliden)bis(1,2-difeniletan-1-ona).

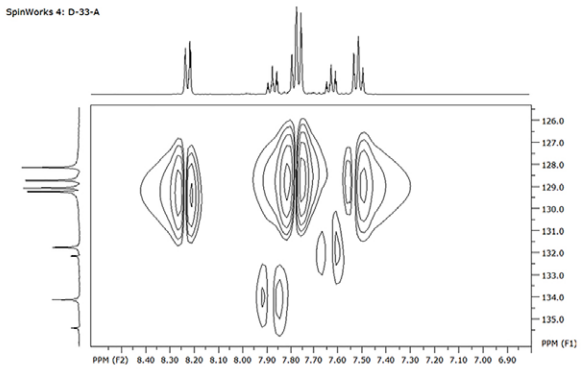


Figura 8. HSQC de la estructura de la (2E,2'E)-2,2'-(hidrazin-1,2-diiliden)bis(1,2-difeniletan-1-ona).

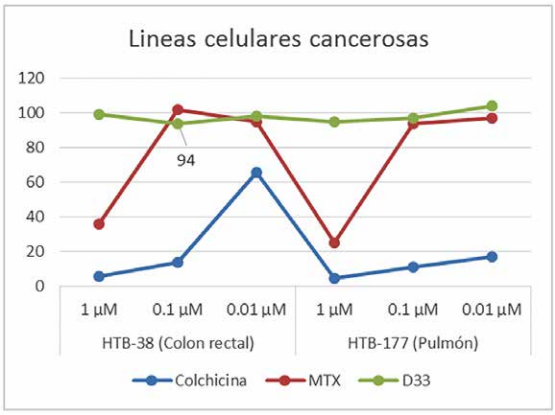


Figura 9a. Evaluación en las líneas celulares HTB-38 y HTB-177 de la hidrazona sintetizada.

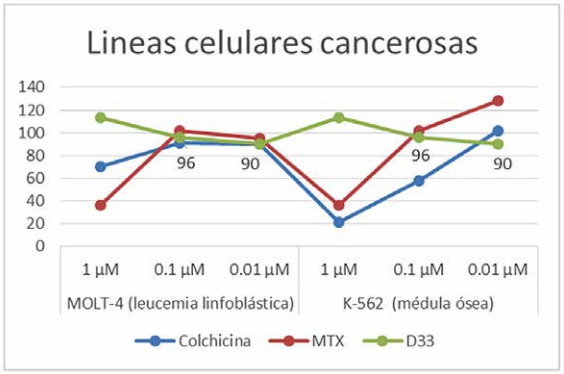


Figura 9b. Evaluación en la línea celular MOLT-4 y K-562 de la hidrazona sintetizada.

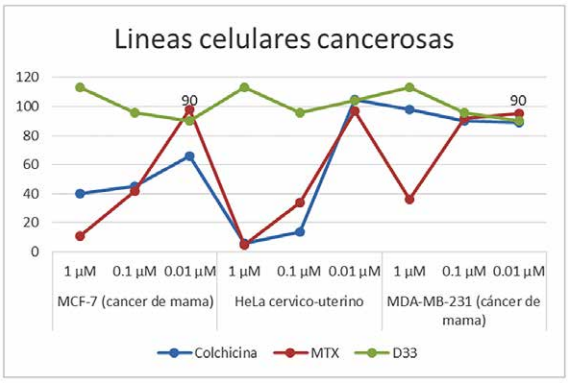


Figura 9c. Evaluación en la línea celular MCF-7, HeLa y MDA-MB-231 de la hidrazona sintetizada.

El espectro de IR, muestra las bandas esperadas para los grupos funcionales presentes en la hidrazona como son: en 3061 ν(C_{sp}^{2}-H), 1678 ν(>C=C-C=O), 1594 ν(-C=N). Por último, las señales en RMN ^{1}H, concuerdan con el número de señales, su multiplicidad y su desplazamiento químico. RMN ^{13}C aparecen las señales de los carbonos diferentes presentes en la molécula. Simultáneamente 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.

- El compuesto sintetizado se evaluó en líneas celulares anti-cáncer con resultados muy prometedores para MCF-7, MDA-MB-231 y K-562. Aunque también podría funcionar para MOLT-4 y HTB-38. Contrariamente, se encontró que la hidrazona no es adecuada para 2 líneas celulares HTB-177, HeLa, según lo que demuestran las gráficas, no es mejor que uno de los estándares el MTX.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la VIEP de la BUAP por el financiamiento otorgado a través del proyecto CAVB-NAT18-G.

Referencias

Anastas P. T., Warner J. C. (2000). Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press.

Balasubramanian N., Pradeep K., Sharma D. (2010). Biological activities of hydrazide derivatives in the new millennium. Acta Pharma. Sci., 52:169-180.

Gürsoy E., Güzeldemirci N. U. (2007). Synthesis and primary cytotoxicity evaluation of new imidazo[2,1-b] thiazole derivatives. Eur. J. Med. Chem., 42(3): 320-326. doi: 10.1016/j.ejmech.2006.10.012.

Kucukguzel S. G., Mazi A., Sahin F., Ozturk S. & Stables, J. (2003). Synthesis and biological activities of difulunisal hydrazide-hydrazones. Eur. J. Med. Chem., 38(11-12): 1005-1013.

Roma G., Di Braccio M., Grossi, G., Mattioli F., Ghia M. (2000). 1,8-naphtyridines IV. 9-substituted. N,N-dialkyl-5-(alkylamino or cycloalkylamino)[1,2,4] triazolo [4,3-a][1,8] naphthyridine-6-carboxamides, new compounds with anti-aggressive and potent anti-inflammatory activities. Eur. J. Med. Chem., 35(11):1021-1035. doi:10.1016/S0223-5234(00)01175-2.

Sridhar S. K., Saravanan M. & Ramesh, A. (2001). Synthesis and antibacterial screeining of hydrazones, Schiff and Manich bases of isatin derivatives. Eur. J. Med., 36(7): 615-625.

Toledano Y., García-Ramos J. C., Navarro-Olivarria M., Flores-Álamo M., Manzanera-Estrada M., Ortiz-Frade L., Galindo-Murillo R., Ruiz-Azuara L., Meléndrez Luévano R., Cabrera-Vivas* B. M. (2015). Molecules, 20: 9929-9948. doi: 10.3390/molecules20069929.

Xia Y., Fan C.-D., Zhao B.-X., Zhao J., Shin D.-S., Miao J.-Y. (2008). Synthesis and structure-activity relationships of novel 1-arylmethyl-3-aryl-1*H*-pyrazole-5-carbohydrazide hydrazone derivatives as potential agents against A549 lung cancer cells. Eur. J. Med. Chem., 43(11): 2347-2353. doi.org/10.1016/j.ejmech.2008.01.021.

Química de Materiales

Catálisis

Síntesis y evaluación catalítica de un paladaciclo tipo pinza asimétrico en la reacción de Suzuki-Miyaura promovido por irradiación infrarroja

Ramírez Juárez Ricardo, Alva Elizalde Fernando Javier, Penieres Carrillo José Guillermo, Ortega Jiménez Fernando*

Universidad Nacional Autónoma de México, FES-Cuautitlán, Avenida Primero de mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México. C.P. 54740, México.

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

Recibido:
19/abril/2018

Aceptado:
19/junio/2018

Palabras clave:
Paladaciclo,
Suzuki-Miyaura,
IR

Keywords:
Paladacycle,
Suzuki-Miyaura,
IR

RESUMEN

En este trabajo presentamos los resultados alcanzados sobre la síntesis de un paladaciclo tipo pinza asimétrico y su uso como sistema catalítico en el acoplamiento Suzuki-Miyaura ambas reacciones se llevaron a cabo empleando como medio de reacción un sistema acuoso e irradiación infrarroja (IR) como fuente alterna de calentamiento. Los resultados muestran que el complejo presenta una buena actividad catalítica obteniéndose los productos de acoplamiento en tiempos cortos y con buenos rendimientos.

ABSTRACT

In this work, we present the results obtained on the synthesis of an asymmetric pincer palladacycle and its use as a catalytic system in the Suzuki-Miyaura coupling, both reactions were carried out using an aqueous system and infrared irradiation (IR) as the reaction medium as an alternative source of heating. The results show that the complex presents a good catalytic activity obtaining the coupling products in short times and in good yields.

Introducción

Desde su descubrimiento a mediados de 1960 los paladaciclos han sido un tema de investigación muy interesante ya que son importantes intermediarios en la síntesis orgánica, (Dupont et al., 2005) particularmente en las reacciones de acoplamiento cruzado C-C (Dupont y Pfeffer, 2008).

Existe una gran cantidad de complejos ciclopaladados los cuales se pueden clasificar según el átomo donador e inclusive el tamaño del anillo (Fernández et al., 2005), entre los más estudiados se encuentran aquellos paladaciclos de cinco miembros que cuentan en su estructura con enlaces Pd-N y Pd-$C_{(fenil)}$ (Fernández et al., 2009).

En general un paladaciclo puede ser definido como cualquier compuesto de paladio el cual contiene un enlace Pd-C que se encuentra estabilizado intramolecularmente por uno o dos átomos donadores neutros, donde el resto orgánico actúa como un ligando donador de cuatro electrones o como un ligando donador de seis electrones (Dupont y Pfeffer, 2008).

Dentro de esta gama de complejos ciclopaladados se encuentran aquellos que están coordinados intramolecularmente al Pd con dos heteroátomos conocidos como complejos tipo pinza (Bulygina et al., 2017) y desde su primera síntesis exitosa una amplia variedad de complejos de este tipo ha sido desarrollada con diferentes modificaciones (Rani et al., 2018).

Entre los complejos tipo pinza más comúnmente estudiados están los simétricos que contienen átomos donadores idénticos en las dos posiciones *orto* del anillo aromático central (Cook et al., 2014); sin embargo, a pesar de que una cantidad pequeña de paladaciclos tipo pinza asimétricos han sido estudiados, estos han demostrado ser más activos en diversas aplicaciones catalíticas (Roffe et al., 2016).

El enorme crecimiento en la química de los complejos pinza a lo largo de la última década se debe principalmente en su aplicación en catálisis homogénea (Balakrishna, 2017) sobre todo en las reacciones de acoplamiento cruzado las cuales han sido de suma importancia ya que gracias a ellas ha sido posible la síntesis de moléculas bioactivas complejas empleadas como medicamentos y agroquímicos (Suzuki, 2011).

En este sentido una de las reacciones más ampliamente estudiada para la formación de enlaces C-C es el acoplamiento Suzuki-Miyaura (Nishihara, 2013) puesto que presenta ciertas ventajas frente a otras reacciones de acoplamiento cruzado, principalmente las condiciones de reacción suaves y la disponibilidad comercial de diversos ácidos borónicos que son ambientalmente más seguros que otros reactivos organometálicos (Maluenda, 2015). Debido a esto la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura catalizada por Pd es uno de los métodos más eficientes para la construcción de enlaces C-C. A pesar de que hay más métodos disponibles para este propósito, la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura para producir biarilos ha demostrado ser la más popular en los últimos tiempos.

Por otra parte, la mayoría de los procesos químicos emplean fuentes de energía térmica provenientes de combustibles fósiles, por lo tanto, con la finalidad de minimizar los requerimientos energéticos se han analizado fuentes de energía no convencionales como la sonicación, la triboquímica, microondas y la irradiación infrarroja (IR), todas ellas empleadas para minimizar el tiempo de reacción, mejorar el rendimiento del producto y evitar subproductos no deseados, (Escobedo et al., 2016).

En este contexto la IR no ha sido tan estudiada como energía de calentamiento no convencional en comparación con las otras antes mencionadas, pero se ha demostrado que esta energía ha sido eficiente para promover diversas reacciones en la síntesis orgánica (Ortega et al., 2015). Por ello se ha comenzado a explorar su uso para asistir las reacciones de acoplamiento cruzado de Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura con muy buenos resultados (Balam et al., 2016).

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar un paladaciclo del tipo pinza asimétrico derivado de la *N,N*-difenilhidrazona de la 2-acetilpiridina y evaluar su potencial catalítico en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, usando en ambas reacciones un sistema acuoso como medio de reacción e IR como fuente de calentamiento alterno, esto con el afán de profundizar el empleo de este tipo de paladaciclos en reacciones de acoplamiento promovido por IR y obtener así nuevos y mejores sistemas catalíticos para este tipo de acoplamiento.

Metodología

Materiales y equipo

Los reactivos empleados para este propósito fueron obtenidos de proveedores comerciales, los cuales se utilizaron sin tratamiento previo alguno. Para dar seguimiento a las reacciones se realizó cromatografía en

capa fina (CCF) empleando cromatofolios de 0.25 mm marca Macherey-Nagel y como revelador lámpara de luz ultravioleta λ = 254nm. Los productos obtenidos se purificaron a través de cromatografía flash en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice malla 70-230 y/o alúmina neutra, empleando como fase móvil diferentes gradientes de hexano-acetato de etilo.

El reactor de IR empleado está constituido por un cilindro de metal hueco en el que se insertó una lámpara Osram Thera-Therm, 250 W, 125 V, aunado a un reóstato para controlar la temperatura emitida por la lámpara (Ortega et al., 2015).

Procedimiento

Síntesis de la N,N-defenilhidazona de la 2-acetilpiridina

La síntesis de la *N,N*-defenilhidrazona de la 2-acetilpiridina ligante (1) se llevó a cabo empleando como sustratos la *N,N*-difenilhidrazina hidroclorada, y 2-acetilpiridina según lo reportado en la literatura (Ortega et al., 2015).

Síntesis del complejo ciclopaladado

En un matraz bola de 50mL se agregó 1mmol de cloruro de paladio y 8mL agua grado reactivo, se colocaron a temperatura de reflujo mediante IR durante 10 minutos, posteriormente se le adicionó 1mmol del ligante (1), el cual se solubilizó en 9mL de metanol, la reacción se dejó en reflujo durante 20 minutos.

A la solución resultante se le realizó una extracción con diclorometano (3 x 10mL), la fase orgánica se trató con sulfato de sodio anhidro, posteriormente se filtró por gravedad y se evaporó el disolvente, el producto crudo se purifico por cromatografía flash en columna empleando alúmina neutra como fase estacionaria. Se eluyó con una mezcla hexano-acetato de etilo (6:4 v/v) lo que permitió eliminar las impurezas presentes, posteriormente se cambió la fase móvil por diclorometano para obtener el producto puro.

Procedimiento general para la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura

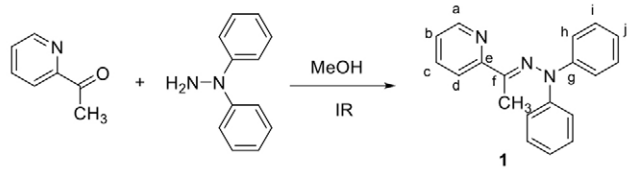
En un matraz bola de 50mL se mezcló 0.5mmol de halogenuro de arilo correspondiente, 0.6mmol de ácido borónico correspondiente, 1mmol de base, 0.5mmol de TBAB como aditivo y el complejo ciclopaladado (2) en 3mL de disolvente (ver tablas 1 y 2). La mezcla de reacción se llevó a reflujo utilizando IR. El monitoreo de la reacción se realizó a través de CCF hasta que se consumieron las materias primas.

La mezcla de reacción se vertió en 10mL de agua y se extrajo con hexano o acetato de etilo. Las fases orgánicas se secaron con sulfato de sodio anhidro y finalmente se purificaron por medio de cromatografía flash en columna usando gel de sílica como fase estacionaria y hexano y/o gradientes de hexano/acetato de etilo como fase móvil.

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).

Resultados y discusión

La síntesis del ligante (1) se llevó a cabo mediante una reacción de condensación entre la *N,N*-difenilhidrazina y la 2-acetil piridina como se muestra en el esquema 1.

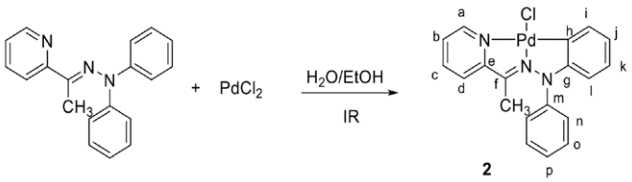


Esquema 1. Síntesis de *N,N*-difenilhidrazona de la 2-acetil piridina (1).

El producto fue obtenido como un sólido de color amarillo en un rendimiento del 77% y punto de fusión de 58-60°C. Se caracterizó por medio de las técnicas espectroscópicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C (RMN ^{1}H y ^{13}C) y Espectrometría de Masas.

EM-DART+, (19 eV, *m/z*): 287 $[M^{+}H]^{+}$, 209 $[M^{+}H\text{-}C_5H_4N]^{+}$. ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): 2.14 (s, 3H, H-CH_3), 7.08-7.15 (m, 6H, H-j, H-h), 7.29-7.32 (m, 5H, H-c, H-i), 7.71 (t, 1H, H-b, *J*= 6.3 Hz), 8.32 (d, 1H, H-d, *J*= 8.1 Hz), 8.58 (d, 1H, H-a, *J*= 5.7 Hz). ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$, ppm): 16.5 (C-CH_3), 121.0 (C-b), 121.7 (C-h), 123.4 (C-j), 123.6 (C-d), 129.0 (C-i), 136.0 (C-c), 148.0 (C-g), 148.4 (C-a), 156.3 (C-e), 161.4 (C-f).

Una vez obtenido el ligante (1) éste se hizo reaccionar con $PdCl_2$ para la obtención del complejo (2) mediante una reacción de paladación directa de acuerdo con el esquema 2.



Esquema 2. Síntesis del paladaciclo tipo pinza asimétrico (2).

El complejo fue obtenido como un sólido color naranja en un rendimiento de 62% y punto de descomposición de 223°C. Se caracterizó a través de las técnicas espectroscópicas de RMN ^{1}H y ^{13}C y Espectrometría de Masas.

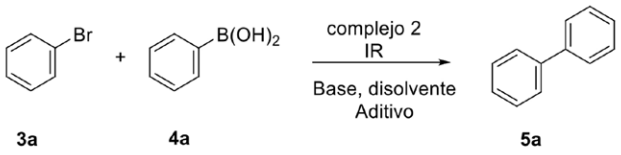
EM-FAB+ *m/z* (%): 428 $[M]^+$ (6), 413 $[M\text{-}CH_3]^+$ (2), 392 $[M\text{-}Cl]^+$ (14), 349 $[M\text{-}\ C_5H_4N]^+$ (13). ^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 1.90 (s, 3H, H-CH_3), 6.23 (d, 1H, H-i, *J*= 6.6 Hz), 6.63 (t, 1H, H-j, *J*= 7.5 Hz), 6.81 (t, 1H, H-k, *J*= 13.5 Hz), 7.28 (d, 1H, H-l, *J*= 6 Hz), 7.45 (t, 2H, H-o, *J*= 8.7 Hz), 7.55-7.56 (m, 3H, H-p, H-n), 7.71 (t, 1H, H-b, *J*= 4.2 Hz), 7.81 (d, 1H, H-d, *J*= 8.1 Hz), 8.11 (t, 1H, H-c, *J*= 6.3 Hz), 8.51 (d, 1H, H-a, *J*= 4.5 Hz). ^{13}C RMN (75 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm): 16.0 (C-CH_3), 100.1 (C-b), 110.3 (C-c), 121.5 (C-d), 124.5 (C-l), 125.6 (C-i), 126.1 (C-k), 128.8 (C-o), 131.0 (C-n), 131.1 (C-p), 133.6 (C-f), 135.7 (C-h), 141.1 (C-j), 149.1 (C-a), 156.0 (C-e), 157.8 (C-m, C-g).

Posteriormente se evaluó el potencial catalítico del complejo ciclopaladado en el acoplamiento Suzuki-Miyaura, para ello se estudiaron diversos parámetros como concentración de catalizador, base, disolvente, así como el uso de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) como aditivo.

Para realizar dicha evolución se empleó como reacción modelo el acoplamiento entre bromobenceno y ácido fenilbóronico, usando como base K_3PO_4, una mezcla 1:1 de MeOH/H_2O como disolvente y bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) como aditivo e IR como fuente de calentamiento.

Debido a que el complejo no es sensible al aire, las reacciones se pudieron realizar en atmósfera abierta, los resultados se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Optimización del sistema catalítico en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura.



Ensayo	[Pd] %mol	Base	Disolvente	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	0.25	K_3PO_4	MeOH/H_2O	60	10
2	0.5	K_3PO_4	MeOH/H_2O	60	20
3	1	K_3PO_4	MeOH/H_2O	60	50
4	1.5	K_3PO_4	MeOH/H_2O	60	30
5	1	KOAc	MeOH/H_2O	60	10
6	1	KOH	MeOH/H_2O	60	40
7	1	K_2CO_3	MeOH/H_2O	60	55
8	1	K_2CO_3	MeOH	60	5
9	1	K_2CO_3	H_2O	60	80
10[a]	1	K_2CO_3	H_2O	300[b]	30
11[c]	1	K_2CO_3	H_2O	720	70
12[d]	1	K_2CO_3	H_2O	72 h	75

Todas las reacciones se realizaron con 0.5mmol de bromobenceno, 0.6mmol de ácido fenil borónico, 1mmol de base, 0.5mmol de TBAB y 3mL disolvente (1:1 v/v). [a]Realizado sin TBAB. [b]Determinado por CCF hasta consumirse la materia prima. [c]La reacción se llevó a cabo empleando calor convencional. [d]La reacción se realizó a temperatura ambiente.

Inicialmente se evaluó la concentración del sistema catalítico empleando 0.25% mol, 0.5%mol, 1%mol y 1.5% mol (ensayo 1-4, Tabla 1), observándose que conforme la concentración aumentaba el rendimiento en los productos de acoplamiento se veía favorecido; sin embargo, al realizar la reacción con un 1.5 %mol de complejo el rendimiento de la reacción se vio disminuido obteniendo en un 30% (ensayo 4, Tabla 1). Dado este resultado la concentración óptima de catalizador es de 1% mol.

Una vez encontrada la concentración de catalizador adecuada se realizó el estudio de la influencia de la base en la reacción Suzuki-Miyaura (Ensayo 3, 5-7, Tabla 1). Para ello se emplearon diversas bases como K_3PO_4, KOAc, KOH y K_2CO_3, siendo esta ultima la base con la cual se obtuvo el mejor rendimiento en el producto de acoplamiento (ensayo 7, Tabla 1).

El efecto del disolvente se realizó empleando, MeOH y H_2O y mezclas de estos en una proporción determinadas (ensayo 6-8, Tabla 1). De esta manera el disolvente que mostró un mejor comportamiento en la reacción de acoplamiento C-C fue el agua, con el que se obtuvieron rendimientos superiores en comparación con los otros (ensayos, 3, 8 y 9, Tabla 1). Además, se realizó una prueba

en ausencia de TBAB (ensayo 10, Tabla1), para conocer si era posible llevarse a cabo la catálisis sin este aditivo. No obstante, se puede observar que el tiempo de reacción se prolonga demasiado y el rendimiento del producto obtenido es muy bajo, por lo que si es necesario emplear TBAB en el sistema para llevar a cabo la reacción de acoplamiento.

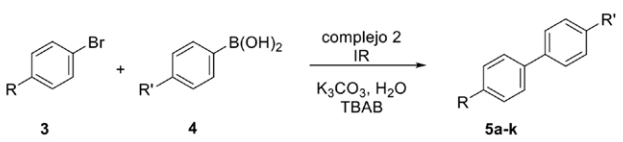
Finalmente, se realaizaron dos experimentos adicionales; la primera reacción se realizó en condiciones de reflujo bajo calentamiento convencional (ensayo 11, Tabla 1) obteniendo un rendimiento del 70% del producto de acoplamiento en 12 horas, y el segundo experimento la reacción se realizó a temperatura ambiente (ensayo 12, Tabla 1) produce solo 75% de rendimiento en 72h.

Con los datos obtenidos en la tabla 1, se encontraron las condiciones óptimas para este acoplamiento las cuales son: Carga de catalizador [Pd] 1%mol, disolvente agua, base carbonato de potasio y TBAB como aditivo.

Una vez determinadas las condiciones óptimas del sistema catalítico en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura y con el propósito de conocer el alcance de este complejo en dicha reacción, se empleó nuevamente pero ahora con una gama de bromuros de arilo y ácidos fenil borónicos *p*-sustituidos (Tabla 2).

Los resultados indican que el acoplamiento entre bromuros de arilo que contienen grupos donadores y atractores en presencia de ácido fenilborónico se lleva a cabo satisfactoriamente y los productos de acoplamiento correspondientes se logran obtener en rendimientos altos a excelentes (ensayos 1-6, Tabla 2).

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica con diferentes sustituyentes en las materias primas.



Ensayo	R	R'	Producto	Tiempo (min)	Rendimiento (%)	TON	TOF h^{-1}
1	H	H	5a	60	80	80	80
2	NO_2	H	5b	50	70	70	84
3	$COCH_3$	H	5c	10	80	80	500
4	Cl	H	5d	40	49	49	74
5	CH_3	H	5e	30	50	20	100
6	OCH_3	H	5f	20	90	90	272
7	OCH_3	NO_2	5g	50	66	66	80
8	OCH_3	CF_3	5h	40	90	90	136
9	OCH_3	Cl	5i	40	95	95	148
10	OCH_3	CH_3	5j	30	75	75	150
11	OCH_3	OCH_3	5k	20	95	95	284

Todas las reacciones se realizaron con 0.5mmol de bromuro de arilo, 0.6mmol de ácido borónico, 1mmol de carbonato de potasio, 0.5mmol de TBAB, 3mL agua y [Pd] 1% mol. Los tiempos de reacción se determinaron a través de CCF hasta el consumo del bromuro de arilo.

Además, una elección diversa de ácidos arilborónicos que llevan sustituyentes nitro, trifluorometil, cloro, metil y metoxi, se acoplaron con éxito en las reacciones de acoplamiento. El acoplamiento de 4-bromoanisol con ácido 4-nitrofenilborónico, ácido 4-(trifluorometil) fenilborónico, ácido 4-clorofenilborónico, ácido 4-metilfenilborónico y ácido 4-metoxifenilborónico dio los productos deseados en rendimientos que van del 66 al 95% (entradas 7-11, Tabla 2).

Por otro lado, para conocer la eficiencia del catalizador se calcularon dos parámetros auxiliares que son TON y TOF (Tabla 2). Como se puede observar los valores para TON son menores a 10^3, lo que indica que el catalizador es de bajo TON. Mientras que los valores obtenidos para TOF se encuentran en el rango de 10^2 esto indica que el complejo 2 puede ser considerado, como un catalizador de actividad media.

Adicionalmente, esta investigación demostró que la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura se puede llevar a cabo mediante IR como fuente de calentamiento reduciendo los tiempos de reacción en comparación al calentamiento térmico convencional.

Conclusiones

Se logró satisfactoriamente la sintesis de un paladaciclo tipo pinza asimetrico, derivado de una arilhidrazona (ligante 1), el cual fungió como precursor catalitico en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, determinandose las condiciones optimas de reacción, el alcance, asi como también la eficiencia de este complejo.

Los resultados obtenidos muestran que este complejo ciclopaladado tipo pinza asimétrico presentó una actividad catalítica media.

Se desmotró que la irradición infrarroja pude ser considerada como una excelente fuente alterna de calentamiento para promover la reaccion de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT IN215116.

Referencias

Balakrishna M. (2018). Unusual and rare pincer ligands: Synthesis, metallation, reactivity and catalytic studies. *Polyhedron,* 143: 2-10.

Balam J., Sandoval C., Ortega F., Toscano R., Carreón M., López J., Ortega M.C. (2016). Infrared irradiation or microwave assisted cross-coupling reactions using sulfur-containing ferrocenyl-palladacycles. *Journal of Organometallic Chemistry,* 818: 7-14.

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.

Baran T., Sargin I., Mentes A., Kaya M. (2016). Exceptionally high turnover frequencies recorded for a new chitosan-based palladium(II) catalyst. *Applied Catalysis A: General,* 523: 12-20.

Bulygina L., Kagramanov N., Khrushcheva N., Lyssenko K., Peregudov A., Sokolov V. (2017). Unsymmetrical pincer CNN palladium complex of 7-ferrocenylmethyl-3-methyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane. *Journal of Organometallic Chemistry,* 846: 169-175.

Cook E., Iwasaki K., Masuda J., Xia A. (2015). Unsymmetrical palladium PCN pincer complexes containing pyrazolyl aminophosphine ligands. *Polyhedron,* 87: 38-42.

Dupont J., Consorti C., Spencer J. (2005). The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts. *Chemical Reviews.* 105: 2527-2571.

Dupont, J. and Pfeffer M. (2008) Palladacycles Synthesis, Characterization and Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheimc, Germany, p. 1-19.

Escobedo R., Miranda R., Martínez J. (2016). Infrared Irradiation: Toward Green Chemistry, a Review. *International Journal of Molecular Sciences.,* 17: 1-26.

Fernández A., Vázquez D., Fernández J., López M., Suárez A., Vila J. (2005). Cyclometallation of phenylhydrazones: Synthesis, reactivity, crystal structure analysis and novel trinuclear palladium(II) cyclometallated compounds with [C,N,N´] terdentate ligands. *Journal of Organometallic Chemistry,* 690: 3669-3679.

Fernández J., Fernández A., López M., Vázquez D., Rodríguez A., Varela A., Vila J. (2009). Cyclometallated complexes derived from pyrimidin- and pyridazinehydrazones: Structural evidence of intermolecular "chelate metal ring" π-π interactions. *Journal of Organometallic Chemistry.,* 694: 2234-2245.

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.

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. (2013). Applied Cross-Coupling Reactions 1ª Ed. Springer, p.3-11.

Ortega F., Domínguez F., Rosas A., Penieres G., López J., Ortega M.C. (2015). An expedient approach to enhance Mizoroki–Heck coupling reaction by infrared irradiation using palladacycle compounds. *Applied Organometallic Chemistry,* 29: 556-560.

Rani V., Singh H., Butcher R. (2018). Protic and substituted NCN palladium(II) pincer complexes with 1,3-bis(benzimidazol-2´-yl)-2-bromobenzenes: Structure and catalysis. *Journal of Organometallic Chemistry,* 859: 33-43.

Roffe G., Boonseng S., Baltus C., Coles S., Day I., Jones R., Press N., Ruiz M., Tizzard G., Cox H., Spencer J. (2016). A synthetic, catalytic and theoretical investigation of an unsymmetrical SCN pincer palladacycle. *Royal Society Open Science,* 3: 1-15.

Suzuki, A. (2011). Cross-Coupling Reactions of Organoboranes: An Easy Way to Construct C-C Bonds. *Angenwandte Chemie International Edition,* 50: 6722-6737.

Nanoestructuras de carbono en redes metal-orgánicas para la reducción fotocatalítica de CO_2 a combustibles

Pérez Soreque Gloria[1*], Rojas García Elizabeth[2], Rubio Marcos Fernando[3], López Medina Ricardo[1], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Ingeniería y Procesos de Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P 09340, México.
[3]Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Calle Kelsen 5, Campus de Cantoblanco, C.P. 28049, España (Madrid).

*Autor para correspondencia: gloriaps04@gmail.com

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
4/agosto/2018

Palabras clave:
MOFs,
fotocatálisis,
compositos.

Keywords:
MOFs, photocatalysis, composite

RESUMEN

En el presente trabajo se plantea la conversión del CO_2 a combustibles mediante el uso de los fotocatalizadores, como los nanotubos de carbono incorporados a materiales híbridos metal-orgánicos como es el MOF Fe-BTC. Se logró la síntesis de materiales compósitos de Fe-BTC/CNT encontrando que 1.5% de CNT es la cantidad óptima, que los materiales resultaron tener buena actividad fotocatalítica produciendo biocombustibles como etanol y metanol, pudiendo competir con la producción reportada en la literatura aplicando la reducción fotocatalítica de CO_2.

ABSTRACT

In the present work, the conversion of CO_2 to fuels was proposed by the use of photocatalysts, such as carbon nanotubes incorporated into metal-organic hybrid materials such as the MOF Fe-BTC. In this project the synthesis of Fe-BTC/CNT composite materials was achieved, finding that 1.5% of CNT is the optimum quantity, that the materials obtained have good photocatalytic activity producing biofuels such as ethanol and methanol, being able to compete with the production reported in the literature applying the photocatalytic reduction of CO_2.

Introducción

El uso desmedido de los combustibles fósiles ha creado una preocupación ambiental que va en aumento, es por ello que se están tomando medidas para la generación de energías verdes evitando las emisiones de CO_2, como el uso de la luz solar, el viento, las olas, la energía geotérmica, la biomasa y la energía nuclear. En los últimos tiempos se ha tratado de disminuir la emisión de CO_2 debido a que se ha demostrado que es el principal gas que provoca el efecto invernadero en el planeta.

Para aprovechar la cantidad de CO_2 en la atmósfera, están siendo usados procesos para la transformación de este gas en combustibles por medio de la energía solar. Siendo uno de los procesos que se ha encontrado más factible hasta el momento la reducción fotocatalítica del CO_2, debido a que no es necesaria la adición de energía extra, lo que minimiza el deterioro ambiental.

Muchos fotocatalizadores como el TiO_2, $BiVO_4$, $BiWO_6$, entre otros han sido estudiados para la reducción catalítica del CO_2, esto debido a que el dióxido de carbono es muy estable debido a su energía de enlace de C=O de 750 KJ/mol, la cual es más elevada que la de C-C (336 KJ/mol), C-O (327 KJ/mol) y C-H (411 KJ/mol), lo cual implica una baja eficiencia de reducción; además, algunos catalizadores solo son activos en la región UV. Es por ello que es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores con altas eficiencias y que les sea posible la reducción del CO_2 bajo la luz visible.

Dentro de los nuevos materiales fotocatalíticos investigados para la reducción del CO_2 se encuentran los materiales metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés), que no sólo han demostrado poseer una elevada área específica y porosidad, sino que también presentan propiedades fotocatalíticas.

Los últimos estudios se han basado en la facilidad para el control de la síntesis en los MOFs, su riqueza de nodos metálicos y enlazantes orgánicos para la obtención de MOFs con capacidad para la absorción de luz, dando así propiedades fotocatalíticas deseables para ser aplicados específicamente en la reducción fotocatalítica del CO_2 (Wang et al., 2015).

Otros materiales poco investigados en el proceso de la reducción fotocatalítica del CO_2 son los materiales carbonosos, estos materiales ofrecen nuevas oportunidades debido a que es posible abarcar una gran variedad de sus formas estructurales, diferentes técnicas de síntesis y mecanismos que pueden mejorar sus propiedades. Entre ellos nos encontramos con los nanotubos de carbono, que por sus características pueden funcionar como fotosensibilizadores o modificadores de su banda prohibida (*band gap*), que es necesario para las reacciones fotocatalíticas.

Es por eso que en este proyecto se plantea la aplicación de materiales compósitos para la reducción fotocatalítica del CO_2, haciendo la incorporación de nanotubos de carbono en MOFs, como el Fe-BTC, con el fin de aprovechar las propiedades de ambos materiales y así poder beneficiar con ello la fotorreducción del CO_2.

Materiales metal-orgánicos

Los materiales metal-orgánicos son estructuras híbridas orgánico-inorgánicas formadas de iones o clústeres metálicos y enlaces orgánicos multidentados conectados a los nodos del metal en una, dos o tres dimensiones (Kim et al., 2013).

Estos materiales presentan propiedades tales como: porosidad muy elevada, arriba de 90% de volumen libre y enormes áreas específicas, se han encontrado áreas mayores a 6000 m^2/g.

Estudios recientes han demostrado que los MOFs no solo son una nueva clase de fotocatalizadores aplicables en la degradación catalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiaciones UV/Visible, sino que también han impulsado la aplicación de los MOFs en otros aspectos, como es la reducción fotocatalítica del CO_2, esto debido a que algunos MOFs pueden comportarse como semiconductores, por lo que pueden ser utilizados como sistemas de transporte de portadores de carga a través de la fotoexcitación de enlazadores orgánicos o clústeres metálicos. Cálculos teóricos sugieren que los MOFs como semiconductores tienen valores de band gap en el intervalo de 1.0-5.5 eV, lo cual le da sus propiedades fotocatalíticas (Shen et al., 2015).

El MOF Fe-benceno-1, 3, 5-tricarboxilato (Fe-BTC) está constituido por iones de Fe^{3+} y enlazadores BTC. Este MOF ha sido utilizado en la separación de compuestos orgánicos en fase líquida, reacciones de oxidación, adsorción de colorantes (García, 2018), fotosíntesis artificial (Antúnez, 2015), entre otras aplicaciones (Zucal et al., 2015).

Este material es comúnmente sintetizado por el método solvotermal, obteniendo así un gel sólido poroso con un área específica en el intervalo de 1300 a 1600 m^2/g y un diámetro de poro de 22 Å, es estable en presencia de solventes orgánicos comunes o agua; además de presentar una elevada actividad catalítica para numerosas transformaciones orgánicas (Zhu et al., 2012; Autie

et al., 2015). En nuestro grupo de investigación ha sido utilizado en la síntesis de nanotubos de carbono (Rojas et al, 2016) y en la adsorción de hidrógeno (Castañeda et al, 2016) mostrando buenos resultados para ambas aplicaciones.

Nanotubos de carbono (NTCs)

En los últimos tiempos varias investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos materiales provenientes del carbón; encontrando así que el carbono puede formar diferentes alótropos entre ellos los nanotubos de carbono que tienen una estructura tubular construida de capas de láminas de grafeno enrolladas con un radio entre 3 y 30 nm y una longitud que puede ir del orden de los micrómetros hasta los 20 centímetros de longitud según se ha reportado en la literatura. (Balasubramanian y Burghard, 2005; Kumar y Yando, 2010; Saifuddin et al., 2013). Las paredes de los nanotubos de carbono están compuestas de una red hexagonal cuyos extremos pueden estar abiertos o cerrados por una tapa semi esférica parecida a un fulereno (Harris, 2003).

Los nanotubos de carbono (NTCs) desde su descubrimiento, se han estudiado para una gran cantidad de aplicaciones, esto debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, como el poder tener propiedades semiconductoras o metálicas dependiendo de la estructura que presenten, tener sistemas unidimensionales, baja densidad, buenas propiedades mecánicas y elásticas, como ser flexibles y resistentes, facilidad de transporte de la corriente eléctrica y tener alta estabilidad térmica, alrededor de 2800 °C en vacío y 750 °C en aire (Youn, 2011).

Los NTCs aplicados en fotocatálisis están siendo estudiados actualmente, ya que se dice que pueden aumentar la eficiencia de fotocatalizadores como el óxido de titanio (TiO_2) modificando así sus propiedades estructurales, químicas, térmicas y eléctricas. En cuanto a las propiedades estructurales, su extensa área específica (200-400 m^2/g) incrementa el área de un material compósito basado en nanotubos de carbono/semiconductor, incrementando así el número de sitios activos (Black, 2011).

Fotosíntesis artificial

La fotosíntesis artificial se aplica principalmente bajo los principios fundamentales de la fotosíntesis natural, con el fin de desarrollar sistemas de conversión de la energía solar (Figura 1). La producción de combustibles a través de la fotosíntesis ya sea natural o artificial requiere de tres componentes: centros complejos "antena", que son los encargados de absorber la luz y convertir la energía solar a energía electroquímica; un complejo de oxidación del agua y utilizar el potencial redox para catalizar la conversión de agua a iones de hidrógeno; electrones almacenados como equivalentes reductores y oxígeno (Gust et al.,2009).

Dado que el CO_2 no presenta absorción de luz en el rango de longitudes de onda entre 200-900 nm, es necesario hacer uso de un fotocatalizador.

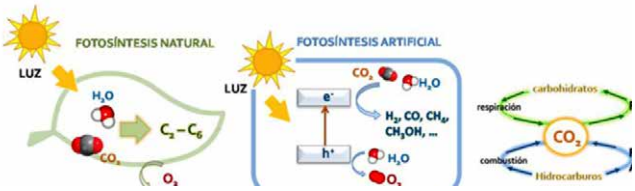


Figura 1. Representación esquemática de la conversión de energía solar en productos de carbono en los procesos de fotosíntesis natural y artificial

El fotocatalizador es activado cuando el semiconductor absorbe un fotón de energía mayor o igual que la energía correspondiente a su band gap, lo que hace que los electrones (e^-) se exciten desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC) previamente desocupada, dando como resultado en la BV la formación de huecos (h^+) considerados como estados electrónicos desocupados que quedan cargados positivamente (Collado, 2015).

Es de gran interés explorar otros fotocatalizadores que muestren una mejor actividad para la conversión fotocatalítica del CO_2. En nuestro grupo se han estudiado materiales híbridos metal-orgánicos basados en lantánidos, hierro y titanio en la reducción fotocatalítica de CO_2.

De los resultados obtenidos observamos que los MOFs basados en Fe (Fe-BTC) y titanio presentaron buenas propiedades fotocatalíticas y selectividad hacia etanol y ácido fórmico. Por ello nuestro interés en mejorar las propiedades de estos materiales mediante la incorporación de nanoestructuras de carbono (Antúnez, 2016).

Metodología

Síntesis de los materiales

Síntesis del MOF Fe-BTC por el método hidrotermal-solvotermal

La síntesis del MOF Fe-BTC fue realizada de acuerdo a lo reportado en la literatura por nuestro grupo (García

et al., 2014). Se pesaron 3.52 g de nitrato de hierro y se disolvieron en 30 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), posteriormente, se adicionan 1.76 g de ácido trimésico.

Esta disolución se llevó en ultrasonido por 5 minutos, pasado este tiempo se adicionaron 30 mL de etanol.

Se mantuvo la mezcla por 5 minutos más en ultrasonido para finalmente adicionar 30 mL de agua desionizada y se colocó 30 minutos más en ultrasonido. La mezcla anterior se colocó en baño de arena con agitación a 85 °C durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró y lavó con metanol por triplicado dejando en agitación por 24 horas cada lavado. Finalmente, el material obtenido se secó a 80°C por 24 horas. Los nanotubos de carbono tanto de una sola pared como de múltipared que se emplearon en la síntesis de los materiales compósitos son obtenidos de Sigma-Aldrich, los nanotubos de pared simple con un diámetro entre 0.7-1.1 nm y los de pared múltiple con un diámetro entre 110-170 nm y una longitud de 5-9 µm.

Funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)

1. Se pesaron 500 mg de MWCNTs y se adicionaron en 50 mL de una mezcla de H_2SO_4/HNO_3 concentrados en proporción 1:1.

2. Esta mezcla se mantuvo en baño de arena con agitación a 80 °C durante 6 horas.

3. La mezcla fue diluida en 1L de agua desionizada para el lavado de los nanotubos.

4. Los nanotubos se filtraron y enseguida se secaron durante 24 horas a 100 °C.

Funcionalización de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs)

1. Se pesaron 5 mg de SWCNTs y se adicionaron en 5mL de una mezcla de H_2SO_4/HNO_3 en proporción 1:1.

2. Esta mezcla se colocó en baño de arena con agitación a 80 °C durante 1.5 horas.

3. La mezcla se adicionó en 1L de agua desionizada para el lavado de los NTCs.

4. Los nanotubos se filtraron y secaron durante 24 horas a 100 °C.

Síntesis de los materiales compósitos por el método hidrotermal/solvotermal (CNTs/MOFs)

Para la síntesis de los materiales compósitos de NTCs en MOFs se utilizó el mismo método descrito en la sección anterior para la síntesis del FeBTC, solo que los NTCs funcionalizdos fueron adicionados en la etapa después de disolver ambos precursores. Diferentes porcentajes de nanotubos de carbono (0.5, 1, 1.5, 2.5 y 5% en peso) previamente funcionalizados fueron utilizados.

Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos-X se determinaron mediante el método de polvos, usando un equipo X´Pert-Pro (Philips), con ánodo de Cu y un tamaño de paso de 0.02 °/min.

Para determinar el valor de la brecha energética de los materiales por espectroscopia UV-visible se usó un espectrófotometro Cary 100 (Varian), en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800 nm.

Los análisis de espectroscopia Raman en este trabajo se realizaron en un espectrómetro Raman InVia (Renishaw) con un láser de 532 nm, en un intervalo de 100-4000 cm^{-1}.

La caracterización microestructural de las diferentes muestras se ha realizado con un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Hitachi, S-4700 FESEM con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 20 kV. Las muestras fueron metalizadas mediante “sputtering” con una capa conductora de oro de un espesor menor o igual a 100 Å para conseguir una superficie conductora (equipo EMSCOPE a vacío).

La caracterización de los materiales por espectroscopia Infrarroja por Trasformada de Fourier se realizó en un espectrómetro Nicolet modelo NEXUS 470 FT-IR.

Las isotermas de adsorción de CO_2 se obtuvieron en un equipo BELSORP-MAX de la marca Bel-Japan a 298 K.

Evaluación fotocatalítica de la fotorreducción de CO_2 y agua

Sistema batch

La evaluación fotocatalítica de los materiales fue llevada a cabo en condiciones normales de presión y temperatura usando un reactor de cuarzo de tres bocas.

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

1. Se pesaron 25 mg del catalizador y se adicionaron en un reactor de vidrio de tres bocas con 40 mL de agua desionizada.

2. A esta solución se le hizo burbujear CO_2 (99.8 % pureza, extra seco) mediante un difusor, a un flujo constante (2.8 mL/min) durante 30 minutos, sin irradiación de ningún tipo, además de mantenerse en agitación constante por medio de un agitador magnético.

3. Posteriormente, se le hizo irradiar luz en la región del Visible y UV (365 nm), tomando la primer alícuota de 0.5 mL usando una jeringa y haciendo pasar la muestra por un acrodisco que filtró la solución a un vial.

4. Posteriormente se tomaron muestras a los tiempos (0, 10 min, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 horas)

5. Finalmente, los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, HP6890) equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar DB-Wax.

6. Previamente, con el objetivo de determinar la concentración de las muestras conocidas, el cromatógrafo de gases fue calibrado con los reactivos de referencia, como metanol, etanol, ácido fórmico y formaldehído a diferentes concentraciones.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X

La figura 2 a y b muestra los difractogramas de la serie de materiales de Fe-BTC con la incorporación de diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple y pared simple, respectivamente. En todos se puede observar las reflexiones características del MOF Fe-BTC de acuerdo con la literatura (Oveisi, 2015), con lo cual se concluye que la incorporación de los NTCs (sola y multi pared) en la MOF Fe-BTC no modifica la estructura de esta última; siendo lo anterior un buen indicativo de la estabilidad del material.

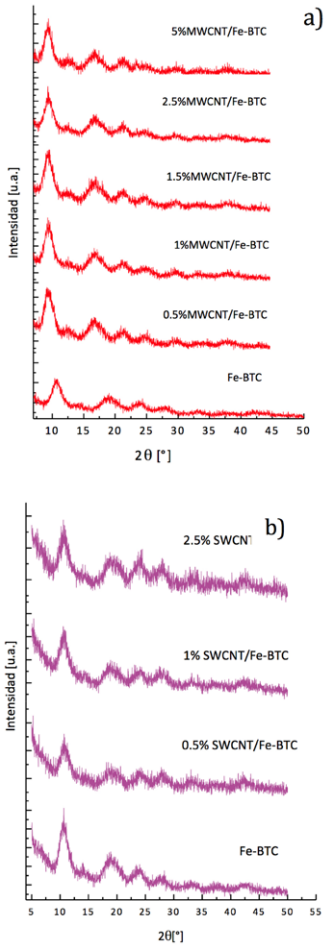


Figura 2. Patrones DRX de Fe-BTC puro y con diferentes porcentajes de nanotubos de carbono de pared múltiple (a) y pared simple (b).

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de ambas series de materiales se muestran en las figuras 3 a y b, en los cuales se aprecian las bandas características de estos materiales, en especial en el caso de los materiales con nanotubos de carbono incorporados (figura 3 a), los cuales es posible apreciar alrededor de 2700 cm^{-1}.

Por otra parte, las bandas representativas de la parte metálica las podemos visualizar por debajo de los 600 cm^{-1}. Mientras tanto en el caso de los espectros de los materiales compósitos con nanotubos de carbono de pared simple (figura 3 b), es posible observar como la banda alrededor de 1600 cm^{-1}, en el caso del material

sin nanotubos es estrecha, mientras que en el caso de los materiales con nanotubos se nota un ensanchamiento, el cual es un indicador de la contribución de la banda característica de los nanotubos de carbono (1534 cm^{-1}), además de la banda representativa de éstos a 2600 cm^{-1}. Además, se aprecia una banda en 1000 cm^{-1} característica de las vibraciones C=C simétricas y tres bandas entre 1300 y 1650 cm^{-1} que corresponden a los grupos carboxilos del ácido trimésico, el cual se usó como precursor en la síntesis de este material.

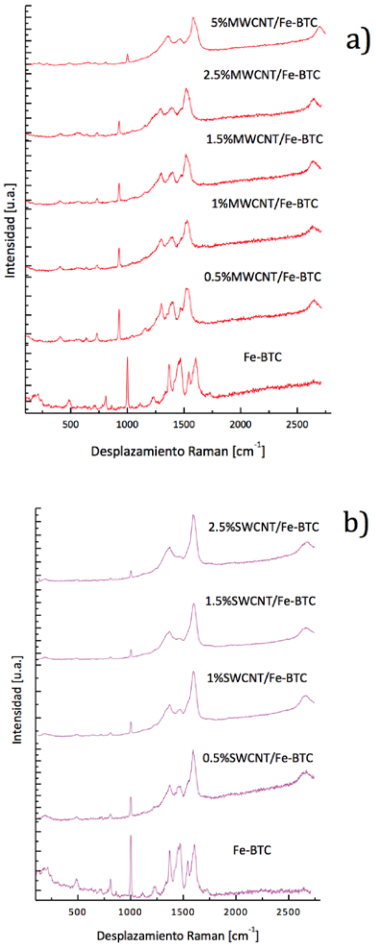


Figura 3. Espectros Raman del Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple (4b) y múltiple (4a).

Espectroscopia UV-VIS por Reflectancia Difusa

En las figuras 4 y 5 se presentan los espectros UV-Visible transformados utilizando la ecuación de Tauc para los materiales de la serie de Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple y simple. Posteriormente, se trazó una línea recta que cruza el eje de las X, este punto donde cruza la línea recta es el band gap (Eg), el cual afecta la reacción de fotorreducción de CO_2.

Dichos cálculos se realizaron para el caso de una transición directa e indirecta como se muestra en las figuras 4 y 5, respectivamente. Los resultados del valor de la brecha energética se encuentran en la tabla 1.

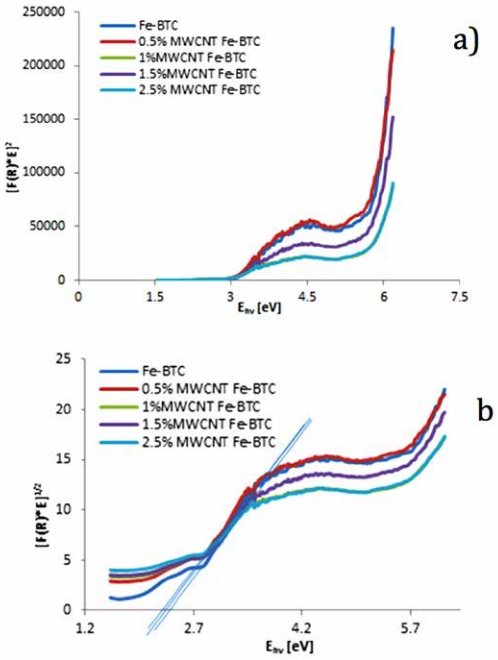


Figura 4. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono multiple

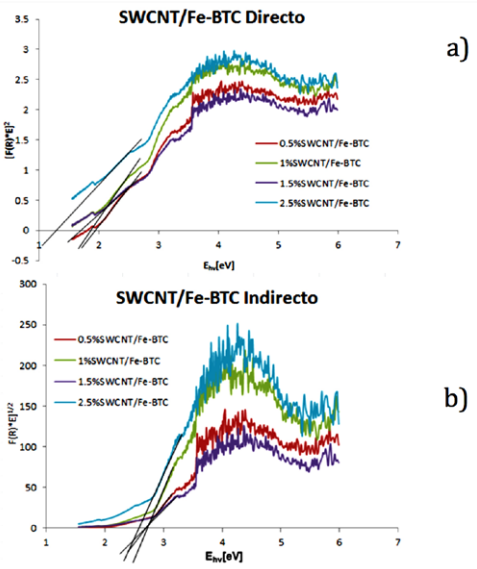


Figura 5. Gráficas para la determinación de la transición energética, a) directa y b) indirecta para el Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple.

En la Tabla 1 es posible observar como al incrementar el porcentaje de NTCs, disminuye el band gap, lo cual es un buen indicador de que la reacción se verá favorecida usando una lámpara en la región visible. Por lo tanto, esto hace que la reacción de fotorreducción de CO_2 se vea más cercana a la fotosíntesis natural que es lo que se pretende lograr.

Además, algo que resalta es que en los materiales compósitos que tienen incorporados nanotubos de pared simple el valor del band-gap es aún más bajo, lo cual podría ser buen indicador de mejores resultados en la fotorreducción de CO_2.

Tabla 1. *Valor calculado de banda prohibida para la serie de materiales compósitos de la serie Fe-BTC .*

Material	Brecha energética [eV]	
	Directa	Indirecta
Fe-BTC	2.5	3.1
0.5 %MWCNT/ Fe-BTC	2.35	3.07
1 %MWCNT /Fe-BTC	2.2	3.03
1.5 %MWCNT /Fe-BTC	2.2	3.05
2.5 %MWCNT/ Fe-BTC	2.05	3
5 %MWCNT /Fe-BTC	1.3	2.45
0.5 %SWCNT /Fe-BTC	1.9	2.7
1 %SWCNT/ Fe-BTC	1.75	2.7
1.5 %SWCNT/ Fe-BTC	1.75	2.7
2.5 %SWCNT/ Fe-BTC	1.3	2.6

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 6 (a y b) se muestran los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier de la serie de materiales con y sin nanotubos de carbono de pared simple y múltiple del MOF Fe-BTC.

Los espectros de los materiales analizados muestran las bandas características de las especies C=C entre 1450 y 2000 cm^{-1}, los cuales son atribuidos al ligando orgánico ***ácido trimésico***. Además, la banda en 1390 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos carboxilo. Por otro lado, es posible observar una banda a 538 cm^{-1} correspondientes a la unión O_2-Fe de los materiales en 538 cm^{-1}.

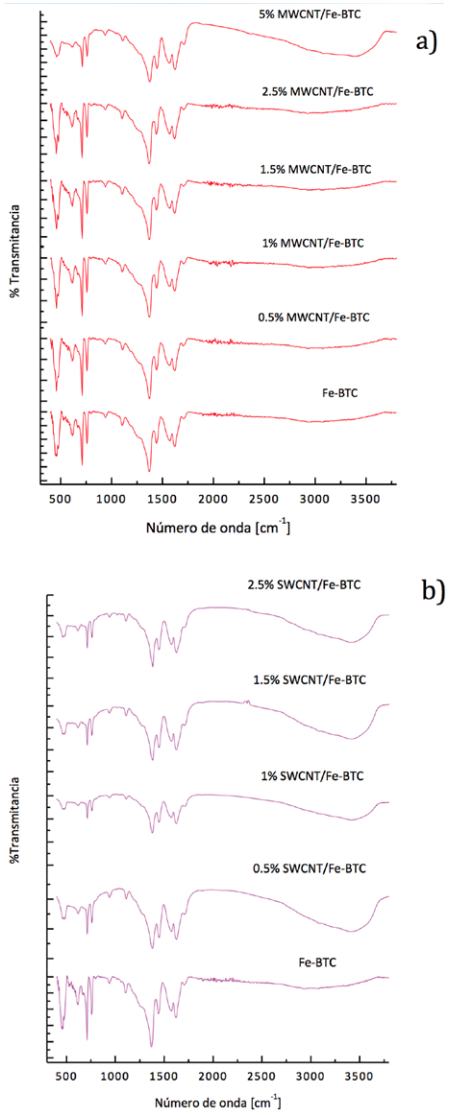


Figura 6. Espectros FTIR para la serie de MOF Fe-BTC con y sin NTCs de pared simple (b) y múltiple (a).

Adsorción de CO_2

En las figuras 7 y 8 se presentan los análisis de adsorción de CO_2 de la serie de materiales de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de una sola pared y multipared, respectivamente, lo cual nos da una idea de cuan eficiente puede ser el material en la evaluación del CO_2.

La figura 7 muestra la capacidad de adsorción del CO_2 para la serie de materiales compósitos de Fe-BTC con nanotubos de pared múltiple, dando como resultado que los materiales compósitos excepto el que contiene 5% de MWCNT muestra mayor capacidad de adsorción que el MOF FeBTC puro, lo cual nos da indicios de una buena actividad catalítica en estos materiales compósitos.

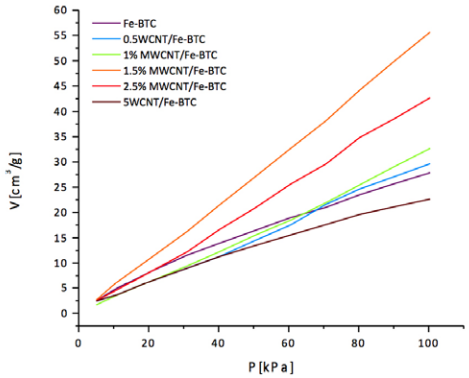


Figura 7. Adsorción de CO_2 a 298 K de la serie de materiales de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple.

Por otro lado, la figura 8 muestra la capacidad de adsorción de CO_2 en los materiales compósitos de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple, es posible observar como en el caso de los nanotubos de pared simple, la capacidad de adsorción es menor en comparación al valor más alto adsorbido en los materiales con nanotubos de pared múltiple.

Por lo que, en ambas series de materiales un incremento en la capacidad de adsorción es observado en los materiales compósitos comparados con el FeBTC puro.

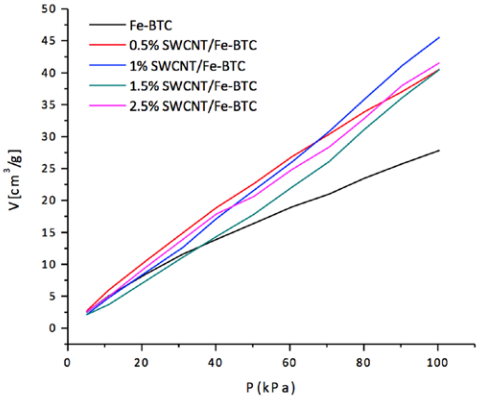


Figura 8. Adsorción de CO_2 a 298 K de la serie de materiales de Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared simple.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las figuras 9 a y b muestran las micrografías pertenecientes al Fe-BTC con 1% MWCNT por el método hidrotermal/solvotermal a diferentes magnificaciones, en las cuales es posible observar que el material presenta una morfología escamosa que se unen para formar conglomerados del MOF, además es posible visualizar como es que los nanotubos de carbono interaccionan con el material, y como el MOF al parecer crece alrededor del nanotubo, lo cual le brinda ventajas en cuanto a actividad fotocatalítica al material compósito.

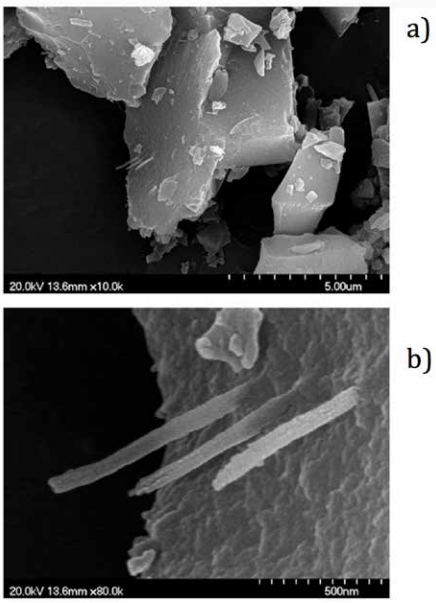


Figura 9. Micrografías del Fe-BTC 1% MWCNT

En la figuras 10 a y b se muestran las micrografías del Fe-BTC con 1.5% MWCNT en las cuales es posible apreciar que presentan el mismo tipo de morfología escamosa, en este caso al aumentar la concentración de NTCs resulta más fácil la localización de éstos así como el poder visualizar el comportamiento de éstos en el MOF. Es así como en la figura 10b se puede ver como el MOF envuelve a un nanotubo, lo cual hace que ambos estén unidos.

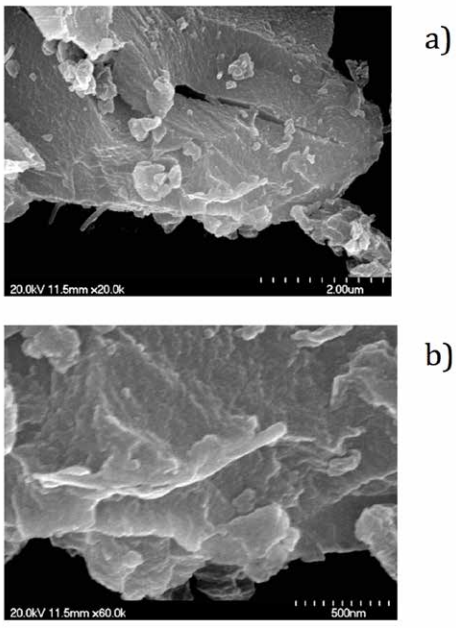


Figura 10. Micrografías del Fe-BTC 1.5% MWCNT

Reacción de la reducción fotocatalítica de CO_2

La figura 11 muestra la actividad de los materiales MOF Fe-BTC con y sin nanotubos de carbono de pared múltiple. En esta figura es posible observar que todos los materiales presentaron actividad catalítica, siendo el Fe-BTC con 1 y 1.5 % de nanotubos de pared múltiple incorporados, los que mostraron mayores valores en cuanto a producción de metanol y estabilidad durante la reacción, ya que el que contiene 5% de MWCNT solo fue activo los primeros 10 minutos a diferencia de los materiales antes mencinados.

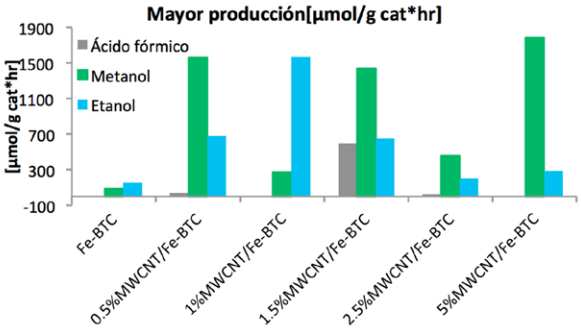


Figura 11. Resultados de evaluación fotocatalítica de los materiales con nanotubos de pared múltiple en la reacción de reducción de CO_2

La figura 12 muestra los resultados de la evaluación catalítica de la serie de materiales compósitos de SWCNT/ Fe-BTC, en la cual se observa al igual que en el caso de la serie de nanotubos de pared múltiple, el material con mayor producción hacia metanol es el de 1.5% de nanotubos de pared simple. Por lo que posiblemente la cantidad óptima de nanotubos de carbono en donde la producción es máxima respecto al material sin nanotubos de carbono es el de 1.5% para ambos nanotubos. Además, la producción y estabilidad es mayor en el caso del material con nanotubos de pared múltiple lo cual atribuimos a la estabilidad del material y a la mayor dispersión de los NTCs

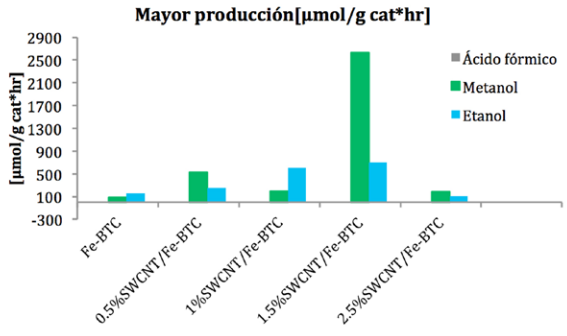


Figura 12. Resultados de evaluación fotocatalítica de los materiales con nanotubos de pared múltiple en la reacción de reducción de CO_2.

Conclusiones

Los resultados de la caracterización de ambas series mostraron las características obtenidas para ambas series. Los estudios de DRX mostraron los picos característicos del MOF Fe-BTC y de la presencia de los NTCs.

Las morfologías que se encontraron por medio de MEB demostraron como los nanotubos de carbono están muy dispersos en el MOF y como los NTCs son incorporados en los poros de la MOF indicativo de una buena interacción entre ambos materiales.

Ambas series de materiales mostraron que pueden ser activados en la región del visible, siendo los materiales de la serie SWCNT los que mostraron un menor band gap.

Los datos de actividad fotocatalítica mostraron que el tipo de NTCs define la selectividad hacia los diferentes productos de la reacción. La serie de MWCNT son selectivos hacia la formación del metanol y etanol. Mientras en la serie SWCNT es selectivo hacia la formación de etanol.

En ambas series la cantidad óptima de NTCs fue de 1.5% en peso, en los cuales se observó la mayor capacidad de adsorción de CO_2 y dispersión de los NTCs.

Agradecimientos

Dra. Ana Marisela Maubert Franco, Dra. Elizabeth Rojas García, Dr. Ricardo López Medina, Dr. Fernando Rubio Marcos, Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) Madrid, España, Al Laboratorio de Química de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A), Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y al CONACyT.

Referencias

Antúnez J. N. (2016). Materiales metal-orgánicos para la transformación de CO_2 a productos de valor agregado mediante fotosíntesis artificial. Tesis de Maestría de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

Autie-Castro G., Autie M. A., Rodríguez-Castellón E., Aguirre C., Reguera E. (2015). Cu-BTC and Fe-BTC metal-organic frameworks: Role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 481:351-357.

Balasubramanian K., Burghard M. (2005). Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. Small. 1:180-192.

Black S. A. (2011). Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos del nanocomposite RuO_2/TiO_2/MWCNT/Pt en la producción fotocatalítica de combustibles solares bajo iluminación UV y VIS. Tesis Maestría, Facultad de Ciencias Departamento de Química Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.

Castañeda Ramírez A. A., Rojas-García E., Maubert -Franco A.M (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*, Núm. 2, pag. 413, ISSN: 2448-6663.

Collado B. L. (2015). Fotosíntesis artificial: Influencia de la química superficial y los procesos optoelectrónicos de la reducción de CO_2. Tesis doctorado, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.

García Martínez D.C., Degradación fotocatalítica de colorantes usando nanopartículas de titania soportadas en materiales metal-orgánicos basados en hierro, Tesis de Maestría, UAM-Azcapotzalco, 2018.

Gust D., Moore T., Moore A. (2009). Solar Fuels via Artificial Photosynthesis. *American Chemical Society.*42:1890-1898.

Harris P. J. F. (2003). Carbon Nanotubes and Related. *Cambridge University Press.*

Kim S., Kim J., Kim H, Cho H., Ahn W. (2013). Adsorption/ catalytic properties of MIL-125 and NH2-MIL-125. *Catalysis Today.*204:85-93

Kumar M., Ando Y. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 10:180-192

Oveisi A.R., Khorramabadi-zad A., Daliran S. (2016). Iron based metal-organic framework, Fe(BTC): an effective dual-functional catalyst for oxidative cyclization of bisnaphtols and tandem synthesis of quinazolin-4(3H)-ones. *Royal Society of Chemistry.* 6:1136-1142.

Rojas-García E., López-Medina R., May-Lozano M., Valero M., Maubert A.M (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate. *Materials (Basel).*7:8037-8057.

Rojas-García E., Lujano-Torres A., López-Medina R., Castañeda-Ramírez A.A., Maubert-Franco A.M. (2016). Síntesis de MWCNTs a partir de materiales híbridos metal- orgánicos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química,* Núm. 2, pag. 422, ISSN: 2448-6663.

Shen L., Liang R., Wu L., (2015). Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis.* 36:2071-2088.

Saifuddin N., Raziah A Z., Junizah A. R.(2013). Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins. *Journal of Chemistry.* 2013:1-18

Wang C., Zhang Y., Li J., Wang P. (2015). Photocatalytic CO2 reduction in metal–organic frameworks: A mini review. *Journal of Molecular Structure* . 1083:127-136.

Youn H., Kim J., Ahn W. (2011). MWCNT synthesis over Fe-BTC as a catalyst/carbon source via CVD. *Materials Letters.*65:3055-3057.

Zhu B., Yu X., Jia Y., Peng F., Sun B., Zhang M., Luo T., Liu J., Huang X. (2012). Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic Metal–Organic Coordination Polymers Prepared by Solvothermal Method and Their Application in Efficient As(V) Removal from Aqueous Solutions*. The Journal of Physical Chemistry.* 116:8601-8607

Zucal A., Opanasenko M., Rubes M., Nachtigal P., Jagiello J. (2015). Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC. *Catalysis Today*. 243:69-75.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Degradación fotocatalítica de colorantes usando nanopartículas de titania soportadas en materiales metal-orgánicos basados en hierro

García Martínez Diana Carolina[1]*, Rojas García Elizabeth[2], Rubio Marcos Fernando[3], López Medina Ricardo[1], Maubert Franco Ana Marisela[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 Unidad Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P 09340, México.
[3]Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Calle Kelsen 5, Campus de Cantoblanco, C.P. 28049, España (Madrid).

*Autor para correspondencia: ingcarolinagm@gmail.com

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
12/julio/2018

Palabras clave:
Colorantes,
MOF,
TiO_2.

Keywords:
Dyes,
MOF,
TiO_2.

RESUMEN

Se estudiaron materiales compósitos de TiO_2 en materiales metal-orgánicos (MOFs) a diferentes porcentajes, para la degradación fotocatalítica de diferentes colorantes (Orange II y Negro Reactivo 5). Los colorantes representan un daño al ecosistema, ya que son químicamente estables, no biodegradables y potencialmente cancerígenos. Recientemente, las MOFs se han estudiado como fotocatalizadores para llevar a cabo una serie de transformaciones orgánicas y proporcionar una oportunidad única para lograr un buen rendimiento en la degradación de colorantes. La MOF MIL-100 (Fe) y sus respectivos compósitos se sintetizaron y fueron caracterizados. El patrón DRX de TiO_2/MIL-100 mostró ser muy similar al reportado en la literatura; por lo que, la estructura de MIL-100 se conserva después de la incorporación del TiO_2. Se demostró que las MOF son muy activas en la degradación de los colorantes estudiados, por lo que estos materiales son muy prometedores para eliminar los colorantes de las aguas residuales.

ABSTRACT

The dyes represent a huge damage to the ecosystem, since they are chemically stable, non-biodegradable and potentially carcinogenic. The materials so-called metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of crystalline materials formed by the coupling of metallic clusters through the organic ligands. Recently, the MOFs have been studied as photo catalysts to carry out a number of organic transformations and provide a unique opportunity to achieve a good performance in the dyes degradation. The MOF MIL-100 (Fe) and their respective composites have been synthesized. The synthesized materials were characterized. The spectrum of TiO_2/MIL-100 showed to be very similar to reported in the literature, so that the structure of MIL-100 is preserved after the incorporation of the TiO_2. The MOFs were shown to be very active in the degradation of Reactive Black 5 and Orange II dyes, so that these materials are very promising for eliminating dyes from the wastewater.

Introducción

En la actualidad y desde hace algunos años existe un deterioro ambiental que día con día va en continuo aumento, como el ocasionado en los ríos y lagos los cuales han sido objeto de una severa contaminación. Este problema es producto principalmente de las actividades humanas; sin embargo, el principal problema son las industrias las cuales generan grandes cantidades de aguas residuales que son desechadas a los ríos y mares contaminándolos, causando graves problemas ambientales, de salud y deteriorando los sistemas acuáticos. Actualmente, un gran número de contaminantes orgánicos se pueden encontrar, tales como: los colorantes, fenoles, aceites, grasas, pesticidas, detergentes, productos farmacéuticos, etc., siendo los colorantes los que se encuentran en mayor concentración, dado que del total de los contaminantes de las aguas residuales representan del 17 al 80 %.

Los colorantes son moléculas muy complejas, químicamente muy estables, no degradables en agua y causantes de una severa contaminación. Uno de los retos importante es disminuir este problema. En las últimas décadas, se han reportado varios métodos de eliminación de colorantes, algunas industrias han aceptado éstos; sin embargo, no han sido del todo efectivas. Por lo que hay una necesidad enorme de encontrar tratamientos alternativos que sean eficaces y rentables para la eliminación de los colorantes (Anjaneyulu et al., 2005). El estudio y desarrollo de nuevos procesos en la ciencia han alcanzado buenos resultados, aunque de limitada producción y por ende de elevado costo.

Entre los colorantes azoicos, el Orange II (Figura 1) representa más de 15% de la producción mundial de colorantes utilizados en la industria de fabricación textil. El Orange II es un tensioactivo aniónico clasificado como ácido. Es resistente a la degradación de la luz, a la acción de O_2 y ácidos o bases comunes (Riaza et al., 2012).

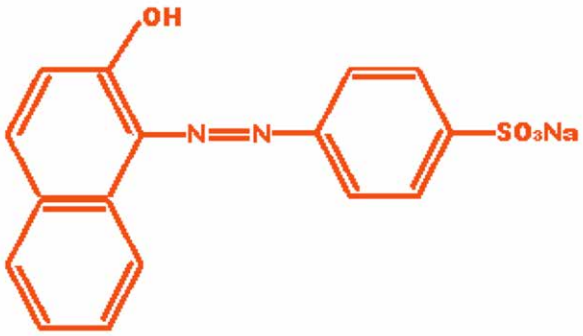


Figura 1. Estructura química del Orange II (Riaza et al., 2012).

El Negro Reactivo 5 (NR5) (Figura 2), es uno de los colorantes reactivos más utilizados para el acabado textil (Lucas & Peres, 2006), es un colorante orgánico muy tóxico, las aguas residuales sufren las consecuencias debido a que aproximadamente más del 15% de su contenido se desecha en éstas (Castellanos et al., 2012).

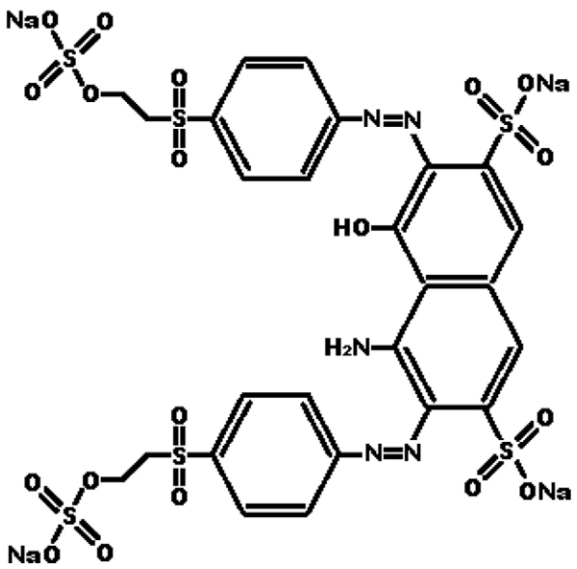


Figura 2. Estructura química del Negro Reactivo 5.

Las tecnologías industriales para el tratamiento de aguas residuales en la actualidad, tales como la adsorción y la coagulación, pueden separar estos contaminantes, pero no por completo "eliminarlos" o "destruirlos" en compuestos orgánicos biodegradables o menos tóxicos (Wang et al., 2014). Una alternativa ha sido utilizar la fotocatálisis por medio de catalizadores semiconductores, logrando oxidar las moléculas orgánicas en productos menos tóxicos o llevar a cabo la mineralización completa de los mismos (H_2O y CO_2).

Hasta la fecha, el TiO_2 ha sido el fotocatalizador de mayor éxito debido a su alta eficiencia, bajo costo y disponibilidad. Las últimas investigaciones sobre nuevos materiales fotocatalíticos, ya sean semiconductores o no, han emitido una serie de posibles sustitutos, en especial en el caso de las aplicaciones que hacen uso de la luz solar (Nasalevich et al., 2014).

La síntesis de nuevos materiales ha sido reconocida como el elemento más esencial en el avance de la tecnología, una amplia investigación en el diseño y síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) ha dado lugar a numerosos desarrollos prácticos y conceptuales (Yaghi et al., 2003).

Las MOFs son una nueva clase de materiales cristalinos, que actualmente son de gran interés para diferentes aplicaciones. Recientemente, también se han examinado como fotocatalizadores para conducir un número de transformaciones orgánicas (Wang et al., 2012).

Los materiales híbridos llamados Redes Metal-Orgánicas (MOFs por sus siglas en inglés) son una clase de materiales cristalinos que se obtienen a partir de la unidad de construcción secundaria (SBU por sus siglas en inglés) constituida de iones metálicos o clústeres y ligandos orgánicos bien definidos, conectados por enlaces de coordinación de fuerza moderada (Nasalevich et al., 2014). La capacidad de diseñar redes extendidas micro o mesoporosas e incorporar moléculas competentemente funcionales, ha abierto la puerta a muchas aplicaciones potenciales a las MOFs (Wang et al., 2012).

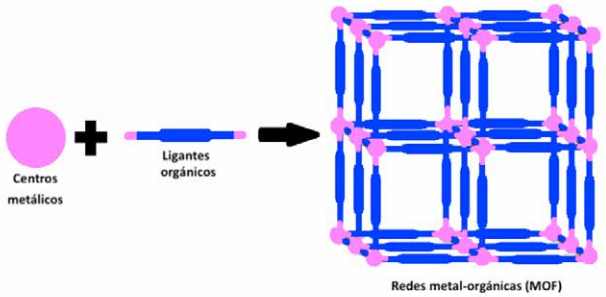


Figura 3. Estructura básica MOF (Nasalevich et al., 2014).

Las MOFs han probado ser materiales muy versátiles ya que, se pueden agregar diferentes funcionalidades, ya sea en su componente orgánico o en el clúster metálico por lo que su rango de aplicaciones ha ido desde la adsorción, separación de gases, catálisis y más recientemente la fotocatálisis, donde se han obtenido resultados muy prometedores.

Por lo general, las MOFs se sintetizan a baja temperatura (<250 °C). La síntesis hidrotermal/solvotermal es el método más utilizado para sintetizar estos materiales (Singh & Hardi , 2013; Yuan et al., 2010). En conjunto con el agua (es el solvente utilizado con mayor frecuencia en las síntesis), los principales disolventes son alcoholes, formamidas dialquilo y piridinas. Los parámetros químicos pertinentes de la síntesis son: el pH (principalmente ácido), las concentraciones de los precursores metálico y orgánico (que puede variar en un amplio rango) y la temperatura (parámetro fundamental) (Férey, 2008). Las síntesis con el método hidrotermal/solvotermal a menudo conducen a los problemas por el uso de disolventes, donde estas moléculas se quedan ocluidas en la red. Debido a su efecto plantilla, la eliminación posterior del disolvente puede causar el colapso de la red (Klimakow et al., 2010).

Por lo que, la síntesis de las MOFs exige el desarrollo de nuevos métodos utilizando tiempos cortos de reacción y altos rendimientos (Tomislav & László, 2009). Además, se requiere que sean más ecológicas que las basadas en el método solvotermal convencional. La síntesis mecanoquímica tiene un potencial significativo en ese sentido, ya que ofrece tiempos de reacción cortos y evita el uso de grandes cantidades de solventes y de altas temperaturas (Pichon et al., 2006).

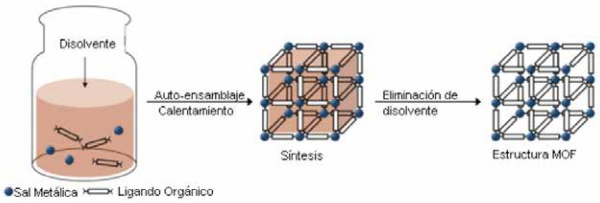


Figura 4. Síntesis hidrotermal/solvotermal de estructuras MOF (Kupplera et al., 2009).

Lo anterior motivado en gran parte por una demanda de solucionar los problemas de contaminación, en vista de sus aplicaciones potenciales en la degradación de contaminantes orgánicos. Está claro que las denominadas MOFs proporcionan una oportunidad única para explorar nuevos catalizadores y lograr un buen rendimiento frente a la degradación de contaminantes orgánicos (Wang et al., 2014).

Por ello en el presente proyecto se sintetizó la MOF MIL-100 basada en hierro y materiales compósitos basados en nanopartículas de TiO_2 y MOFs mediante el método hidrotermal/solvotermal. Éstos se caracterizaron para determinar sus propiedades fisicoquímicas y finalmente fueron evaluados en la reacción de degradación de colorantes.

Metodología

Síntesis de la MOF

Se sintetizó la MOF MIL-100 (Fe) por el método hidrotermal/solvotermal. Así como también se le incorporaron pequeñas cantidades de TiO_2 (0.5, 1 y 2.5%) a la MOF MIL-100 (Fe). El procedimiento que se siguió en la síntesis del MIL-100 (Fe) es el siguiente: se pesaron 1.6644 g del ligando orgánico (ácido tereftálico, $C_9O_6H_6$) y 1.9464 g de la sal metálica de hierro ($FeCl_3 \bullet 6\ H_2O$) las cuales se disolvieron en 60 mL de agua. La mezcla fue colocada en un autoclave de 100 mL a 130 °C por 72 horas (Figura 5).

Finalmente, el sólido obtenido se filtró y lavó por 3 días con acetona, posteriormente se secó al aire (Canioni et al., 2011; Wang & Li, 2016).

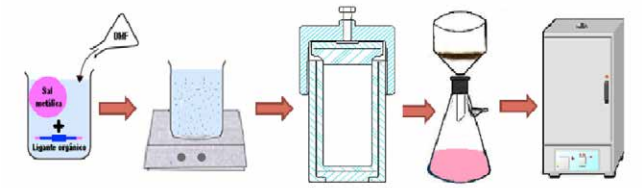


Figura 5. Síntesis hidrotermal/solvotermal con autoclave.

Síntesis de las nanopartículas de TiO_2

Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron por el método sonoquímico. Se realizó una mezcla de 10 mL de acetona con 10 mL de metanol; posteriormente, ésta se incorporó a 30 mL de isopropóxido de titanio. La mezcla obtenida se expuso a una radiación ultrasónica a 38 KHz por 50 minutos. A los 40 minutos de haber aplicado la radiación ultrasónica se añadieron gota a gota 1.5 mL de H_2O_2; al término de la incorporación, se concluyó con los 10 minutos restantes de la radiación ultrasónica. El producto de síntesis obtenido se secó en una parrilla con agitación magnética a una temperatura no mayor a 120°C, hasta que se obtuvo el polvo libre de solvente. Éste se calcinó por 2 horas a 350°C en flujo de aire (Figura 6) (Reyes, 2009).

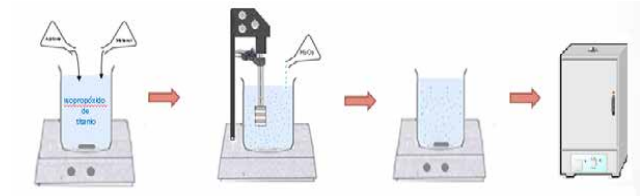


Figura 6. Síntesis sonoquímica.

Síntesis de los materiales soportados TiO_2/MOF por el método solvotermal/hidrotermal

Los materiales soportados con titania se sintetizaron por el método solvotermal/hidrotermal. En este caso se utilizó la misma metodología usada en la síntesis de la MOF. Sin embargo, cuando la sal metálica (Fe) y el ligando orgánico (ácido trimésico) fueron disueltos completamente durante agitación continua, se adicionó la cantidad exacta correspondiente al porcentaje requerido (0.5%, 1% 2.5%) de TiO_2 (Figura 7). Posteriormente se continuó con la metodología de la síntesis de la MOF.

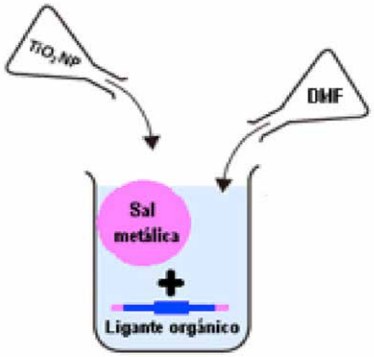


Figura 7. Incorporación de las nanopartículas de titania.

Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por las diferentes técnicas que se muestran a continuación:

Tabla 1. Diferentes técnicas de caracterización de los materiales objeto de estudio.

Análisis	Equipo	Medición
Difracción de Rayos-X (DRX)	Philips X'Pert	Estructura cristalina y tamaño de cristal
Espectroscopia Raman	Renishaw InVia	Vibraciones de los grupos funcionales
Espectroscopia FTIR	Thermo Scientific Nicolet 750	Vibraciones de los grupos funcionales
Espectroscopia UV-Vis	Varian Cary 1G	Banda prohibida
Microscopia Electrónica de Barrido	Hitachi S-3500N	Morfología y análisis químico elemental

Evaluación catalítica convencional

La reacción fotocatalítica se realizó en un reactor de vidrio con sistema de recirculación para mantener la temperatura constante, en la parte superior del reactor se colocó a una distancia de 18.5 cm, una lámpara de 50 W y 50 Hz, en la región del visible (Figura 8). Para todas las pruebas fotocatalíticas con los diferentes materiales, se dispersaron 5 mg de fotocatalizador en 25 mL de colorante con una concentración de 25 mg/L a pH de 4.3. Antes de irradiar la solución con la lámpara, la reacción se dejó agitando durante 30 min en ausencia de luz para llevar a cabo el equilibrio del proceso de adsorción-desorción del colorante con el fotocatalizador (Chan et al., 2016).

Después de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se adicionó el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Posteriormente, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción (cada 15 min hasta terminar la degradación del colorante), y éstas se filtraron mediante una membrana Millipore Millex- LCR Hydrophilic con diámetro de poro de 0.45 µm. Las concentraciones del colorante residual en las muestras obtenidas en función del tiempo de reacción, se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent Technologies, serie Cary 100). Previamente, el equipo fue calibrado con soluciones de diferentes concentraciones (5, 10, 25, 50 y 70 mg/L), para determinar la concentración del colorante residual en las muestras, siguiendo la banda de absorción a 598 nm para el Negro Reactivo 5 y 485 nm para el Orange II.

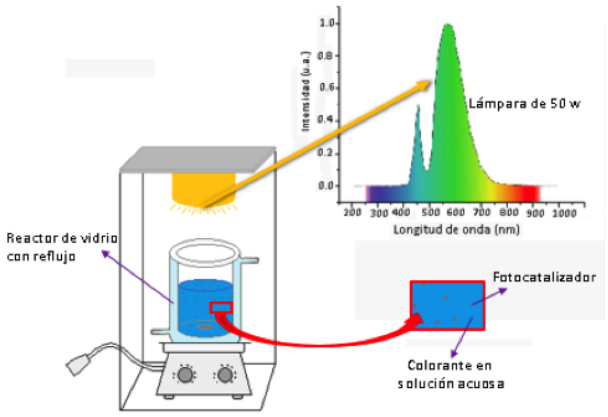


Figura 8. Instalación para la evaluación fotocatalítica.

Las curvas de calibración de los colorantes: Negro Reactivo 5 (Figura 9) y Orange II (Figura 10) se realizaron aplicando la ley de Lambert-Beer (A = εbC), y de ellas se obtuvo la pendiente εb, que sirvió para determinar la concentración del colorante sin reaccionar.

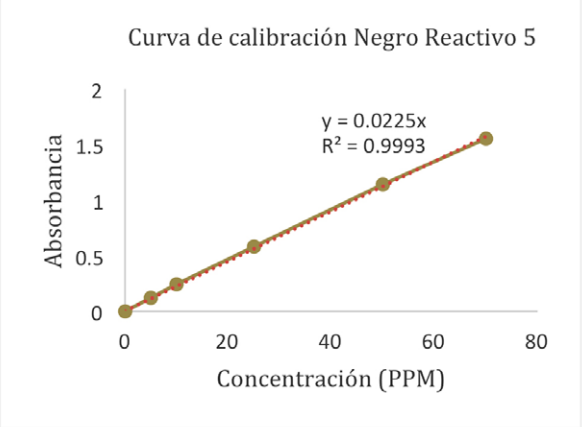


Figura 9. Curva de calibración para el colorante Negro Reactivo 5.

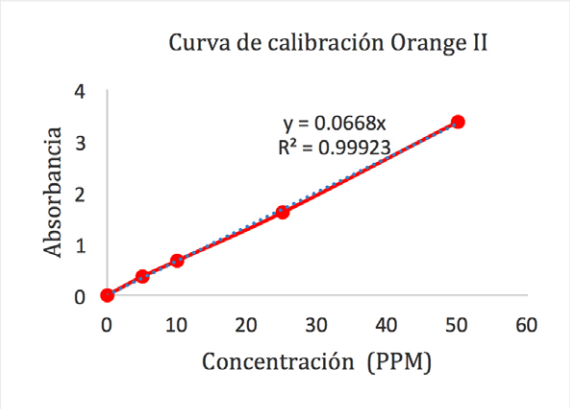


Figura 10. Curva de calibración para el colorante Orange II.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X de las nanopartículas de TiO_2

La Figura 11 muestra el patrón de difracción de Rayos-X de las NPs de TiO_2 (Preeti et al., 2013). Se observaron picos de difracción en 2θ = 25, 37, 48, 54, 55, 62, 71 y 75°, los cuales son característicos de la fase anatasa del TiO_2. El tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Sherrer utilizando el pico de mayor intensidad en 2θ =25°, correspondiente al plano (101), es de 43.1 nm, con lo cual se clasifica como un material nanoestructurado.

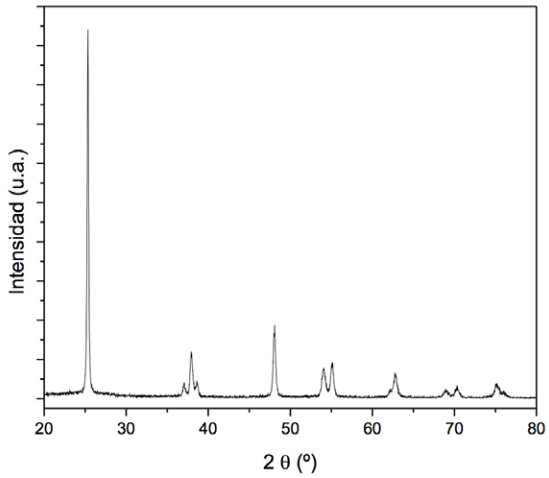


Figura 11. Patrón de difracción de NPs de TiO_2 sintetizado.

Difracción de Rayos-X MOF MIL-100 (Fe)

En la Figuras 12 se muestran los patrones de difracción de Rayos-X correspondientes a la MOF MIL-100 (Fe) y de los incorporados con las NPs de TiO_2. Todos presentan los picos semejantes a los reportados en la literatura (Canioni et al., 2011). El pico más intenso mostrado en 2θ = 10.97°, se utilizó para calcular el tamaño de cristal

con la ecuación de Scherrer, y todos los materiales mostraron un tamaño de cristal de 7.2 nm.

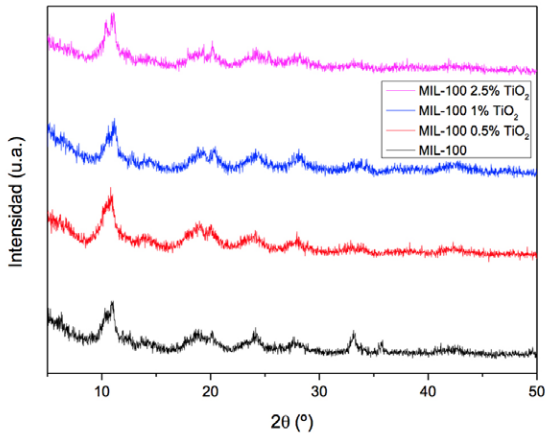


Figura 12. Patrones de difracción de la MOF MIL-100 (Fe) y materiales incorporados con diferentes porcentajes en peso de TiO_2.

Espectroscopia UV-Vis

La energía de banda prohibida (Eg) de las muestras se determinó a partir de la transformación de los espectros UV-Vis de reflectancia difusa tratados con la ecuación de Tauc (Bian et al., 2009). Para determinar la banda prohibida directa e indirecta de los sólidos, éste se obtiene dibujando una recta tangente a la pendiente generada en una transición electrónica como se muestra en la Figura 13. Los valores de Eg para los materiales se muestran en la tabla 2.

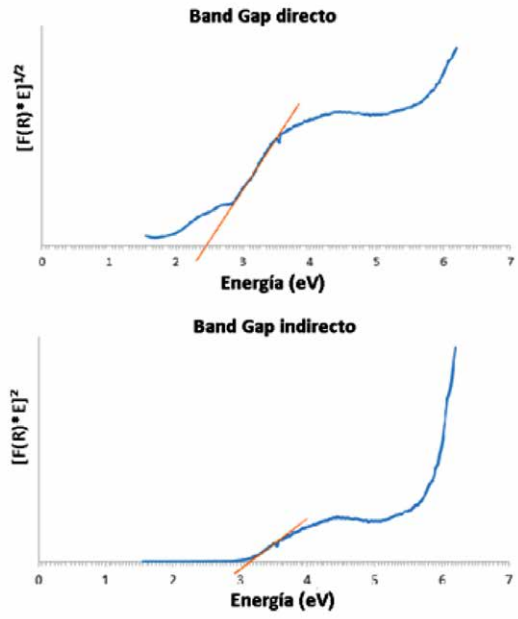


Figura 13. Determinación de la banda prohibida MOF.

Tabla 2. Banda prohibida de los materiales.

Materiales	Valores de Eg	
	Gap Directo	Gap Indirecto
MIL-100 (Fe)	1.95	2.72
MIL-100 0.5 %NPs TiO_2	1.96	2.72
MIL-100 1 %NPs TiO_2	1.94	2.72
MIL-100 2.5 %NPs Ti_02	1.94	2.72

Debido a que la energía de banda prohibida es una referencia de la cantidad de energía mínima requerida para la generación de los portadores de carga, éste se considera un criterio importante en procesos fotocatalíticos.

La incorporación de óxido de titanio en los materiales compósitos disminuye ligeramente el Eg debido a que la cantidad añadida de titania fue muy pequeña. Esta transferencia de carga suprime sustancialmente la recombinación del electrón-hueco en el semiconductor; así como, también suministra electrones de larga duración para la reducción de las moléculas adsorbidas en la MOF (Figura 14) (Crake et al., 2017).

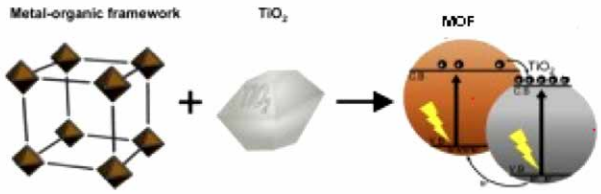


Figura 14. Material MOF/TiO_2.

La disminución de la banda prohibida ayuda a una mejor degradación de los colorantes, siendo clave si los electrones fotoexcitados pueden transferirse efectivamente del semiconductor al MOF (Li et al., 2014).

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman mostrados en las Figura 15 son característicos de MOFs con ligando orgánico BTC (MIL-100). Las vibraciones que se muestran en todos los espectros pueden ser divididas en dos regiones. La primera zona por arriba de los 740 cm^{-1} están asociadas al ligando orgánico, donde están presentes vibraciones C-H (entre 826 y 762 cm^{-1}) y vibraciones C=C (1612 y 1003 cm^{-1}) de los anillos del benceno y las vibraciones de los grupos carboxilato (1546 y 1461 cm^{-1}). En la segunda

región ubicada por debajo de 600 cm^{-1}, se logra observar la interacción del metal (Fe) coordinado con los átomos de oxígeno de la parte orgánica.

En el caso de las muestras con nanoparticulas de TiO_2, se muestran vibraciones (148, 195, 396, 514, 637 cm^{-1}) correspondientes a la fase anatasa de la titania (Lubas et al., 2014). La vibración principal ubicada en 148 cm^{-1} se muestra en los materiales incorporados, lo cual es indicativo de la presencia del TiO_2 en los materiales compósitos. La señal hace referencia a la presencia de la titania en su fase anatasa y se puede observar claramente en las MOFs que tienen 1% y 2.5% en peso de titania.

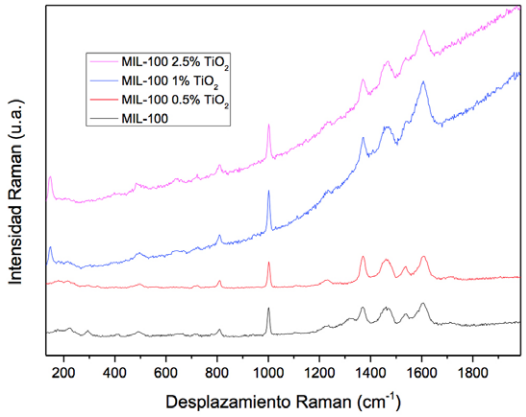
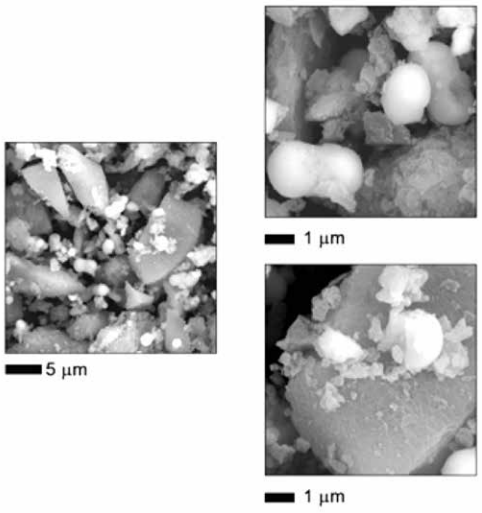


Figura 15. Espectro Raman MOF MIL-100 y materiales compósitos.

Microscopia Electrónica de Barrido

En la Figura 16 se observan las micrografías del MOF Mil-100 (Fe) y se pueden observar aglomeraciones constituidas por estructuras esféricas formadas por capas, dando a estos materiales la característica de ser muy porosos. Los resultados de los análisis EDS efectuados mostraron que está principalmente compuesto por C y Fe.



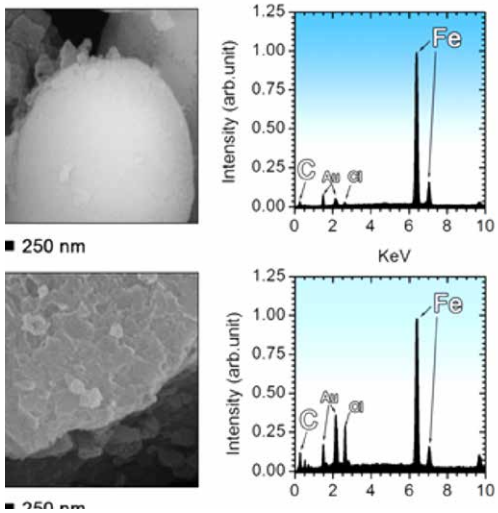


Figura 16. Microscopia MOF MIL-100 (Fe).

Espectroscopia IRTF

Los espectros IRTF de la MOF MIL-100 (Fe) y materiales compósitos son mostrados en la Figura 17, en donde se observan bandas anchas centradas alrededor de los 3450 y 3650 cm^{-1}, las cuales son atribuidas a vibraciones de los grupos OH y de los grupos –OH de agua adsorbida en la superficie (Huang et al., 2017). También, se presentan bandas a 1644 y 1373 cm^{-1} correspondientes a los grupos vibracionales OCO- asimétricos y simétrico, respectivamente. Mientras que vibraciones de estiramiento correspondientes a las vibraciones C=C aparecen en 1587 y 1450 cm^{-1}, estas vibraciones son atribuidas al anillo bencénico del ligando orgánico y fueron observadas en todas las muestras. Además, las bandas en 762 y 712 cm^{-1} son asignadas a los grupos de estiramiento del anillo bencénico (C-H). Finalmente, se observan bandas de baja intensidad entre 500-700 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones M-O (M=metal). En las dos series se pueden observar estas bandas, lo cual indica que la estructura del material se mantiene después de la incorporación de las NPs del TiO_2.

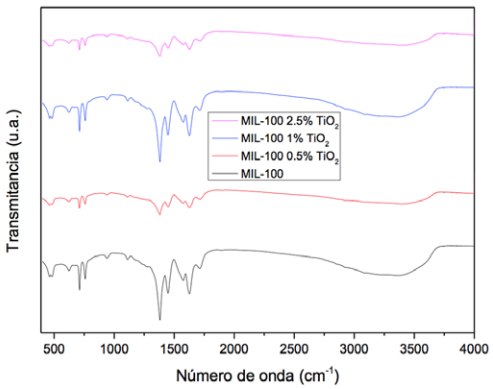


Figura 17. Espectros IRTF MIL-100 (Fe).

Reacción fotocatalítica

Evaluación catalítica del Negro Reactivo 5 (NR5)

En la Figura 18 se muestran los espectros UV-Vis del seguimiento de la degradación del colorante Negro Reactivo 5, utilizando el MOF MIL-100 2.5%TiO_2 en función del tiempo. En ésta se observa una banda intensa de absorción en 598 nm correspondiente al grupo cromóforo N=N, siendo éste el pico característico, el cual fue utilizado para seguir la cinética de la reacción. La tabla 3 muestra los porcentajes de degradación del colorante Negro Reactivo 5 (NR5) en función del tiempo de reacción.

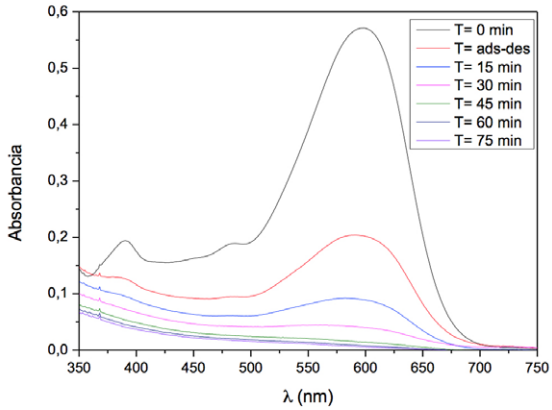


Figura 18. Espectros UV-Vis degradación del colorante Negro Reactivo 5 con la MOF MIL-100/2.5%TiO_2.

Se observa que la incorporación de las NPs TiO_2 en la MOF mejora ligeramente el porcentaje de degradación del colorante Negro Reactivo 5, relacionado con una ligera disminución de la banda prohibida. Comparando todos los materiales en 105 minutos de reacción, se observó que el material MIL-100 2.5% TiO_2, mostró el mayor porcentaje de remoción del colorante.

Tabla 3. Degradación del colorante Negro reactivo 5.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-100	105	92.5
	120	98.3
MIL-100 0.5% TiO_2	105	93.7
	120	95.8
MIL-100 1% TiO_2	105	97.7
	120	96.8
MIL-100 2.5% TiO_2	105	99.0
	-----	-----

La degradación de la molécula del colorante Negro Reactivo 5 es compleja ya que sus anillos aromáticos y su grupo cromóforo la hace muy estable (Figura 2). La MOF logró degradar el colorante Negro Reactivo 5 en un tiempo máximo de 150 minutos; mostrando en la Figura 19, dos etapas importantes de la reacción: la primera fue a los 30 minutos, correspondiente al proceso de adsorción-desorción del colorante con la superficie del fotocatalizador sin el efecto de la luz, y la segunda etapa después del equilibrio adsorción-desorción, la degradación del colorante NR5.

Cuando la luz alcanzó la superficie de la MOF, ésta provocó la generación de electrones y huecos en las bandas. La incorporación de las NPs de titania ayudaron a que la degradación del colorante se incrementara; además, con el aumento de la concentración de titania se degradó mayor cantidad de colorante en un menor tiempo. El TiO_2 permitió que haya una separación más eficiente entre los pares electrón-hueco fotogenerados y por lo tanto, mejoró la actividad fotocatalítica.

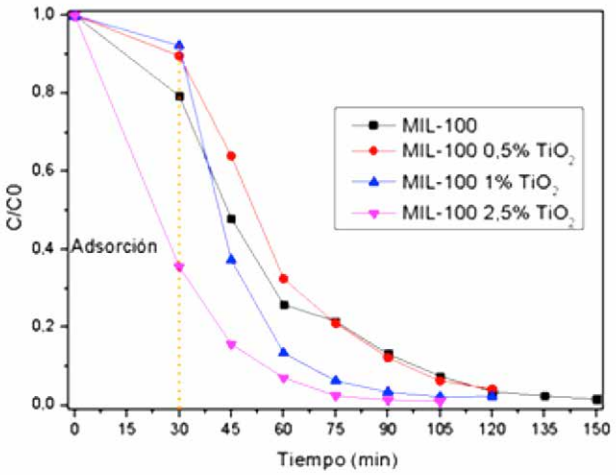


Figura 19. Concentración (C) entre concentración inicial (CO_0) del colorante NR5 con la MOF MIL-100 (Fe).

Evaluación catalítica del Orange II

En la Figura 20 se muestran los espectros UV-Vis en su absorbancia máxima a 585 nm disminuyendo paulatinamente conforme aumenta el tiempo de degradación para el colorante Orange II, a los 150 minutos de estar expuesto a la luz se elimina casi por completo el colorante.

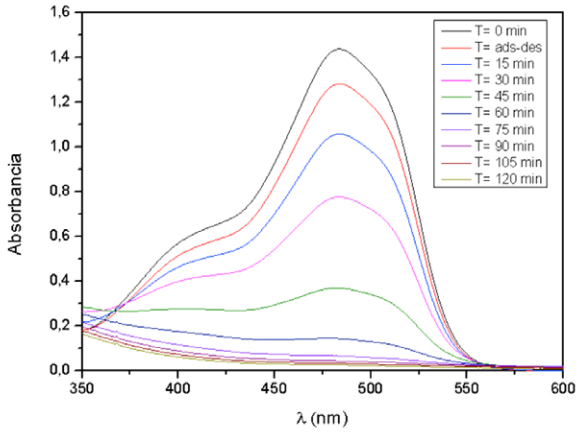


Figura 20. Degradación del colorante Orange II con la MOF MIL-100/2.5%TiO_2.

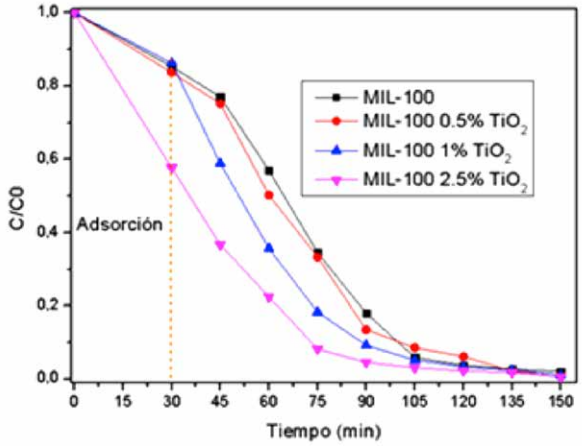


Figura 21. Gráficas de Concentración (C) entre concentración inicial ($C0_0$) del Orange II.

En la Figura 21 y Tabla 4, se muestra que el fotocatalizador que removió la mayor cantidad del colorante Orange II (**99.5%** en 150 minutos de reacción) fue el MIL-100/2.5% TiO_2.

Tabla 4. Degradación del colorante Orange II.

Material	Tiempo (min)	Colorante removido (%)
MIL-100	150	97.9
MIL-100 0.5% TiO_2	150	98.9
MIL-100 1% TiO_2	150	98.9
MIL-100 2.5% TiO_2	150	99.5

Cinética de degradación de los colorantes

El modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood describe la cinética de degradación fotocatalítica y es expresado como sigue:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}$$

donde: k_r es la constante de reacción intrínseca y K_{ad} es la constante de adsorción en el equilibrio. Si la adsorción es débil y la concentración del compuesto orgánico es baja, el factor $K_{ad}C$ puede ser despreciado de manera que la ecuación se simplifica a una cinética de pseudo-primer orden con una constante de reacción aparente $K_{app} = k_r K_{ad}$. Después de integrar en el intervalo [C, C_0] se obtiene:

$$\ln \frac{C}{C_o} = K_{app} t$$

Así, al graficar el tiempo vs. $\ln(C/C_0)$ se obtiene una recta, donde la pendiente será la constante de reacción aparente. La Tabla 5 muestra las contantes de reacción aparente y los coeficientes de correlación R^2, de la degradación del colorante Negro Reactivo 5 y Orange II.

Tabla 5. Parámetros cinéticos de la degradación.

	COLORANTE			
	Negro Reactivo 5		Orange II	
Material	K_{app} (min^{-1})	R^2	K_{app} (min^{-1})	R^2
MIL-100	0.255	0.95	0.0236	0.86
MIL-100/0.5% TiO_2	0.0234	0.89	0.0244	0.86
MIL-100/1% TiO_2	0.0335	0.92	0.027	0.93
MIL-100/2.5% TiO_2	0.0453	0.98	0.0322	0.96

El catalizador MIL-100/2.5%TiO_2 es el que presentó la constante de reacción más alta para los dos colorantes siendo de 0.0453 min^{-1} para el Negro Reactivo 5 y de 0.0322 min^{-1} para el Orange II, siendo resultados coherentes a los mostrados en la actividad catalítica.

Conclusiones

La MOF fue exitosamente sintetizada por el método solvotermal/hidrotermal. La incorporación de las NPs de TiO_2 no afectó la estructura cristalina de la MOF.

La banda prohibida de los materiales logró disminuirse con la incorporación de las NPs de TiO_2, con lo cual una menor energía es necesaria para activarlos; además, todos los materiales mostraron que pueden ser activados en la región del visible.

Los fotocatalizadores propuestos en este trabajo mostraron ser una buena alternativa ya que mostraron resultados muy prometedores en la degradación de los colorantes con estructuras diferentes.

La degradación fotocatalitica de los colorantes es una buena alternativa para mineralizar éstos completamente mediante el uso de los materiales compósitos como los estudiados en este trabajo, requiriendo 150 minutos para eliminar completamente los colorantes en disoluciones de 25 ppm.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme cumplir una de mis metas y llenarme de aprendizajes.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado (Diana Carolina García Martínez).

A las doctoras Ana Marisela Maubert Franco y Elizabeth Rojas García por brindarme la oportunidad de desarrollar la investigación de este proyecto, por el apoyo, compromiso y facilidades que me fueron otorgadas.

Al Dr. Fernando Rubio Marcos por su apoyo y asesoría.

Referencias

Ana Lazuen Garay, Anne Pichon & Stuart L. James, 2006. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chemical Society Reviews,* 36(6), 846-855.

Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N. & Suman Ray, S., 2005. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology,* 4, 245 -273.

Bian, L., Song, M., Zhou, T. & Zhao, X., 2009. Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO2.. *J. Rare Earths,* 27(3), 461-468.

Canioni, R., Roch-Marchal, C. & Horcajada, P., 2011. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe). *Journal of Materials Chemistry,* 21(4),. 1226-1233.

Castellanos , M., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A., & Daza, C., 2012. Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe_2O_3 soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. *Universitas Scientiarum,* 17(3), 303 -314.

Chan, W. S., Joon, C. J. & Chin, W. L., 2016. Fe-doped mesoporous anatase-brookite titania in the solar-light-induced photodegradation of Reactive Black 5 dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 68, 153-161.

Crake, A., Christoforidis, K., Kafizas, A., Zafeiratos, S., & Petit, C., 2017. CO_2 capture and photocatalytic reduction using bifunctional TiO_2/MOF nanocomposites under UV–Vis irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental,* 210, 131-140.

Férey, G., 2008. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews,* 31(1), 191-214.

Gonzáles Reyes, L., 2009. *Síntesis sonoquímica de TiO_2 y estudio de sus propiedades optoelectrónicas.* Tesis Doctoral ESIQIE, IPN.

Huang, S., Yang, K.-L., Liu, X.-F., Pan, H., Zhang, H., & Yan, S., 2017. MIL-100(Fe)-catalyzed efficient conversion of hexoses to lactic acid. *Royal Society of Chemistry RSC Advances,* 7, 5621-5627.

Klimakow, M., Klobes, P. & Thünemann, A. 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(18), 5216-5221.

Kupplera, R. J., Timmonsb, D. J., Fanga, Q.-R., Lia, J.-R., Makala, T. A., Younga, M. D., Zhoua, H.-C., 2009. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews,* 253(23), 3042 - 3066.

Li, R., Hu, J., Deng, M., Wang, H., Wang, X., Hu, Y., . . . Xiong, Y., 2014. Integration of an Inorganic Semiconductor with a Metal–Organic Framework: A Platform for Enhanced Gaseous Photocatalytic Reactions. *Advanced Materials,* 26(28), 4783-4788.

Lubas, M., Jasinski, J., Sitarz, M., Kurpaska, L., Podsiad, P., & Jasinski, J., 2014. Raman spectroscopy of TiO_2 thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 133,. 1-892.

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(3), 236 -244.

Nasalevich, M. A., van der Veen, M., Kapteijin, F. & Gascon, J., 2014. Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *Cryst Eng*

Comm, 16(23), 4919 -4926.

Nasalevich, M., Veen, M. v. d. & Kapteijn, F., 2014. Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges. *Cryst Eng Comm,* 16(23), 4919 -4926.

Pichon, A., James, S. L. & Garay, L. A., 2006. Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chemical Society Reviews,* 36(6), 846-855.

Preeti, S. M., Jignasa, N. S. & Murthy, Z., 2013. TiO2 nanoparticles synthesis for application in proton exchange membranes. *Crystal Research y Technology,* 48(11), 969-976.

Riaza, N., Chong, F. K. & Dutta, B. K., 2012. Photodegradation of Orange II under visible light using Cu–Ni/TiO_2: Effect of calcination temperature. *Chemical Engineering Journal,* 185 - 186, 108 - 119.

Romain Canioni, Catherine Roch-Marchal, Patricia Horcajada Christian Serre, Menaschi Hardi-Dan, Gérard Férey, Jean Marc Grenéche, Fréderique Lefebvre, Jong-San Chang, Young-Kyu Hwang, Oleg Lebedev, Stuart Turner and Gustaaf Van Tendeloo , 2011. Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe). *Journal of Materials Chemistry,* 21(4), 1226-1233.

Singh, N. K. & Hardi , M., 2013. Mechanochemical synthesis of an yttrium based metal–organic framework. *Chemical Commucations,* 49(10), 972-974.

Tomislav, F. & László, F., 2009. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *Cryst Eng Comm,* 11(5),. 743-745.

Wang, C.-C., Li, J.-R., Lv, X.-L., Zhang, Y.-Q., & Guo, G., 2014. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks. *Energy & Environmental Science,* 7, 2831 - 2867.

Wang, D. & Li, Z., 2016. Coupling MOF-based photocatalysis with Pd catalysis over Pd@MIL-100(Fe) for efficient N-alkylation of amines with alcohols under visible light. *Journal of Catalysis,* 342, 151-157.

Wang, J.-L., Wang, C. & Lin, W., 2012. Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis. *ACS Catalysis,* 2(12), 2630 - 2640

Yaghi, O., O'Keeffe, M., Ockwing, N., Chae, H., Eddaoui, M., & Kim, J., 2003. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature ,* 423(6941),. 705-714.

Yuan, W., O'Conno, J. & James, S. L., 2010. Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal–organic frameworks by ball milling. *Cryst Eng Comm,* 12(11), 3515-3517

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Reducción fotocatálitica de CO_2 a combustibles limpios usando NPs de ZnO encapsuladas en el MOF UiO-66 (Zr)

Cristalinas Lira Monserrat Belén[1], Pérez Soreque Gloria[1]*, Rojas García Elizabeth[2], López Medina Ricardo[1], May Lozano Marcos[1], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Col Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Ingeniería y Procesos de Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P 09340, México.

* Autor para correspondencia: gloriaps04@gmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
4/agosto/2018

Palabras clave:
Fotocatálisis
MOFs
UiO-66(Zr)

Keywords:
Photocatalysis
MOFs
UiO-66(Zr)

RESUMEN

La reducción fotocatalítica de CO_2 o fotosíntesis artificial está siendo un proceso muy estudiado en estos últimos años, siendo una alternativa en la resolución de problemas de interés ambiental. La reacción se basa fundamentalmente en convertir el CO_2 y agua en productos de valor agregado y combustibles, usando sólidos semiconductores y luz solar. Uno de ellos es el UiO-66 (Zr), un MOF que presenta una gran estabilidad en medio acuoso. La incorporación de diferentes porcentajes de NPs de ZnO en el MOF UiO-66 (Zr) permite incrementar la producción hacia metanol y etanol. Por ello, estos nuevos materiales compósitos son una buena alternativa para ser usados como fotocatalizadores en reacciones de interés ambiental como lo es la *fotosíntesis artificial*. Casi todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica, sin embargo, con diferentes selectividades. Siendo el material UiO-66 2.5%ZnO el que presenta mayor producción hacia metanol, mientras el UiO-66 1%ZnO es selectivo hacia la formación de etanol.

ABSTRACT

CO_2 reduction photocatalytic or artificial photosynthesis is a much studied process in recent years, being an alternative in the resolution of environmental problems. Basically, it is based on converting CO_2 and water to value-added products and fuels using semiconductor solids and sunlight. MOF UiO-66 (Zr) is a material very stable at aqueous condition. The production to methanol and ethanol increase to increasing the incorporation of NPs ZnO. Thus, these composite materials are a good alternative as semiconductors for reaction of environmental interest such as *artificial photosynthesis*. Almost materials showed photocatalytic activity, however, with different selectivity's. UiO-66 2.5%ZnO materials showed higher production to methanol, also UiO-66 1%ZnO material is selective to ethanol.

Introducción

En la actualidad existen problemáticas que son alarmantes para la humanidad, dos de ellas que toman gran importancia son la emisión de "Gases de Efecto Invernadero (GEI)" y "la inminente disminución en los combustibles fósiles". El principal gas de efecto invernadero es el CO_2, entre 1990 y 2015 se observó un incremento del 37% en la temperatura del planeta a causa de los GEI de larga duración, como el CO_2. En 2015 su concentración en la atmósfera, alcanzó por primera vez en la historia de la humanidad 400 ppm; por lo que, se considera como una de las principales preocupaciones ambientales (Metz et al., 2005).

Lo anterior es debido principalmente a que 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, en su mayor parte de la quema de combustibles fósiles (utilizados en la generación de energía primaria), 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 [2].

Proceso	Número de fuentes	Emisiones (MT CO_2/año)
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
Blomasa Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13 468

Ante la necesidad de preservar el ambiente, el hombre ha buscado métodos para eliminar los GEI generados en diferentes actividades, principalmente el CO_2. Por lo que se han estudiado distintos métodos para disminuir la concentración de CO_2 en la atmósfera, como son la separación/almacenamiento del CO_2, reducción electroquímica y métodos fotocatalíticos. Dentro de los métodos fotocatalíticos, recientemente la conversión fotocatalítica de CO_2 o fotosíntesis artificial a productos de valor agregado mediante el uso de un fotocatalizador y luz solar, están siendo ampliamente estudiados.

La fotosíntesis artificial simula la fotosíntesis natural de las plantas. Ésta se basa en la absorción directa o indirecta de energía por un sólido o fotocatalizador, normalmente un semiconductor de banda prohibida (Eg) entre 2.4-3.4eV. En la región entre el sólido excitado y la solución tienen lugar reacciones redox, que facilitan la conversión a productos de valor agregado, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Iturbide, 2012).

Los compuestos metal-orgánicos (MOFs por sus siglas en inglés) son materiales que han sido ampliamente estudiados en la última década, debido a su extraordinaria porosidad y funcionalidad de metales y ligandos orgánicos, haciendo de ellos uno de los materiales más prometedores para una amplia gama de aplicaciones. Los MOFs destacan por su posibilidad de controlar sus dimensiones, tamaño de poro y elevada área específica. Además, al combinarse con otros materiales adecuados, las propiedades de los MOFs pueden mejorarse adicionalmente, para perfeccionar su funcionamiento. Recientemente, el uso de MOFs como fotocatalizadores en procesos químicos está siendo de gran interés debido a las propiedades fotosensibles que presentan (Dikhtiarenko, 2015; Yagui et al, 2003).

En este proyecto se sintetizaron materiales compósitos basados en nano-partículas (NPs) de ZnO en MOFs, (xZnO/MOFs), a diferentes composiciones de ZnO (x=0.5, 1 y 2.5%) mediante el método solvotermal/hidrotermal de un paso. Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas para la determinación de sus propiedades texturales, estructurales y morfológicas. Finalmente, éstos se evaluaron en la reacción fotocatalítica de CO_2 a combustibles limpios como el metanol y etanol en luz visible.

Metodología

Síntesis del UiO-66

Los reactivos y precursores empleados se obtuvieron de manera comercial y se utilizaron sin ninguna purificación previa.

El MOF UiO-66 se sintetizó mediante el método solvotermal/hidrotermal siguiendo el procedimiento de la literatura (Ragon, 2014). Se pesaron 0.5533 g de ácido tereftálico (H_2BTC), enseguida se mezclaron con 16.1 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), durante 5 min. Posteriormente,

se agregaron 1.0733 g de cloruro de zirconio ($ZrOCl_2$) y 0.2 mL de ácido clorhídrico (HCl), lo cual se agitó hasta disolver. Lo anterior se dejó en baño de arena con sistema de recirculación a 150 °C por 24 h. El sólido obtenido se centrifugó y lavó con DMF. El procedimiento anterior se repitió con metanol y se mantuvo en agitación por 24 h, con la finalidad de intercambiar el DMF ocluido en los poros. Transcurrido el tiempo se centrifugó para retirar el metanol, y finalmente el sólido se dejó secar a 80 °C por 24 h.

Síntesis de los materiales compósitos

Los materiales compósitos (xZnO/MOF) fueron sintetizados por el método solvotermal / hidrotermal de un paso, en donde las NPs de ZnO a diferentes concentraciones (x=0.5, 1 y 2.5 %) fueron adicionadas durante la síntesis de los MOFs. Éstos se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento de la sección anterior; sin embargo, las NPs de ZnO fueron adicionadas cuando los precursores metálico y orgánico son dispersados en el solvente orgánico. Posteriormente, se siguió el mismo procedimiento.

Caracterización de los materiales

Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas tales como DRX (Philips X´Pert) usando la radiación CuKα (λ = 1.54 Å), y un barrido en 2θ de 10-80°; FTIR (Thermo Nicolet, 700); UV-Vis (espectrómetro Varian, Cary 500) en un intervalo de longitud de onda de 190 hasta 800nm; espectroscopia Raman (equipo Raman InVia Renishaw) equipado con un láser de 532 nm (verde).); fisisorción de nitrógeno a 77K (equipo BELSORP-Max de la marca Bel-Japan); y adsorción de CO_2 (equipo BELSORP-Max de la marca Bel-Japan). Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en el sistema de pretratamiento a una temperatura de 180 °C por 16 horas, en flujo de nitrógeno.

Evaluación fotocatalítica de los materiales

La fotoreducción de CO_2 a productos de valor agregado se realizó en condiciones normales de temperatura (24-30°C) y presión atmosférica (580 mm Hg). La evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados fue realizada de la siguiente manera: en un reactor de vidrio de tres bocas de 80 mL, se colocaron 40 mL de agua desionizada y se adicionaron 25 mg del catalizador a evaluar. La solución se sónico durante 10 min. Posteriormente, se conectó una línea de CO_2 mediante un difusor, el cual permite que las burbujas de este gas se dispersen en todo el líquido. Se hizo irradiar la luz UV-Vis (Figura 1). Finalmente, se tomaron alícuotas cada determinado tiempo y se filtraron para ser analizadas.

Figura 1. Sistema de evaluación para la fotorreducción de CO_2.

Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, HP5890) 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).

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

El patrón de difracción del UiO-66(Zr) y de los materiales compósitos con distintos porcentajes de NPs de ZnO es mostrado en la Figura 2. En este es posible observar picos intensos en 2θ=7.34° y 8.48° y picos de baja intensidad en 2θ= 26.2°, y entre 30° y 45°. Es importante mencionar que estos difractogramas son muy similares a los reportados en la literatura (Cam et al., 2015). En todos se aprecian picos bien definidos para el UiO-66 (Zr); así como, para los materiales compósitos a diferentes concentraciones (0.5, 1, y 2.5%) de NPs de ZnO, que comprueban la buena cristalinidad obtenida. Es decir, los casos con incorporación de NPs de ZnO no modifican la estructura del UiO-66 (Zr).

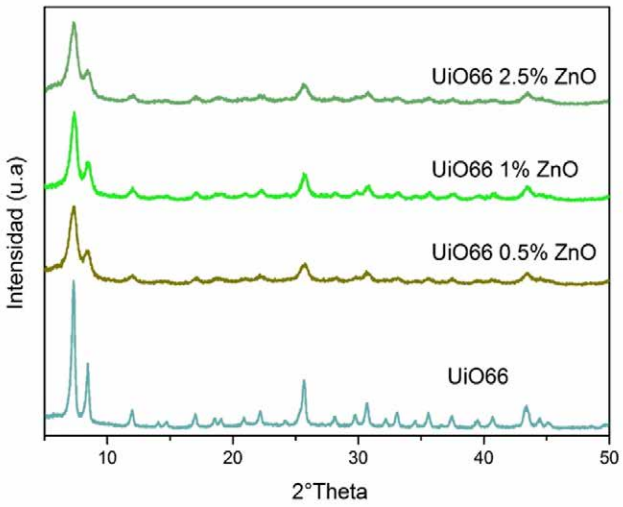


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X para la MOF UiO-66, e incorporados con NPs de ZnO.

Espectrofotometría UV-Vis

El borde de absorción de los espectros UV-Vis de los materiales sintetizados se encuentra alrededor de 330 nm.

Tabla 2. Tamaño de cristal para el UiO-66 y materiales compósitos NPs ZnO, mediante la ecuación de Scherrer.

Material	Posición del pico (°)	Tamaño de cristal (nm)
UiO-66	7.316	45.0
UiO-66 0.5%ZnO	7.314	16.9
UiO-66 1%ZnO	7.357	20.2
UiO-66 2.5%ZnO	7.352	25.3

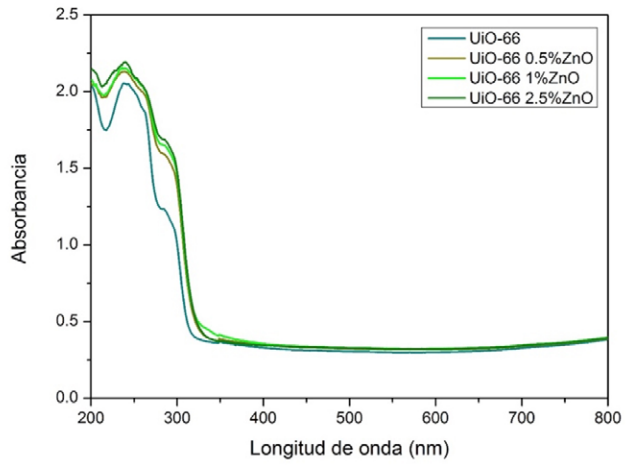


Figura 3. Espectros de absorción UV-Vis del UiO-66 y materiales compósitos.

La Tabla 3 muestra la banda prohibida del UiO-66 (Zr) y materiales compósitos con NPs de ZnO. Como se observa todos los materiales muestran una banda prohibida muy similar, lo que es indicativo que las NPs de ZnO no afectan considerablemente la banda prohibida.

Tabla 3. Banda prohibida directa e indirecta de UiO-66 y materiales compósitos con NPs de ZnO.

Catalizador	DIRECTA (eV)	INDIRECTA (eV)
UiO-66	3.86	3.82
UiO-66 0.5%ZnO	3.82	3.88
UiO-66 1%ZnO	3.81	3.86
UiO-66 2.5%ZnO	3.81	3.86

Fisisorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -77 °C para la serie UiO-66 se muestra en la Figura 4. El modelo empleado para el tratamiento de los datos de adsorción es el modelo BET. La isoterma del UiO-66 es de tipo I característica de materiales microporosos según la clasificación de la IUPAC. Sin embargo, a altas presiones relativas se observa la presencia de mesoporos en menor cantidad.

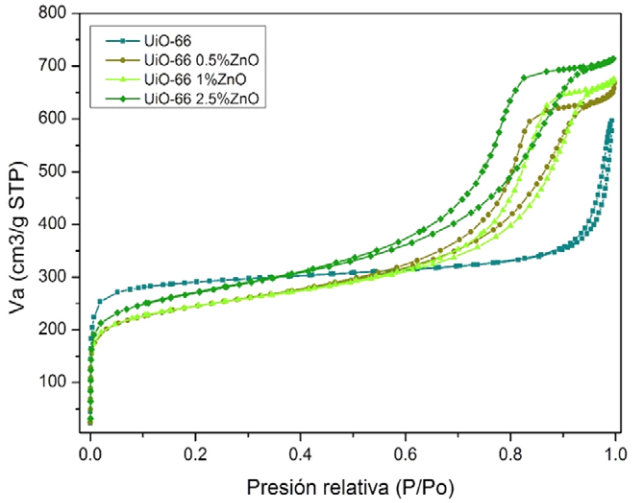


Figura 4. Isoterma adsorción-desorción para el catalizador UiO-66 y compósitos con NPs de ZnO.

Mientras que, las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en los materiales compósitos con NPs de ZnO (0.5, 1 y 2.5%) son de tipo IV y cóncavas respecto

al eje de la presión relativa, luego aumentan linealmente y finalmente se vuelven convexas. Esta isoterma es característica de sólidos mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

La Tabla 4, muestra las propiedades texturales del UiO-66 (Zr) y materiales compósitos. El tamaño del poro en todos los materiales queda definido como mesoporo.

Tabla 4. Área específica BET, diámetro y volumen de poro del UiO-66 y materiales compósitos.

Catalizador	Área BET (m^2/g)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
UiO-66	791.0	9.11	0.8456
ZnO	9.9	11.35	0.0307
UiO-66 0.5%ZnO	805.9	8.43	0.8194
UiO-66 1%ZnO	791.0	9.11	0.8456
UiO-66 2.5%ZnO	889.8	8.08	0.9156

FTIR

Se realizó el estudio FTIR para caracterizar los grupos funcionales presentes en el MOF y materiales compósitos (Figura 5). Las diferentes bandas que se encuentran entre 500 y 1700 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los ligandos orgánicos BDC; las vibraciones entre 500 y 900 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de flexión fuera del plano del enlace C-H y a 1140 cm^{-1} a las flexiones dentro del plano. Además, entre 1430 y 1625 cm^{-1} se encuentra el modo de estiramiento entre enlaces C-C.

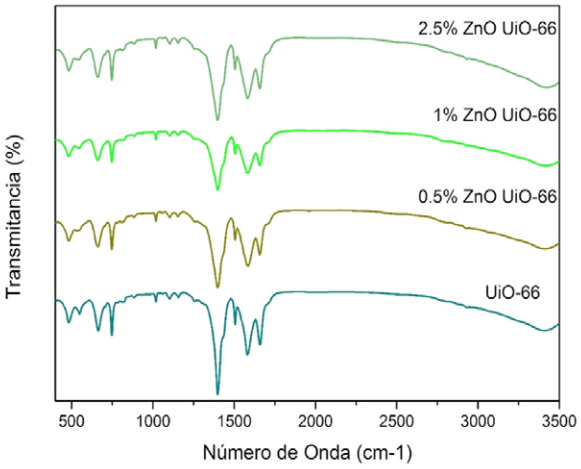


Figura 5. Espectro FTIR del UiO-66 y materiales compósitos con NPs de ZnO.

Espectroscopia Raman

El análisis de espectroscopia Raman del UiO-66 (Zr) puro (Figura 6), muestra 5 bandas localizadas en 1612 cm^{-1}, 1400 cm^{-1}, 1355 cm^{-1}, 900 cm^{-1}, 625 cm^{-1}, estos valores corresponden a los modos fotónicos presentes el UIO-66, por lo que todos los espectros Raman de los materiales compósitos corresponden al UiO-66 y similares a lo reportado en la literatura.

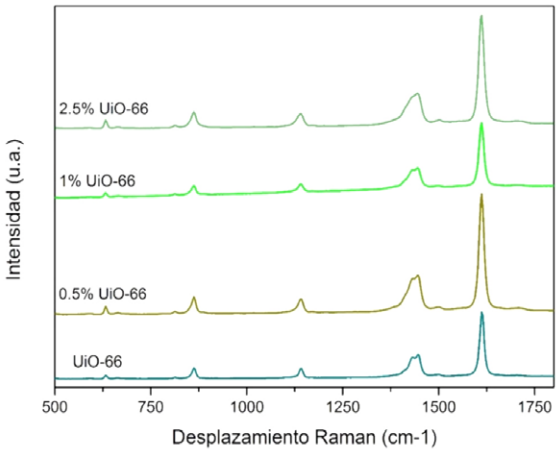


Figura 6. Espectros Raman del UiO-66 y materiales compósitos con NPs de ZnO.

Adsorción de CO_2

Las isotermas de adsorción de CO_2 obtenidas a presión baja y 25ºC brindan información acerca de la capacidad de adsorción de CO_2 de los materiales. El catalizador UiO-66, presenta la mayor capacidad de adsorción, seguido del UiO-66 1%ZnO, UiO-66 0.5%ZnO, UiO-66 2.5%ZnO como se observa en la Figura 7.

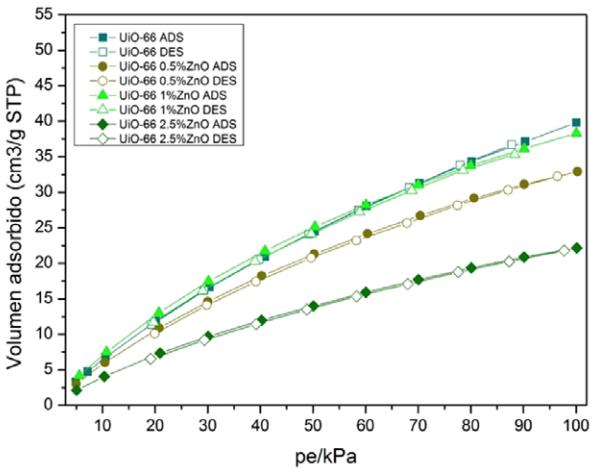


Figura 7. Isotermas de adsorción-desorción de CO_2 a 24 °C y presión baja, para el UiO-66 y materiales compósitos con NPs de ZnO.

Evaluación de los materiales sintetizados

La Tabla 5 muestra los valores máximos de producción en todos los materiales. Como se observa, el UiO-66 es selectivo hacia la formación de ácido fórmico; sin embargo, la incorporación de pequeñas cantidades de ZnO permite cambiar su selectividad hacia metanol, etanol y ácido fórmico.

Tabla 5. Productos de reacción obtenidos a 60 min de la serie UiO-66 y compósitos con NPs de ZnO.

Catalizador	Producción (μ moles)		
	EtOH	MeOH	AF
UiO-66	0	0	881.8
UiO-66 0.5%ZnO	57.1	801.7	182.7
UiO-66 1%ZnO	829.2	2492.9	334.7
UiO-66 2.5%ZnO	21.7	2856.4	18258.3

Conclusiones

Los patrones de difracción de rayos-X de polvos mostraron la estructura característica del MOF UiO-66 (Zr). La incorporación de NPs de ZnO en el MOF no modificó la estructura del MOF UiO-66 (Zr). Todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica; sin embargo, con diferentes selectividades. Siendo el material UiO-66 2.5%ZnO el que presenta mayor producción hacia metanol, mientras el UiO-66 1%ZnO es selectivo hacia la formación de etanol.

Agradecimientos

Al Dr. Miguel Angel Valenzuela por los análisis FTIR. E. Rojas agradece al SENER-CONACYT por la beca otorgada de posdoctorado.

Referencias

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.

Iturbide E. J. (2012). Síntesis y caracterización de nanopartículas cerámicas. Tesis de maestría. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dikhtiarenko, Alla. (2015), Metal-Organic Coordination Polymers Base on Ruthenium Carboxylates: Synthesis Characterization and Applications". Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Ragon F., Horcajadas P., Chevreau H., Hwuang Y. K., Lee U-H., Miller S. R., Devic T., Chang S. C. y Serre C. (2014). In Situ Energy-Dispersive Xray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. *Inorganic Chemistry* 53 (5): 2491-2500.

Yaghi O. M., M. O'Keeffe, N.W. Ockwing, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim., (2003). Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature* 423: 705-714.

Cam L. L, Thi Thuy Van Nguyen, Tri Nguyen and Tien Cuong Hoang, (2015). Synthesis, characterization, adsorption ability and activity of Cu/ZnO UiO-66 in methanol synthesis. *Int. J. Nanotechnol*, 12: 405-415.

Estudio comparativo de SiO_2-60-Cu y SBA-15-Cu, como catalizadores en una reacción multicomponentes

Cortés Gerardo Marcos Orlando[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1]*, Lomas Romero Leticia[2], Pérez Martínez Diego[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, CP 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco 186, Colonia Vicentina, Delegación Iztapalapa C.P. 09340 Ciudad de México, México.

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

Recibido:
11/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Sílicagel-60-Cu, SBA-15- Cu, MCR, triazol

Keywords:
Sílicagel-60-Cu, SBA-15- Cu, MCR. triazole

RESUMEN

Este estudio incide principalmente en la comparación de dos materiales de sílice amorfos con distintas propiedades texturales; la sílica comercial de maya 60 y el SBA-15, los cuales se modificaron vía impregnación húmeda incipiente con una sal de cobre II, para obtener dos materiales: SiO_2-60-Cu y SBA-15-Cu. Los sólidos obtenidos, se evaluaron como catalizadores en una reacción de cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (CAACu), como la azida orgánica se genera "in situ" la reacción adquiere características de multicomponentes, obteniéndose el 1,2,3 triazol correspondiente.

ABSTRACT

This study focuses mainly on the comparison of two amorphous silica materials with different textural properties; the commercial silica mesh 60 and SBA-15, which were modified via incipient wet impregnation with a copper salt II, to obtain two materials: SiO_2-60-Cu and SBA-15-Cu. The solids obtained were evaluated as catalysts in a copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction (CAACu), as the organic azide is generated "in situ", the reaction acquires multicomponent characteristics, obtaining the corresponding 1,2,3 triazole.

Introducción

Los materiales mesoporosos de la familia SBA son polimorfos de SiO_2 que poseen una gran área específica y grupos silanol terminales que los dotan de una diversidad de modificaciones como impregnaciones o funcionalizaciones orgánicas para la obtención de materiales híbridos. Como ejemplos se citan algunas aplicaciones del material SBA-15: En la producción de hidrógeno por desintegración de metano (Gómez et al., 2016) en la cual el enlace Si-C es la parte indispensable en el proceso presentando buena estabilidad térmica y resistencia al envenenamiento, como soporte de catalizador bifuncional (acido-metálico), en la isomerización de n-hexano (Pinto et al., 2016), comparando dos métodos uno mecánico de dos monofuncionales y otro bifuncional por encapsulación impregnación. Recientemente, el SBA-15-Cu anclado con acetato de cobre (Susmita et al., 2014) ha sido utilizado en reacciones CAACu de síntesis de triazoles.

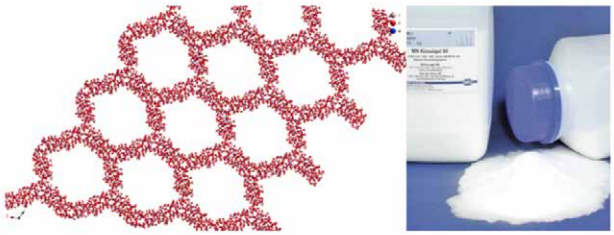


Figura 1. Ejemplo de estructura mesoporosa SBA-15 (izquierda), Sílice 60 comercial (derecha)

Reacciones multicomponentes (MCR)

En una reacción multicomponente participan al menos 3 reactivos para dar origen a un solo producto, presentan ventajas tales como cortos tiempos de reacción y economía atómica.

$$A + B + C \rightarrow ABC$$

En el presente trabajo, se prepararon dos materiales utilizando como soporte a una Silice-60 comercial y SBA-15 sintetizada, los cuales fueron impregnados con nitrato cúprico posteriormente, evaluados como catalizadores en una reacción multicomponentes usando como reactivos: cloruro de bencilo, azida de sodio y fenilacetileno.

Metodología

Síntesis del SBA-15-Cu. Se utilizó un tensoactivo como agente director de estructura *Pluronic* P123, ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) de Aldrich. Para la fuente de silicio se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS 98% Aldrich). Se mezclaron 296 mL de HCl (2M) en un recipiente de PTFE a 35°C con agitación (500 rpm) por 4h hasta la disolución, se agregó por goteo 20g de TEOS se incrementó la agitación hasta 850rpm. El gel se calentó a 95°C por 96h, el sólido obtenido se filtró y lavó con 4L de agua desionizada finalmente, el sólido SBA-15 se calcinó a 550°C por 6h con una rampa de calentamiento de 0.8°C/min (Medina-Mendoza et al., 2011), Figura 2.

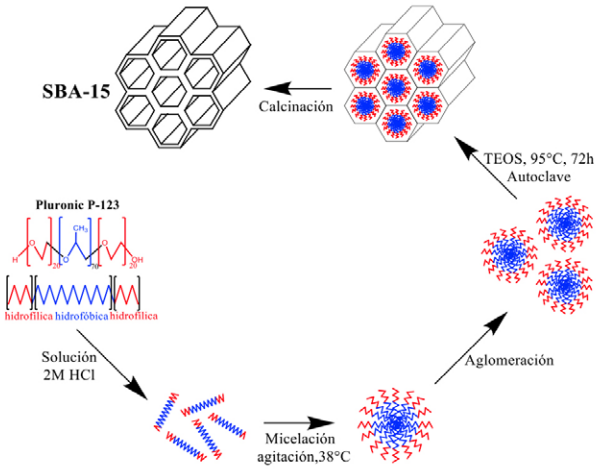


Figura 2. Esquema de síntesis del material SBA-15

Síntesis de SBA-15-Cu vía impregnación húmeda incipiente

A 2g de SBA-15 se le agregaron 800mL de una solución de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ con una concentración de $5x10^{-2}M$, posteriormente se adicionó por goteo NH_4OH (concentrado 28%) hasta alcanzar un pH de aproximadamente 10.5 por 10 minutos. Se filtró y lavó con 1L de agua desionizada para quitar los iones libres de cobre. Se dejó secar al aire por 24 horas hasta los 60°C durante 6 horas como se muestra en Figura 3. Se obtuvo un polvo solido azulado. (Brodie-Linder, y otros 2010).

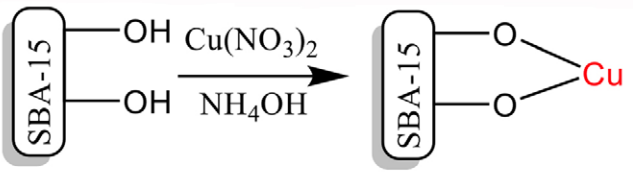


Figura 3. Esquema de impregnación de soportes base SiO_2

Evaluación de los materiales como catalizadores

En un tubo para reactor de microondas de 10 ml equipado con un agitador magnético, se colocaron 10.5 mg de SBA-15-Cu, posteriormente azida de sodio **2**

(97 mg, 1,50 mmol). Después la adición de una mezcla de EtOH/H_2O (1:1 v/v, 2 ml), la suspensión resultante se agitó durante 15 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se le adicionó cloruro de bencilo **3** (0.135ml, 1.2 mmol, 99.9%, Sigma-Aldrich), y finalmente fenilacetileno **1** (0.110ml, 1.01 mmol, 98%, Sigma-Aldrich), obteniéndose el 1,2,3-triazol correspondiente, se muestra en Figura 4 la reacción multicomponente.

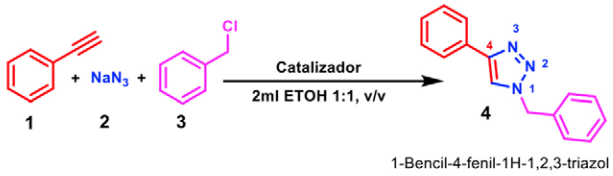


Figura 4. Esquema de reacción de la evaluación catalítica de SBA-15-Cu y SiO_2-Cu.

Resultados y discusión

Los catalizadores se analizaron en un espectrómetro FT-IR, Bruker, Alpha's Platinum ATR. Los catalizadores obtenidos presentan las bandas de absorción características del SiO_2 en 3413 –OH de la superficie en interacción con agua, 3746 cm^{-1} la vibración del grupo silanol –Si-OH, así como otras bandas Si-O, Si-O-Si, en 1056 cm^{-1} y 440 cm^{-1} respectivamente. El óxido de cobre se encuentra parcialmente traslapado con la del óxido de silicio en 420 cm^{-1} y 820 cm^{-1} En Figura 5 se muestra espectros de absorción de material soporte SBA-15 y después de la impregnación, si como la Silice-60 impregnada.

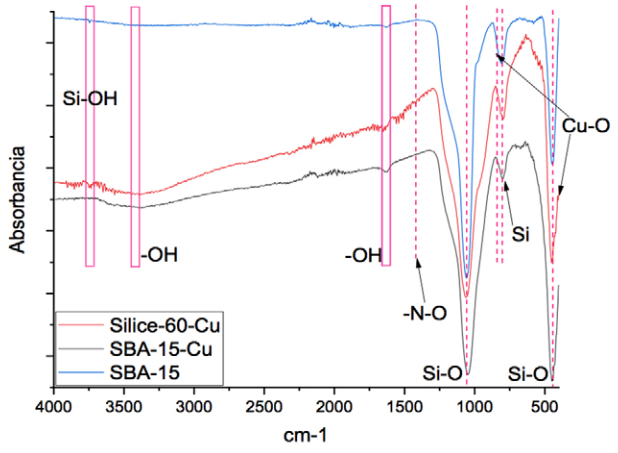


Figura 5. Espectros de infrarrojo de catalizadores (SBA-15-Cu, SiO_2-60-Cu) y soporte SBA-15.

En un microscopio electrónico Carl Zeiss, SUPRA 55 PV se observaron las muestras y se realizó análisis elemental los resultados se muestran en Figura 8. Se utilizó el detector de electrones secundarios. En las micrografías se puede notar el cambio que ocurre en la morfología del material con la incorporación del cobre pues en el caso del SBA-15-Cu se incorporan estructuras globulares sobre le soporte con morfología de aglomerados enrollados, Figura 6. Para el caso de la Silica-60-Cu el tamaño de partícula es mucho mayor comparado con el otro material que posee morfología más regular, en la que se logra distinguir el cobre sobre la superficie, Figura 7.

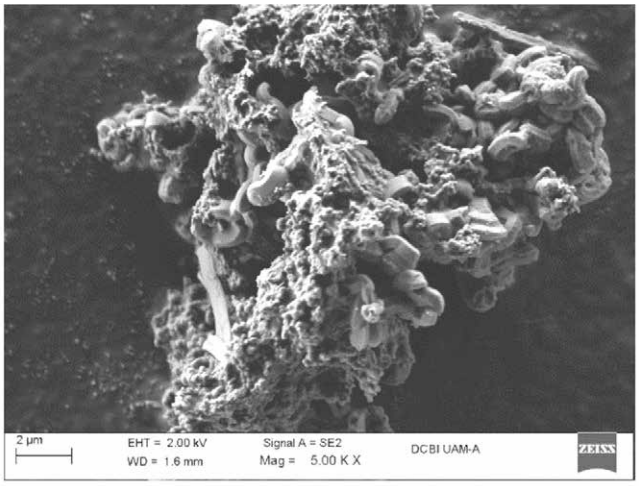


Figura 6. Micrografía del catalizador SBA-15-Cu.

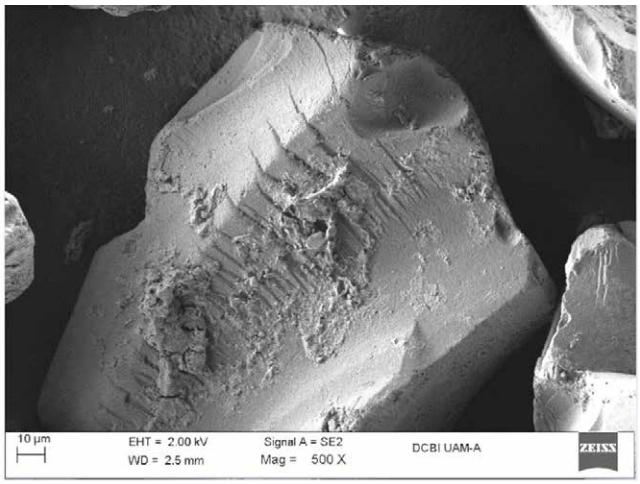


Figura 7. Micrografía del catalizador SiO_2-Cu.

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

En la figura 8, se muestra el análisis químico elemental SEM-EDS a 15 Kv de los catalizadores SBA-15-Cu y SiO_2-Cu el contenido en carbón se debe a la cinta de carbono del portamuestra en Figura 9.

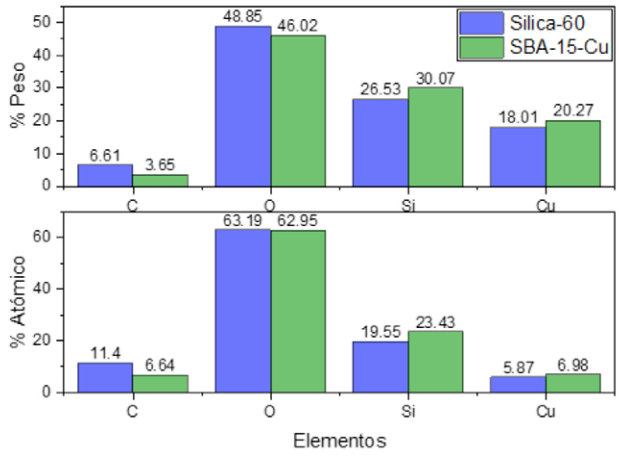


Figura 8. Análisis por químico elemental por SEM-EDS.

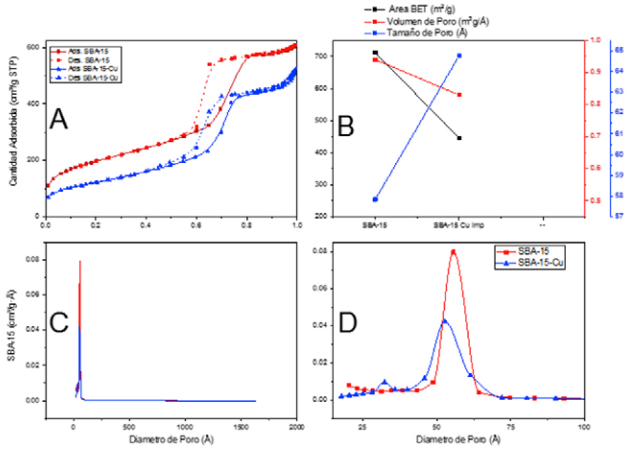


Figura 9. Análisis textural de SBA-15, y SBA-15-Cu por fisisorción de nitrógeno.

El material SBA-15 en la Figura 9-B presenta gran área especifica $\left(712.14\frac{m_2}{g}\right)$, después de la impregnación con el cobre el área específica disminuye $\left(445.33\frac{m_2}{g}\right)$ lo cual representa un 37.4% debido a la incorporación de cobre en la estructura del soporte, el lazo de histéresis es del tipo 4 que es característico de materiales mesoporosos Figura 9-A. En la Figura 9-D se muestra una distribución de tamaño de poro unimodal con tamaño de poro promedio de 57.8 Å, la incorporación del cobre provocó una reducción de los poros hasta 52 Å y 31 Å.

Con la información de la Silicagel-60 comercial de obtiene la siguiente tabla comparativa:

Tabla 1 Comparativo de propiedades de los soportes

Característica	SBA-15	Silica-60
Área BET (m^2/g)	712.14	~500
Diámetro de poro (mL/g)	0.75	0.48

Evaluación catalítica

Los resultados de la evaluación catalítica de los SBA-15-Cu, SiO_2-60-Cu se muestran en la figura 10.

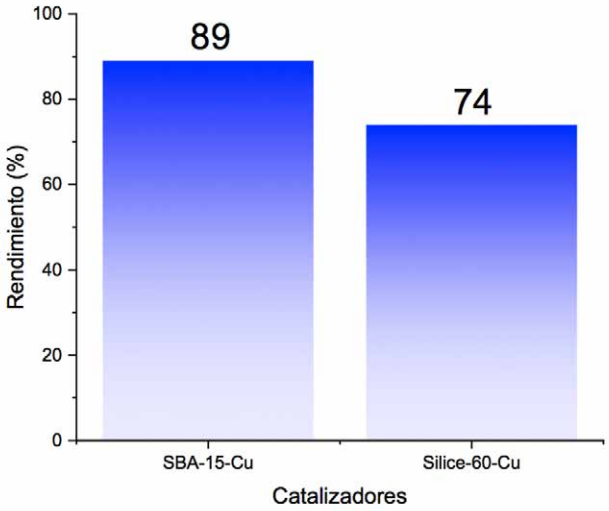


Figura 10. Resultados de la evaluación catalítica de los SBA-15-Cu y SiO2-Cu.

El 1,2,3-triazol obtenido se recristalizó en el sistema diclorometano-hexano, [p.f. 127-129]. y los espectros de RMN de protón y carbono 13 del producto coinciden con los reportados previamente (Negrón et al., 2013).

Conclusiones

Se demostró que los materiales SBA-15-Cu y SiO_2-Cu son eficientes catalizadores en la preparación del 1-Bencil-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol, siendo más eficiente el SBA-15-Cu lo cual podemos atribuir a la gran superficie específica para la dispersión del cobre. Es importante mencionar que la reacción procede sin necesidad de un agente reductor como suele hacerse comúnmente.

Agradecimientos

MOCR agradece al CONACyT por la beca de estudios de Maestría y el proyecto de Ciencia Básica 116061. Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido.

Referencias

Brodie-Linder, Nancy, et al. (2010). The key to control Cu II loading in silica based mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 132: 518–525.

Gómez G., Botas J. A., Serrano D. P., (2016) Hydrogen production by methane decomposition over pure silica SBA-15 materials. *Catalysis Today*. 277: 152-160.

Negrón G.E, Rodrigo G.O., Deyanira A.B., Nidia M.C., Araceli E.V., Manuel E.P. (2013) Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Uracil and Thymine with Potential Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steels. *Molecules* 18: 44631.

Ibtissem I. Gallier F., Brodie-Linder N., Uziel J., Augé J. (2014) Copper(II) SBA-15: A reusable catalyst for azide–alkyne cycloaddition. *Journal of Molecular*

CatalysisA:Chemical 39: 56–61. Medina-Mendoza A. K., Cortés-Jácome M., Toledo-Antonio J. T., (2011). Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation. *Applied Catalysis B: Environmental* 106: 14-25.

Pinto T., Arquillière P., Dufaud V., Lefebvre F., (2016). Isomerization of n-hexane over Pt-H3PW12O40/SBA-15 bifunctional catalysts: Effect of the preparation method on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*: 44-51.

Susmita R., Chatterjee T., Pramanik M., Singha Roy. “Cu(II)-anchored functionalized mesoporous SBA-15: An efficient and recyclable catalyst for the one-pot Click reaction in water.” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 386 (2014): 78–85.

Síntesis multicomponentes (MCR) de propargil aminas asistidas por microondas y catalizada por Cu-SBA-15

Leyva Cruz Edgar Oswaldo[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Lara Corona Víctor Hugo[2], Pérez Martínez Diego[2], Negrón Silva Guillermo Enrique[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 Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: gns@uam.azc.mx

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Cu-SBA-15,
Propargilamina,
Catálisis

Keywords:
Cu-SBA-15,
Propargylamine,
Catalysis

RESUMEN

El presente trabajo muestra el comportamiento catalítico del material mesoporoso Cu-SBA-15 seco y calcinado, el cual fue caracterizado mediante DRX y SEM-EDS. El material se evaluó en una reacción multicomponentes asistida por microondas. Los resultados demostraron que el material sin calcinar tiene una mayor actividad catalítica en cada uno de los casos evaluados.

ABSTRACT

The this work the catalytic behavior of dry and calcined Cu-SBA-15 are shown. The mesoporous solid was characterized by DRX and SEM-EDS and then was evaluated in a multicomponent reaction assisted by microwaves. The results had that the material without calcining had greater catalytic activity in each of the evaluated cases.

Introducción

Las propargilaminas están presentes en varias biomoléculas y son también intermedios sintéticos importantes para la preparación de muchos compuestos nitrogenados (Mann Q, et al. 2008). La estrategia tradicional para la síntesis de propargilaminas es la adición de un acetiluro de metal a un grupo imina. Sin embargo, el uso de cantidades estequiométricas de bases fuertes para la generación del reactivo organometálico, así como, la sensibilidad a la humedad de estos reactivos, hace poco atractiva a esta estrategia.

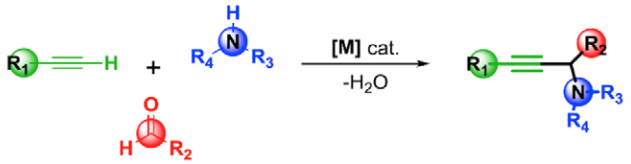


Figura 1. Esquema de obtención de propargilaminas (Negrón et al., 2018).

La necesidad de desarrollar catalizadores ambientalmente benignos, eficientes y económicos mediante procesos verdes en los que, por ejemplo, el catalizador podría ser recuperado y reciclado es obligatorio (Anastas P.T., 2000). El SBA-15 es un silicato que al igual que el MCM-41, con estructura de canales unidireccionales con canales interconectados. Su elevada área específica y por la relativamente fácil modificación de su superficie reactiva, ha ganado importancia en la catálisis heterogénea como soporte y como catalizador cuando se le modifica con grupos funcionales anclados o con la adición de metales (Charan P.H. K. et al, 2015) (Figura 2).

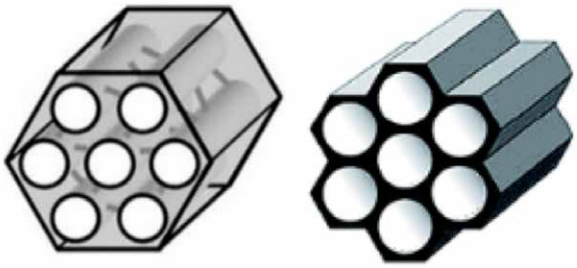


Figura 2. SBA-15 (izq) y MCM-41 (der).

Por ejemplo, el SBA-15 con cobre ha sido utilizado en la adsorción de CO_2 (Lakhi, K,S, et al, 2018), en la hidrogenación de malonato de dietilo para obtener 1-3-propanodiol (Yu, J, et al 2018), o en la síntesis de colorantes azoicos (Zonouzi, A. et al, 2018). Recientemente, el grupo de trabajo del Laboratorio de Química de Materiales de la UAM-Azcapotzalco, publicó el uso de Cu-MCM-41 como catalizador eficiente y reutilizable en la síntesis de propargilaminas (Negrón et al., 2018) En el presente trabajo se sintetizó Cu-SBA-15 por impregnación post-síntesis y se evaluó la actividad catalítica del obtenido tanto seco como calcinado, en la síntesis de propargilaminas, usando calentamiento asistido por microondas.

Metodología

Síntesis del SBA-15

La síntesis de la SBA-15 se realiza en medio ácido (pH<1) mediante la hidrólisis-condensación de un precursor de silicio sobre un agente estructurante orgánico a base de polietileno y propileno de la siguiente manera: 16 g de surfactante pluronic P-123 (Sigma-Aldrich), fue disuelto en 474 ml de HCl 2M y 26 ml de agua desionizada en un frasco de teflón. La mezcla se agitó por 1 h a temperatura ambiente, después se dejó 1 h más a 38 °C, hasta disolver completamente el surfactante. Una vez disuelto el surfactante se agregan 32 g de tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich). La suspensión formada se mantiene con agitación constante por 24 h a 38 °C. Después se cierra el frasco y se deja añejar por 72 h a 95 °C. La suspensión fue filtrada y lavada con abundante agua. El sólido recuperado fue secado a 95 °C y calcinado a 550 °C por 6 hr a 1°C/min. (Medina-Mendoza A. K, et al, 2011)

Impregnación de Cu en SBA-15

De acuerdo al procedimiento utilizado en (Lian-Feng, C, et al 2009) se utilizó una cantidad de 800 mg del soporte SBA-15, los cuales se mezclaron con 10mL de una solución 0.14M de nitrato de cobre hemi(pentahidratado). A esta mezcla se le adicionaron 10ml de una solución 0.16M de carbonato de sodio y se agitó la mezcla por 2 h a 60°, después el soporte se secó a 100°C y finalmente se calcinó a 450°C por 4 horas en flujo de aire extraseco. Los sólidos tal cual, impregnado sin calcinar e impregnado calcinado fueron caracterizados por difracción de rayos X (Difrractómetro SIEMENS Cu Kα), microscopía electrónica de barrido (Microscopio Ziess SUPRA 55 VP) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.

Síntesis de propargilaminas

Para la síntesis de propargil aminas se utilizaron 1.1mmol de fenil acetileno, 1mmol de amina (pirrolidina, piperidina y morfolina, respectivamente), 1.1mmol de benzaldehído además de 45mg de catalizador. La mezcla anterior se colocó en un vial para microondas con un agitador magnético y se trató a 110°C con 100 W durante 30min en un reactor de microondas CEM Labmate®. Posteriormente, se añadieron 10ml de acetato de etilo y

se retiró el sólido catalítico por filtración. Los productos crudos se analizaron por cromatografía de gases-masas (Agilent 6890 serie II plus equipado con una columna HP-5MS y con detector de masas acoplado modelo 5973 en modo de ionización de metano).

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores Cu-SBA-15, seco y calcinado

En la figura 1, se compara el soporte y catalizador, SBA-15 y Cu-SBA-15 seco y calcinado. Se observan las reflexiones características de los planos (100), (110) y (200), característicos de la estructura ordenada del soporte SBA-15. Una vez que se adicionó el cobre por impregnación, se observa un corrimiento del pico principal hacia la izquierda, lo cual es evidencia de la incorporación del metal en el SBA-15. Además, en la muestra impregnada sin calcinar, se nota un decaimiento en la intensidad del pico principal después de la impregnación conservándose las reflexiones de los tres principales planos. Sin embargo, cuando el material es impregnado y calcinado, ya no se aprecian las dos reflexiones en ángulos superiores mientras que se mantiene la intensidad del pico principal.

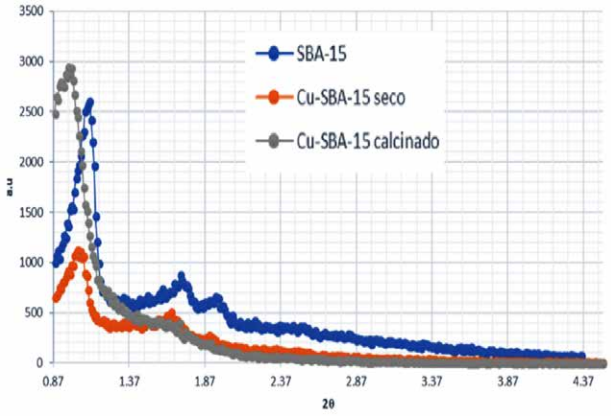


Figura 3. Difractogramas del soporte tal cual, impregnados sin calcinar y calcinado.

Por Microscopía electrónica de barrido con detector de electrones secundarios se observan rollos del soporte, los cuales son típicos de este material, tanto en la muestra impregnada seca como en la calcinada, de manera similar (figuras 4 y 5, respectivamente).

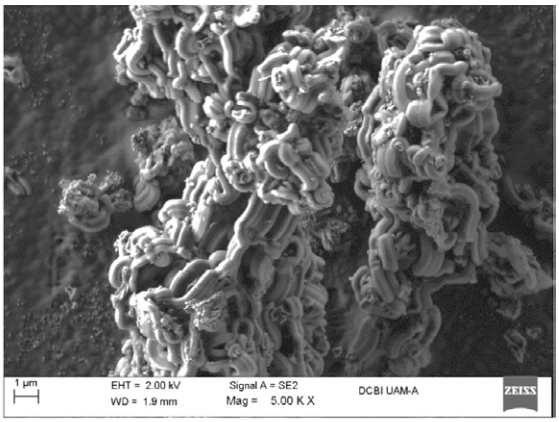


Figura 4. Micrografía del Cu-SBA-15 sin calcinar.

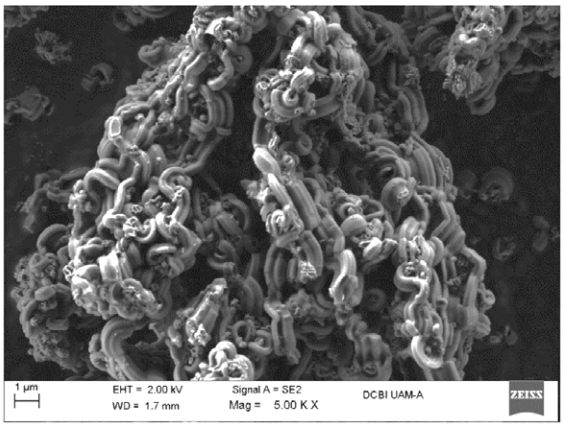


Figura 5. Micrografía del Cu-SBA-15 calcinado.

Una imagen del Cu-SBA-15 sin calcinar obtenida a mayores aumentos, demostró que con la impregnación se obtuvieron pequeños aglomerados de cristales de óxido de cobre dispersos en el material, lo que implica que no sólo se incorporó dentro de la estructura sino también, de forma externa como se puede apreciar en la figura 6.

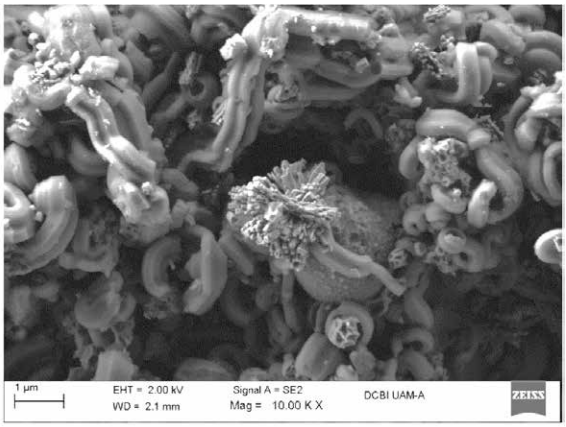


Figura 6. Cristales de CuO en el Cu-SBA-15 sin calcinar.

La composición tanto del soporte como del Cu-SBA-15 se muestra en la tabla 1. Las cuales se obtuvieron mediante EDS.

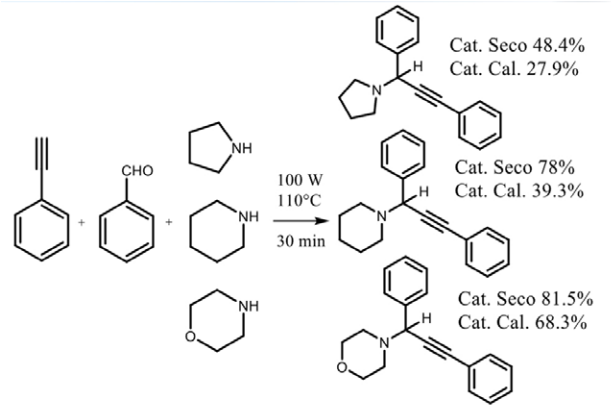
Tabla 1. Composición de los materiales Cu-SBA-15 obtenida por SEM-EDS.

Elemento	Soporte wt%	Sin calcinar wt%	Calcinado wt%
O K	62,90	67,28	72,83
Si K	37,10	25,49	21,30
Cu L		7,24	5,87
Totales	100	100	100

Evaluación catalítica

En la tabla 2 de rendimientos de reacción utilizando tres aminas para la obtención de sus correspondientes propargilaminas, se comparan los resultados obtenidos del catalizador seco y calcinado, se observa que el más eficiente fue el catalizador seco, esto representa un ahorro energético, pues no se requiere calcinar el material para elevar su actividad.

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica del Cu-SBA-15 Seco y calcinado en la obtención de propargilaminas.



El espectro de masas en modo ionización química de metano de la propargilamina con M=261 g/mol derivada de la pirrolidina con tiempo de retención de 8.64 min (Figura 7) presenta los iones moleculares correspondientes $[M+1]^+$=261, $[M+29]^+$=290 y $[M+41]^+$=302 y el fragmento $[M-77]^+$=184 producto de la pérdida de un anillo aromático.

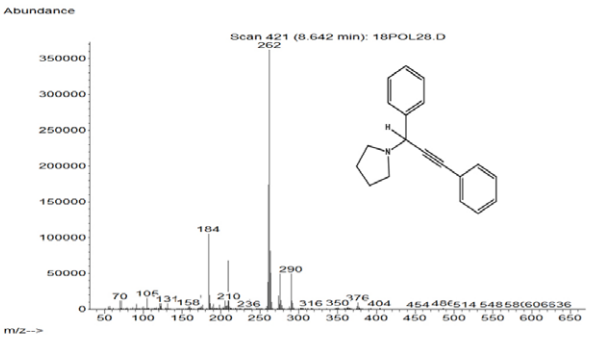


Figura 7. Espectro de masas de la propargilamina derivada de pirrolidina.

La propargilamina derivada de la piperidina M=275 g/mol con tiempo de retención de 11.44 min (Figura 8) presenta los iones moleculares correspondientes $[M+1]^+$=276, $[M+29]^+$=304 y $[M+41]^+$=316.

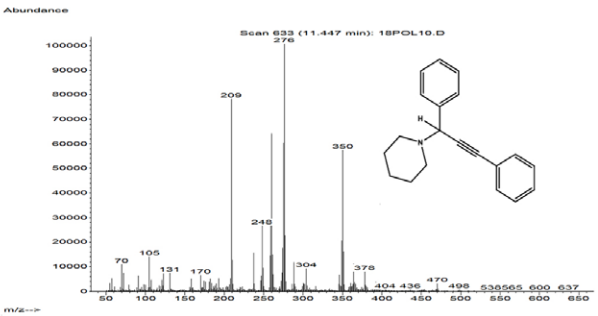


Figura 8. Espectro de masas de la propargilamina derivada de piperidina.

La propargilamina derivada de la morfolina M=277 g/mol con tiempo de retención de 10.62 min (Figura 9) correspondientes $[M+1]^+$=278, $[M+29]^+$=306 y $[M+41]^+$=318.

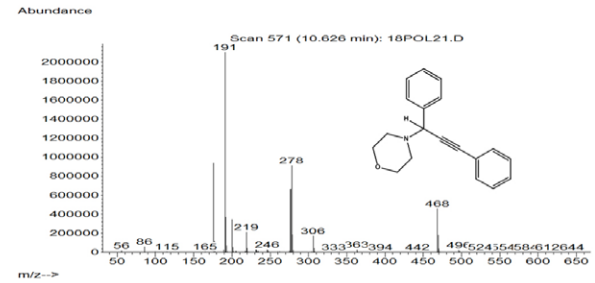


Figura 9. Espectro de masas de la propargilamina derivada de morfolina.

Conclusiones

Se sintetizó el material mesoporoso Cu-SBA-15, este catalizador fue evaluado de forma seca y calcinada en la síntesis de tres diferentes propargilaminas, obteniendo buenos rendimientos en cortos tiempos de reacción. Se evidenció que el material sin calcinar es más eficiente que el calcinado, lo anterior favorable pues se evita un proceso térmico posterior a la impregnación.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica y al proyecto CONACyT de Ciencia Básica 116061.

Referencias

Ana K. Medina-Mendoza, María A. Cortés-Jácome, José A. Toledo-Antonio, Carlos Angeles-Chávez, Esteban López-Salinas, Ignacio Cuauhtémoc-López, María C. Barrera, José Escobar, Juan Navarrete, Isaías Hernández. (2011) Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation, *Applied Catalysis B: Environmental,* 106: 14– 25.

Anastas PT, Warner JC. Green chemistry: theory and practice. *New York: Oxford University Press*; 2000.

By Yu, Jintao; Cao, Jingshun; Du, Lihui; Wei, Yongmei; Wang, Tao; Tian, Hengshui. (2018) Enhancement of diethyl malonate hydrogenation to 1,3-propanediol using mesoporous Cu/SBA-15 as catalyst. Applied Catalysis, A: General. 555: 161-170.

Charan P. H. K. and G. Ranga Rao. (2015) Textural and morphological studies of transition metal doped SBA-15 by co-condensation method. *J. Chem. Sci*. 127: 909–919.

Lakhi, Kripal S.; Singh, Gurwinder; Kim, Sungho; Baskar, Arun V.; Joseph, Stalin; Yang, Jae-Hun; Ilbeygi, Hamid; Ruban, Sujanya J. M.; Vu, Van T. H.; Vinu, Ajayan (2018) Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO_2 adsorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 267: 134-141.

Mann A. In: Ricci A, ed. Amino Group Chemistry. *From Synthesis to the Life Sciences*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008:207–256.

Omar Cortezano-Arellano, Miguel A. Hernández-Gasca, Deyanira Ángeles-Beltrán, Guillermo E. Negrón-Silva, Rosa Santillan. (2018) Diastereoselective synthesis of propargylamines catalyzed by Cu-MCM-41. *Tetrahedron* ñreguntaron*Letters* 59:2403–2406.

Zonouzi, Afsaneh; Shahrezaee, Hanieh Amini; Rahmani, Alireza; Zonouzi, Forouzan; Abdi, Khosrou; Fadaei, Farzaneh T.; Schenk, Kurt (2018) Efficient Synthesis of Some New Chromenopyrimidine Azo- Dyes Catalyzed by Cu/SBA-15. *Organic Preparations and Procedures International,* 50(3): 343-358.

Zhu, Ming-Hua Qiao, Wei Shen, Hua-Long Xu, Kang-Nian Fan. (2009) Preparation of Cu/SBA-15 catalysts by different methods for the hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol, Liang-Feng Chen, Ping-Jun Guo, Ling-Jun *Applied Catalysis A: General*, 356:129–136.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Hidrogenación de óxido de estireno con catalizadores de Pt/ZrO_2-TiO_2 y su efecto con las propiedades básicas

Romero Hernández Adrian[1], Manríquez Ramírez María Elena[2], Reza San German Carmen[2], Estrada Flores Miriam.[2] Ortiz Islas Emma Elisa[3]

[1]Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, Ciudad de México, 07738, México.

[2]Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Edif. Z, sección 5, 2do Piso, Ciudad de México, 07738, México. Laboratorio de Nanotecnología, Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, Insurgentes Sur 3877, Col. La Fama, 14269 Ciudad de México, México

*Autor para correspondencia: adrianrh.fo@gmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
19/julio/2018

Palabras clave:
Hidrogenación,
estireno,
2-feniletanol

Keywords:
Hydrogenation,
styrene,
2-phenylethanol

RESUMEN

En la búsqueda de un catalizador óptimo para la hidrogenación de óxido de estireno como nueva alternativa para la obtención de 2-feniletanol, se reporta en este trabajo con el uso de catalizadores de TiO_2-ZrO_2 impregnados variando la molar de 1, 2 y 3% molar de Pt. La selectividad se vio afectada por la temperatura de reacción, así como las propiedades ácido-base del soporte de TiO_2-ZrO_2. Cuando la acidez es mayor, mejora la selectividad para obtener el 2-feniletanol, la acidez de los catalizadores se determinó mediante la adsorción de piridina, utilizando la técnica de FTIR, viéndose afectada por el contenido de Platino en los catalizadores. Las técnicas de caracterización fueron: adsorción de N_2 para medición de área superficial BET, espectroscopia infrarroja (FTIR), Microscopia de Fuerza Atómica (MFA), Difracción de rayos X para determinar fases cristalinas y su efectividad catalítica en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno, para obtener el 2.feniletanol.

ABSTRACT

In the search for an optimal catalyst for the hydrogenation of styrene oxide as a new alternative for obtaining 2-phenylethanol, this paper reports the use of impregnated TiO_2-ZrO_2 catalysts varying the molar of 1, 2 and 3% molar of Pt. The reaction temperature, as well as the acid-base properties of TiO_2-ZrO_2 support affected the selectivity. When the acidity is greater, the selectivity improves to obtain the 2-phenylethanol, the acidity of the catalysts was determined by the adsorption of pyridine, using the FTIR technique, being affected by the Platinum content in the catalysts. The characterization techniques were N2 adsorption for BET surface area measurement, infrared spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (MFA), X-ray diffraction to determine crystalline phases and their catalytic effectiveness in the hydrogenation reaction of oxide styrene, to obtain 2.phenylethanol

Introducción

El 2-feniletanol que es obtenido de la hidrogenación de oxide de estireno y es un compuesto requerido ampliamente en la industria y se puede obtener de las siguientes formas: Sintéticamente mediante reacciones con catalizadores, (los cuales funcionan adecuadamente bajo condiciones controladas de reacción), poseen alta actividad catalítica y permiten mayor estéreo selectividad. Proveniente de la naturaleza, de la biotransformación tanto de frutos como de las propias rosas con ayuda de biocatalizadores (Bergadá, 2007). La estéreo selectividad y quiralidad del catalizador o biocatalizador es muy importante ya que de ello depende la actividad del enantiómero presente y la producción de un compuesto principal u otro (secundario) en mayor porcentaje, en este caso el 2-feniletanol en relación con los compuestos secundarios (Telkar et al., 2004).

La investigación en la obtención de la esencia de aroma de rosas obtenido a partir de 2-feniletanol, debido a que ese compuesto presenta el aroma de rosas, es un campo muy grande ya que existe una gran demanda de este compuesto en la elaboración de diferentes productos como jabón de baño, shampoo, perfumes, entre otros, por esta alta demanda se ha empleado diversos métodos de obtención de 2-feniletanol, en los cuales, se desea principalmente tener una mayor producción a un buen precio en el mercado, siendo las reacciones sintéticas las que logran este objetivo ya que los métodos naturales son tardados y la obtención como producto principal no es tan abundante. (Gallo y Albarracin, 2003).

De tal forma que las principales rutas o reacciones sintéticas para la obtención del 2-feniletanol son las siguientes: Friedel-Craft, Gringard e hidrogenación del óxido de estireno. (Kirm et al., 2007).

De las cuales se ha estado estudiando ampliamente la ruta de hidrogenación del óxido de estireno, ya que ofrece las posibilidades de una mayor obtención del producto deseado en comparación con las rutas de Friedel-Craft y Gringnard (Bergadá, 2007).

Metodología

El sistema TiO_2-ZrO_2 se preparó de la siguiente manera: 3.3 moles de H_2O y 3.0 moles de n-butanol son puestos con agitación constante a baja temperatura (0 °C). El pH fue ajustado a pH=3 con HNO_3, posteriormente se adicionan gota a gota 50 ml de butóxido de titanio y el 10% mol Propoxido de circonio a la mezcla por dos horas. Por último se adiciona el agua con una relación (1:4) con respecto al TiO_2. La formación del gel se observa después de la adición de agua. Una vez formado el gel se deja secar a 100°C. Este material se utilizó como soporte, de modo que una vez seco se procede a impregnarlo con platino. La adición de un promotor como el platino busca incrementar no solo la actividad catalítica de los materiales a temperaturas de reacción intermedias, sino también su estabilidad estructural, es por eso que los catalizadores fueros impregnados con este metal. Las muestras ya sintetizadas y calcinadas se impregnaron con 0.2, 0.4 y 0.6% en peso de Pt, una vez adicionado se deja secar y posteriormente cada uno de los sólidos se calcina a 400°C durante 4 horas en mufla.

Tabla 1. Cantidad de reactivos utilizados en síntesis para el soporte**.**

Sustancia	(Propóxido de zirconio) Aldrich 98%	(Butóxido de titanio) Aldrich 98%	H_2O	(Etanol)	HNO_3
Volumen (ml)	26.73	60.89	18.95	616.93	7.064

El catalizador se dividió en tres partes, la tabla 2 muestra los porcentajes y las cantidades con la que se prepararon los 3 catalizadores mediante el método de impregnación utilizando la cantidad descrita en la tabla 2 disuelto en 150ml de H_2O. Los materiales son llevados a sequedad y posteriormente calcinados a 400°C durante 4 Hora en una mufla.

Tabla 2. ml de platino según el porcentaje de concentración en cada catalizador.

% Impregnación	ml de H_2PtCl_6
1% mol de Pt	0.024
2% mol de Pt	0.0961
3% molde Pt	0.2166

Los espectros de FT-IR se registraron en un Perkin-Elmer GX con el equipo de ATR; 16 espectros (con una resolución nominal de 2 cm^{-1}) se acumularon y promediaron para mejorar la relación señal-ruido. La espectroscopia Raman se realizó a temperatura ambiente en un Spex 1403 computarizado con doble monocromador, con 1 cm^{-1} resolución en combinación con la línea de un láser de argón de 514.5 nm (Lexel Lasers) a un nivel de potencia en la cabeza láser de 40mW, los espectros fueron adquiridos directamente de las muestras en polvo en la geometría de retro dispersión.

Resultados y discusión

Isotermas de adsorción-desorción

La Figura 1 muestra que las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para los materiales calcinados, son del tipo IV, características de materiales mesoporosos. Su isoterma de desorción forma un amplio ciclo de histéresis tipo II. Una mayor área fue determinada con el catalizador de TiO_2-ZrO_2 con un área de 174m^2/g y con la adición de platino el área superficial sufrió una ligera disminución debida a que la impregnación de la fase activa (Pt) a los soportes catalíticos para la obtención de los catalizadores causa una disminución en el área superficial total, debido al bloqueo de los poros del soporte por el Platino, sin embargo se puede observar que en todos los catalizadores hay buena área superficial. El área obtenida para cada catalizador es mostrada en la Tabla 3, donde se puede ver que el diámetro promedio de poro también sufre una ligera disminución cuando se adiciona el platino.

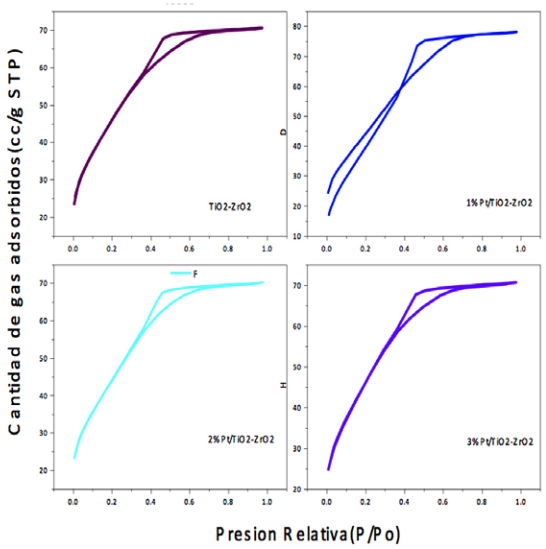


Figura 1. Isotermas de absorcion-desorcion del sistema Pt/ZrO_2-TiO_2

Tabla 3. Área superficial, volumen y tamaño de poro de TiO_2-ZrO_2.

Material	Sg m^2/g	Vp cm^3/g	Diámetro nm
TiO_2-ZrO_2	173.689	0.09	3.1
1%Pt/TiO_2-ZrO_2	171.689	0.121	2.9
2%Pt/TiO_2-ZrO_2	166.37	0.1087	2.6
3%Pt/TiO_2-ZrO_2	165.6	0.01093	2.5

*Calcinados a 500°C,

Espectroscopía FTIR

El espectros FTIR de los catalizadores Pt/ZrO_2-TiO_2 se muestran en la Figura 2. Las bandas entre 1440-1450 cm^{-1} corresponden a la vibración de grupos orgánicos del propóxido y butoxido de circonio y titanio respectivamente no hidrolizados.

Asimismo son visibles en los espectros las bandas asociadas al H_2O estructural; una banda ancha alrededor de 3450 cm^{-1} como resultado de la superposición de las vibraciones de estiramiento de grupos OH y moléculas de agua adsorbida. Las bandas de vibración del enlace -CH_2- y CH_3 se localizan a 2850 y 2920 cm^{-1}. La diferencia en los espectros se encuentra en la zona de 400-1000 cm^{-1}. Una banda de vibración a 462 cm^{-1} se atribuyó a la vibración del enlace Zr-O y la vibración de 606 cm^{-1} a la adición de TiO_2. También una banda a 536 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración del enlace mixto Zr-O-Ti. Los espectros se observan similares ya que el soporte es ZrO_2-TiO_2 y lo que se varía es el contenido de Pt, el cual no es observado por esta técnica, incluso la intensidad de los bandas son similares (Krishnamurthy et al., 1973).

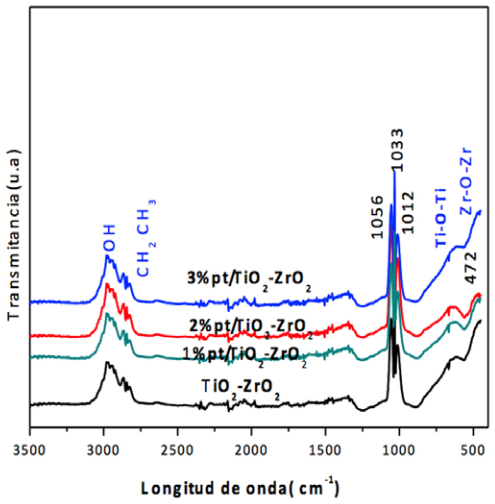


Figura 2. FTIR del sistema Pt/ZrO_2-TiO_2

Adsorción de piridina por FTIR para la determinación de la acidez

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de adsorción en piridina en materiales sólidos ácidos, nos permite determinar cuantitativamente y cualitativamente los sitios ácidos y diferenciar entre los diferentes tipos de sitios ácidos Lewis y/o Brönsted presentes en los materiales sólidos ácidos; así también como determinar la fuerza de estos sitios por efecto de la temperatura. Para esto se utilizan las bandas específicas que se generan en el espectro cuando la piridina en fase

gas se adsorbe de diferentes formas en las muestras (Tabla.4) (Hiroshi Fujitsu et al,. 1981).

Tabla 4. Coordinación de la piridina sobre los sitios ácidos.

Adsorción cm^{-1}	Piridina	Tipo de sitio ácido
1445	Piridina	Lewis
1490	Piridina + ión	Lewis-Brönsted
1545	piridonio	Brönsted
1576	Ión piridonio	Lewis
1600	Piridina	Lewis
1635	Piridina	Brönsted
	Ión piridonio	

En la Figura 3 se presenta la adsorción de piridina de los materiales sintetizados. Se puede ver que todos presentan la presencia de sitios tipo Lewis, sin embargo en estos materiales no se presentan acidez tipo Brönsted, ésta señal es ocasionada por iones piridonio que se forman por la transferencia de protones desde los grupos hidróxilicos ácidos del material a la base orgánica utilizada como molécula prueba (piridina). A 1600 cm^{-1} se presenta una banda que sigue un comportamiento idéntico con la banda 1443 cm^{-1}, lo que nos permite asignarla como sitios tipo Lewis fuertes, mientras que la señal a menor energía a 1575 cm^{-1} se asigna a sitios Lewis débiles. La acidez se incrementó de manera considerable cuando la adición de Pt es mayor (Medina et al 2007).

La incorporación de heteroátomos fundamentalmente metales de transición como Pt, por sustitución isomórfica del TiO_2-ZrO_2 en entornos tetraédricos (Betancourt et al., 2011), hace que estos materiales presenten nuevas propiedades ácidas de Lewis y/o redox prometedoras desde el punto de vista catalítico. Es por ello que se puede apreciar que a medida que se incrementa la cantidad de Pt la acidez aumenta, dicha acidez provoca que el material se amas selectivo a la producción de 2-Fenil-etanol, a medida que la acidez disminuye, favorece la producción de 2-fenil-acetaldehído.

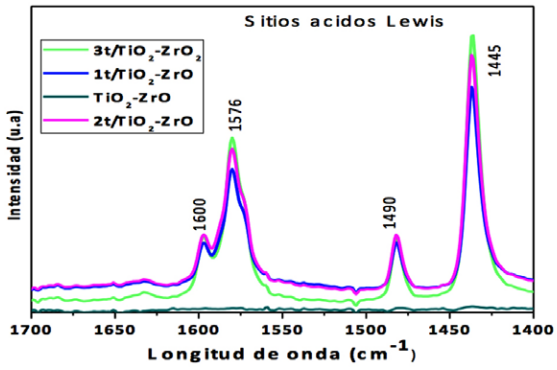


Figura 3. Determinación de los sitios ácidos tipo Lewis mediante adsorción de piridina.

Microscopia de Fuerza Atómica

La Figura 4a muestra la imagen del catalizador de 1%Pt/TiO_2-ZrO_2, donde se observan pequeñas partículas cristalinas de forma esférica, sobre esas partículas se definen otras con diferente contraste y de forma triangular (posibles partículas de Platino), ligeramente dispersadas sobre las partículas esféricas. La Figura 4b muestra la misma imagen de forma tridimensional, se observan partículas triangulares con una coloración más clara, las cuales presentan mayor grosor con respecto a las partículas esféricas, el tamaño promedio de estas partículas es de 228.9 nm.

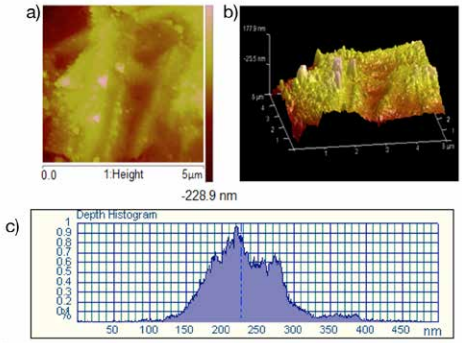


Figura4. Imágenes obtenidas por MFA del material a base de 1% Pt/TiO_2-ZrO_2. a) imagen en vista normal; b) imagen en 3d; c) análisis de partícula.

La Figura 5a presenta la formación de esferas bien definidas con un tamaño uniforme de 58.6 nm, las partículas de la muestra de 2%Pt/TiO_2-ZrO_2 se encuentran en la definición de escala nanométrica, teniendo una disminución del tamaño de partícula de un 70% con respecto a la preparación de 1%Pt/ TiO_2-ZrO_2. En la Figura 5b se vuelven a observar relieves de partículas con una coloración más clara formando agregados de partículas que pudieran ser de Pt con una coloración más clara (Lim et al., 2007).

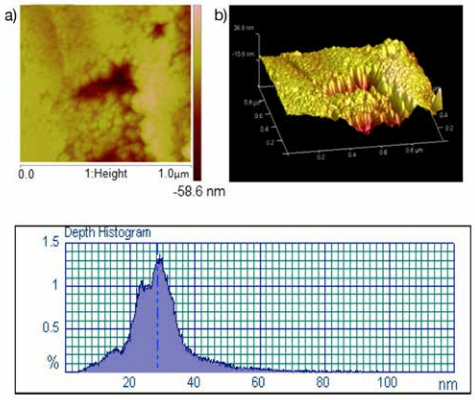


Figura 5. Imágenes obtenidas por mfa del material a base de 2% Pt/TiO_2-ZrO_2 a una concentración a) imagen en vista normal; b) imagen en 3d; c) análisis de partícula

En la Figura 6a se observan partículas de diferentes tamaños, lo que ocasiona una morfología muy heterogénea, para el catalizador de 3%Pt/TiO_2-ZrO_2, esto se puede observar de una mejor manera en la Figura 6b donde se distingue el Platino (coloración clara) del material que sirve como soporte En esta preparación se ocurre una disminución del tamaño de partícula, el tamaño promedio es de 31.7 nm.

De tal manera, en todas las preparaciones el tamaño de partícula sigue una tendencia con la adición de Platino, es decir, que a mayor concentración del metal se obtuvieron partículas más pequeñas (Dabbawala et al.- 2012).

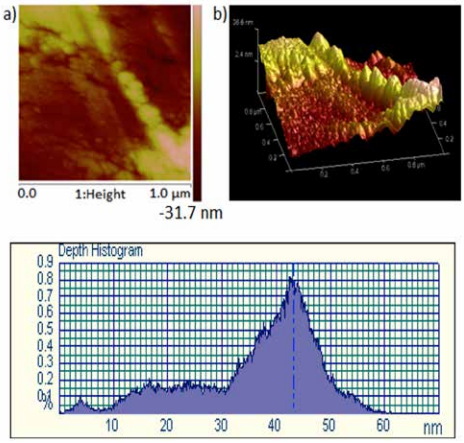


Figura 6. Imágenes obtenidas por MFA del material a base de 3% Pt/ZrO_2-TiO_2. a) imagen en vista normal; b) imagen en 3d; c) análisis de partícula.

Actividad Catalítica

Los resultados obtenidos con estos catalizadores muestran que el efecto de la naturaleza del soporte ya sea la fuerza acida o básica genera un efecto sobre la selectividad de los productos en la reacción de hidrogenación de óxido de estireno. En la literatura (Dabbawala et al.- 2012), se ha descrito que la hidrogenación de los epóxidos está controlada mediante la apertura del anillo del epóxido. En el caso de óxido de estireno, la apertura se puede obtener mediante dos vías: la primera es la hidrogenación selectiva que permite la formación de 2-feniletanol y la segunda es la isomerización como son la obtención de aldehídos o cetonas. La presencia de un soporte básico como la magnesia favorece la formación de fenilacetaldehído. Otro hecho a destacar, es el efecto del soporte sobre la apertura del anillo epoxídico durante el proceso de reducción con hidrógeno. Cuando el soporte es básico la apertura mediante la hidrogenación del epóxido genera de forma selectiva el 1-feniletanol, mientras que si el soporte es más ácido (como la alúmina), se obtiene el 2-feniletanol, muchas veces como producto mayoritario. Esto puede estar relacionado con la presencia de sitios ácidos, los cuales, en presencia de hidrógeno, dan lugar a la formación de un alcohol secundario como producto mayoritario. El sistema de TiO_2-ZrO_2 dopado con Pt según reportes presenta una dualidad acido-base, sin embargo, al doparlo con Pt se favorece la producción de 2-feniletanol, es decir, el producto esperado, por otro lado la dualidad acido-base provoca la formación de aldehídos y cetonas como lo podemos ver en los gráficos de conversión. A su vez, la dualidad acido-base con el efecto de la temperatura puede favorecer la formación de fenilacetaldehído. La reacción de hidrogenación de óxido de estireno se llevó a cabo a dos temperatura muestra la conversión del óxido de estireno realizada a una temperatura de 40°C, se puede ver que la conversión en todos los catalizadores se incrementa en función del tiempo de reacción y también cuando el catalizador contiene mayor porcentaje de Pt. Recordemos que el Pt es el agente activo para la hidrogenación del óxido de estireno, si se adsorbe débil, se mostrara bajo rendimiento en la reacción (Figura 7) (Kirm et al 2005, 2007).

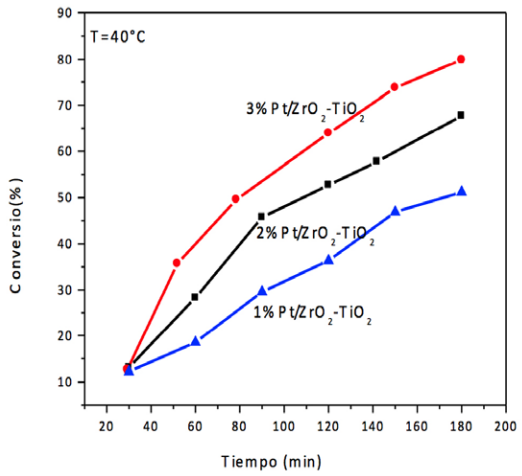


Figura 7. Conversión de óxido de estireno utilizando catalizadores de Pt/ZrO_2-TiO_2 variando el contenido de Pt. a la temperatura de 40°C.

En la Figura 8 presenta las selectividades obtenidas a 40°C, se observa una selectividad mayor cuando el catalizador tiene mayor contenido de Pt, de forma contraria es la producción de 2 fenil acetaldehído y es debido a la dualidad de sitios ácido- base contenidos en el soporte. En función del tiempo se observa una disminución de 2-fenil etanol y un incremento en la producción de 2-fenilacetaldehido. Quizás por la desactivación de los sitios ácidos con la temperatura (Vasanti et al., 1998).

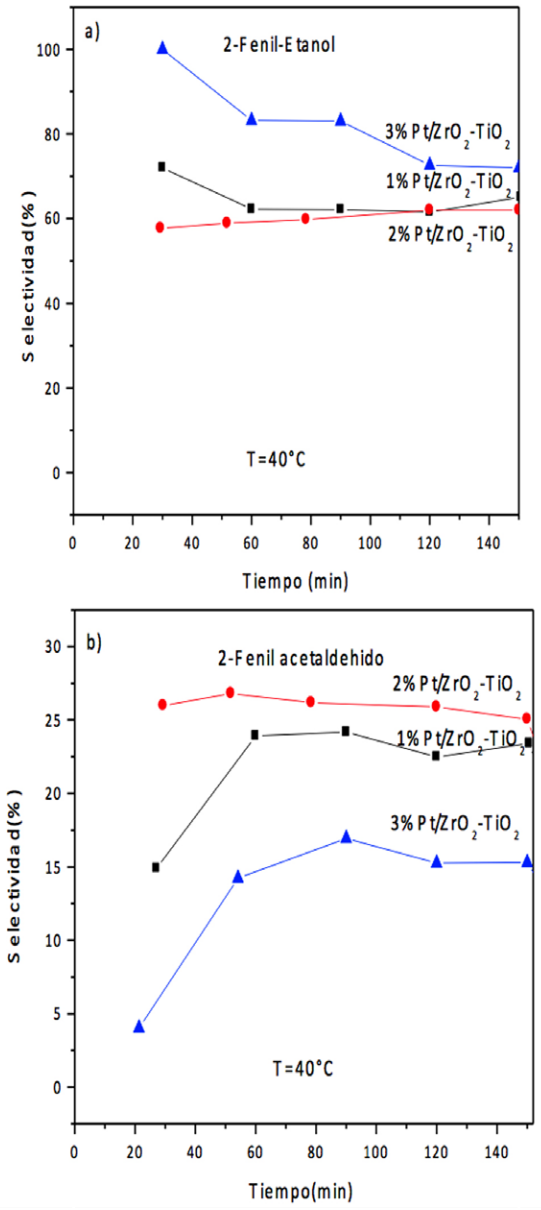


Figura 8. Selectividad de óxido de estireno utilizando catalizadores de Pt/ZrO_2-TiO_2 variando el contenido de Pt. a) 2fenil-etanol b) 2-fenil acetaldehído.

Por incremento de la temperatura (60°C) se observa un incremento de la conversión (Figura 9) pero se puede ver que la selectividad a 2-feniletano disminuye (Figura 9a) y solo se presenta un incremento en el catalizador de 1%Pt/ZrO_2-TiO_2. A más temperatura casi no es observado el efecto del Pt, sin embargo se sigue observando la conversión lineal en función del tiempo, a diferencia de la reacción llevada a cabo a menor temperatura se puede observar que a los 180 minutos se convierte al 100% (ver figura 9). A mayor temperatura se observa mayor selectividad a 2-fenil-etanol para el catalizador que contiene menos platino, el catalizador que contiene mayor cantidad de platino a mayor temperatura se hace más selectivo a 2-Fenil acetaldehído ver Figuras 10a y 10b respectivamente (Sunil et al,. 2014).

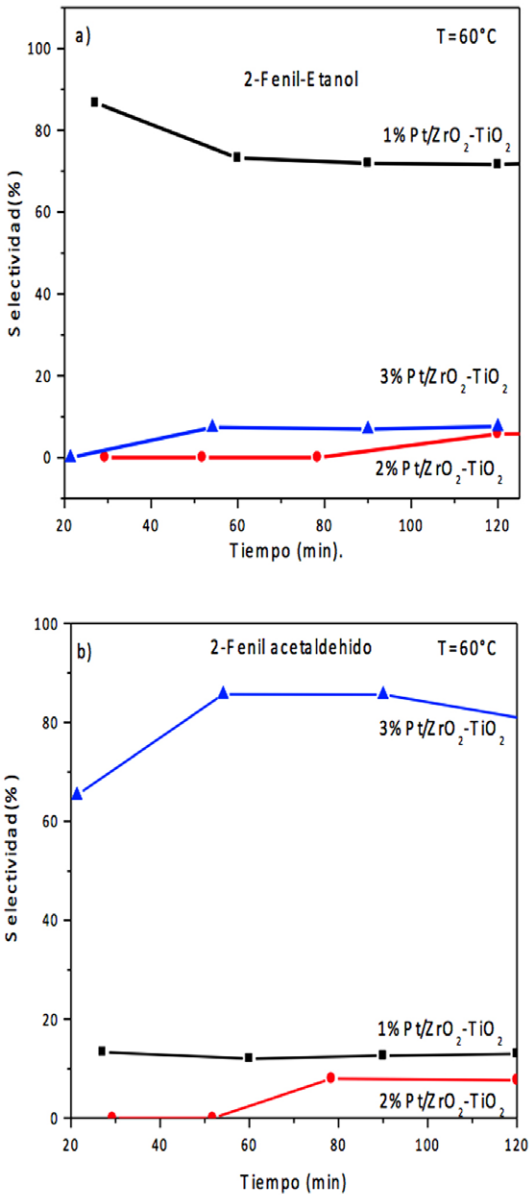


Figura 9. Conversión de óxido de estireno utilizando catalizadores de Pt/ZrO_2-TiO_2 variando el contenido de pt a la temperatura de 60°C.

La Figura 10 presenta los diferentes productos obtenido mediante la hidrogenación del óxido de estireno. En el caso de los catalizadores empleados aquí se observa que solo se obtiene dos productos el 2-etil etanol y el 2-fenilacetaldehído debido a la dualidad de sitios acido-base.

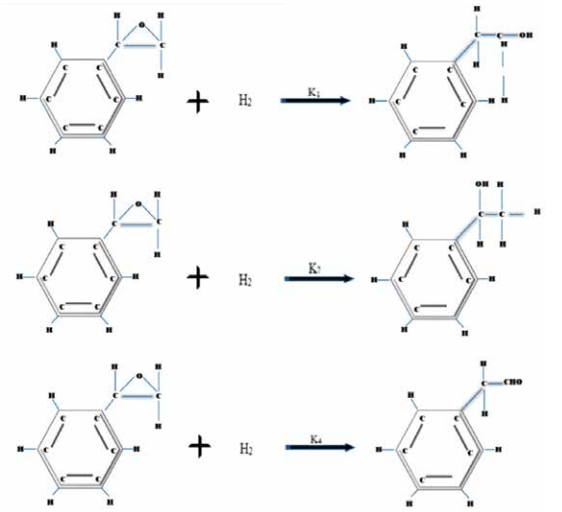


Figura 10. Mecanismo de la hidrogenación de óxido de estireno.

En la Figura 11 se presenta el mecanismo por el cual puede ser obtenido el 2-fenil etanol. Puede verse que en un principio se abre el anillo del epóxido con un agente reductor como hidruros o bien con metales alcalinos. Posteriormente se obtiene un alcohol secundario según por el camino que tome. Para finalmente dar el producto de interés.

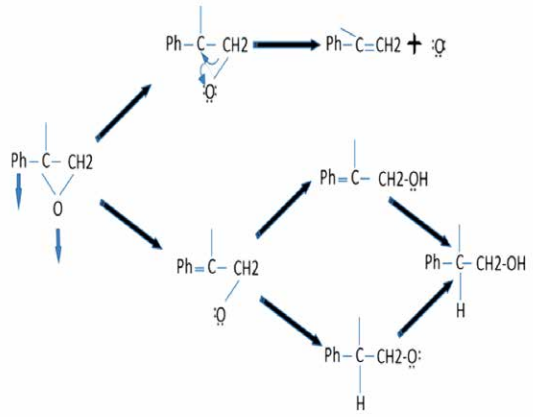


Figura 11. Mecanismo de obtención del 2-fenil etanol.

Conclusiones

La actividad catalítica se ve afectada por las propiedades acido-base de los materiales. La incorporación de heteroátomos fundamentalmente metales de transición como Pt, por sustitución isomórfica del TiO_2-ZrO_2 en entornos tetraédricos, hace que estos materiales presenten nuevas propiedades ácidas de Lewis y/o redox prometedoras desde el punto de vista catalítico. Es por ello que se puede apreciar que a medida que se incrementa la cantidad de Pt, la acidez aumenta, dicha acidez provoca que el material sea más selectivo a la producción de 2-Fenil-etanol, a medida que la acidez disminuye, favorece la producción de 2-fenil-acetaldehído. La acidez fue medida por adsorción de piridina.

La actividad catalítica también fue medida por efecto de temperatura, observando que a mayor temperatura, mejor conversión, pero más selectivo a 2-fenil-acetaldehído. Por eso es importante controlar la temperatura si se desea que sea más selectivo a 2-Fenil-etanol.

El área superficial medida por área BET, mostró que se tienen buenas áreas en todos los catalizadores, y que disminuye ligeramente con la adición de Pt. El diámetro promedio de poro también disminuye cuando se incorpora el Pt.

Por FTIR se encontró los grupos funcionales de Zr-O-Zr y Ti-O-Ti, siendo estas especies, las que conforman el catalizador, el Pt no es observado.

Finalmente por MFA en todos los catalizadores, el tamaño de partícula sigue una tendencia con la adición de platino, es decir que a mayor concentración del metal se obtuvieron partículas más pequeñas. Observe también el ordenamiento de las partículas con menor coloración.

Agradecimientos

Gracias el Proyecto SIP-20180761, SIP-20181280 y SIP-20180913 otorgado por el Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

Berdagá Miró O., (2007), Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-fenil etanol; *Universitat Rovira I. Virgili.*

Betancourt Galindo, and Bueno Baques D. (2007), "Preparation of hcp and fcc Ni and Ni/NiO nanoparticles using a citric acid assisted Pechini-type method," *Journal of Nanomaterials*, 19: 1096–1100.

Dabbawala A. A., Sudheesh N., and Bajaj H. C., "Palladium supported on chitosan as a recyclable and selective catalyst for the synthesis of 2-phenyl ethanol," *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 10, pp. 2910–2917, 2012.

Fujitsu H., Shirahama S., Matsumura., TakeshitaK., and Mochida I., (1981). Catalytic hydrogenation of styrene oxide with cationic rhodium complexes. *J. Org. Chem.*, 1981, *46* (11): 2287–2290.

Gallo, S., Albarracin G.C., (2003), Comparación de dos métodos de extracción de aceite esencial utilizando Piper aduncum (cordoncillo) procedente de la zona cafetera. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Kanojiya S. K., Shukla G., Sharma S., Dwivedi R., Sharma P., Prasad R., Satalkar M., and Kane S. N., (2014). Hydrogenation of Styrene Oxide to 2-Phenylethanol over Nanocrystalline Ni Prepared by Ethylene Glycol Reduction Method. Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Chemical Engineering*, 2011:1-6.

Kirm F., Medina X., Sueiras J. E., Salagre P., and Cesteros Y. (2007) "Hydrogenation of styrene oxide in the presence of supported platinum catalysts to produce 2-phenylethanol," J. Molecular Catalysis A: Chemical. 261:98–103.

Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Cesteros Y., Salagre P., and Sueiras J. E., (2005) "Preparation of 2-phenylethanol by catalytic selective hydrogenation of styrene oxide using palladium catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* vol. 239, no. 1-2, pp. 215–221.

Krishnamurthy S., Schubert R. M., and. Brown H. C., (1973), "Hydrogenation of styrene oxide forming 2-phenyl ethanol," J. *American Chemical Society*. 95: 8486.

Telkar M.M., Rode C.V., Chaudhari R.V., Joshi S.S., Nalawade A.M., (2004). Shape-controlled preparation and catalytic activity of metal nanoparticles for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and styrene oxide *Appl. Catal. A: General* 273: 11-19.

Yadav V. G. and Chandalia S. B., (1998). Synthesis of Phenethyl Alcohol by Catalytic Hydrogenation of Styrene Oxide Organic Process *Research & Development,* 2:294–297.

Efecto de la temperatura de síntesis del TiO_2 en las reacciones fotocatalíticas

May Lozano Marcos*[1], Palma Córdova Maritza[1], Ramírez Santos Paola Jazmín[2], Medina Mendoza Manuel[2], Salazar Salazar Rodrigo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología. Av. Emiliano Zapata S/N. Colonia el Tráfico, Estado de México, CP 50400.

* Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
17/julio/2018

Palabras clave:
TiO_2,
Fotocatálisis,
Orange II

Keywords:
TiO_2,
Photocatalysts,
Orange II

RESUMEN

Se prepararon fotocatalizadores de TiO_2 mediante el método sol-gel con una relación molar de agua/alcóxido = 7 y alcohol/alcóxido= 10, y se calcinaron a diferentes temperaturas 300, 450 y 600°C. Las muestras preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. La actividad fotocatalítica de las muestras de TiO_2 se evaluó en la decoloración de soluciones acuosas de Orange II bajo irradiación de luz UV. Los resultados indican que la estructura y actividad fotocatalítica cambian, cuando se modifica la temperatura de calcinación de los materiales. A baja temperatura de calcinación se obtuvo la fase anatasa y a alta temperatura se obtuvo la fase rutilo. La mejor actividad se logró obtener a altas temperaturas de calcinación, pues la más alta actividad se obtuvo a 600 °C.

ABSTRACT

TiO_2 photocatalysts were prepared by the sol-gel method with a molar ratio of water/alkoxide = 7 and alcohol/alkoxide = 10, and calcined at different temperatures 300, 450 and 600 °C. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The photocatalytic activity of the TiO_2 samples was evaluated in the decoloration of aqueous solutions of Orange II under irradiation of UV light. The results indicate that the structure and photocatalytic activity change when the calcination temperature of the materials is modified. The anatase phase was obtained at low calcination temperature and the rutile phase was obtained at high temperature. The best activity was obtained at high calcination temperatures, since the highest activity was obtained at 600 °C.

Introducción

La industria textil es una de las principales fuentes de contaminación en el mundo, sus aguas residuales contienen colorantes con estructuras complejas que son resistentes a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. La presencia de color en las aguas residuales podría causar serios problemas a la vida acuática. La catálisis heterogénea que utiliza dióxido de titanio (TiO_2) ha sido una opción viable para resolver el problema de la contaminación del agua (Xu et al., 1999).

La fotocatálisis con TiO_2 tiene ventajas que incluyen la mineralización completa de contaminantes orgánicos como alifáticos, aromáticos, polímeros, colorantes, surfactantes, pesticidas y herbicidas para CO_2, agua y ácidos minerales. Las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 dependen poco del método de síntesis (Xu et al., 1999), y estudios previos han aclarado que las características de TiO_2 dependen de su microestructura (estructura cristalina, área de superficial y tamaño de partícula) (May-Lozano et al., 2016; Lee et al., 2012; Kim et al., 2009).

El dióxido de titanio se conoce principalmente por tener tres fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo, últimamente se ha determinado que las tres fases pueden ser utilizadas como catalizadores. La brookita y la anatasa son inestables y la fase rutilo es la más estable. Las fases cristalinas de la titania pueden ser sintetizadas por el método sol-gel. El Método sol-gel utiliza principalmente alcóxido de titanio para sintetizar titania a través de la hidrólisis y condensación. La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre un sustrato. Cuando el "sol" se coloca en un recipiente, preferentemente de vidrio, se forma un "gel húmedo" que con un secado y un tratamiento térmico posterior se convierte en un polvo cerámico (Brinker y Scherer, 1990).

En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en la cristalización del TiO_2, en la banda prohibida y propiedades fotocatalíticas del TiO_2. Por lo que, el objetivo de este trabajo fue estudiar la correlación entre la temperatura de calcinación de síntesis y la actividad fotocatalítica de TiO_2. Mediante esta investigación se puede contribuir en la aplicación del material TiO_2 en la purificación ambiental del agua.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. El estudio de la degradación de la Orange II se llevó a cabo para determinar sus propiedades fotocatalíticas.

Metodología

Método de síntesis

Se sintetizaron una serie de materiales mezclando butanol con isopropóxido de titanio a temperatura ambiente, y agregando agua gota a gota en cada solución. La relación molar H_2O/alcóxido utilizada fue 7 moles, dichas soluciones se mantuvieron en agitación durante 2 horas y se secaron a 120 °C en un horno durante 2 días, finalmente se calcinaron en una mufla a 300 °C, 450 °C y 600 °C usando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min durante 3h, respectivamente.

Caracterización de catalizadores

Las propiedades ópticas de los materiales se determinaron usando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 1 de doble haz) que funcionaba en el modo de reflectancia difusa. El cálculo de la banda prohibida (Eg) fue obtenido por extrapolación de la región lineal de la transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción del UV-vis. Las mediciones de Raman de las muestras se realizaron usando un espectrómetro de dispersión Nicolet Almega XR con una línea de excitación de 514 nm (rango de onda de 100-700 cm^{-1}).

Para caracterizar las propiedades estructurales cristalinas de las muestras mediante rayos X, se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 4-80 (2θ), tamaño de paso = 0.02 (2θ), y un tiempo de barrido/scan = 0.4 s.

Degradación de Orange II

La degradación del colorante Orange II se estudió mediante reacción fotocatalítica y se colocó una lámpara UV en la parte superior de un reactor discontinuo agitado a temperatura ambiente. El reactor fue irradiado con una lámpara UV de 365 nm y 5 W en un reactor con 25 ml de solución de Orange II se añadieron 0.3 g del catalizador, con una concentración inicial de 5 mg / l de colorante. El colorante se filtró a través de un filtro de jeringa acrodisc de 0.45 µm para eliminar las partículas. El filtrado se transfirió inmediatamente a un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, el cual determinaba la absorbancia del colorante y así conocer la concentración que disminuía conforme al tiempo, su duración fue de 120 minutos, la longitud de onda con la que se trabajó durante todo el estudio fue de 485 nm.

Resultados y discusión

Banda prohibida

Se obtuvieron valores de absorbancia en función de su longitud de onda de cada una de las muestras de los fotocatalizadores y se determinó la banda prohibida utilizando la función Kubelka-Munk.

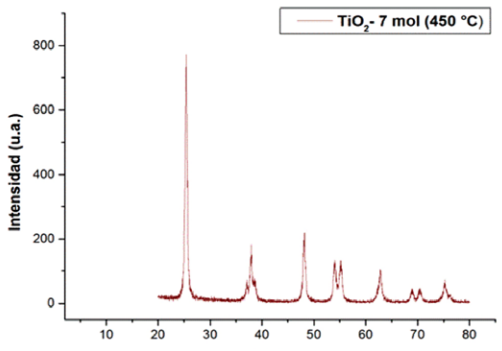
En la tabla 1. Se puede observar la obtención de los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras band gap (Eg). Se observa que la magnitud de la banda prohibida disminuye con la tempertura de calcinación del TiO_2.

Tabla 1. Bandas prohibidas de los materiales.

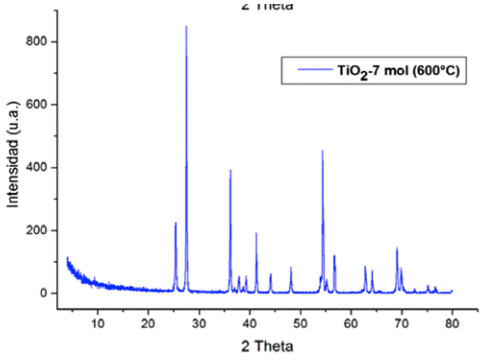
Muestra	Transición directa permitida	Transición indirecta permitida
7 mol H_2O 300°C	3.17 e.V	3.38 e.V
7 mol H_2O @q450°C	3.12 e.V	3.33 e.V
7 mol H_2O 600°C	2.95 e.V	3.12 e.V

Difracción de rayos X

En la figura 1 se muestran los resultados individuales del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores calcinados a 450 y 600 °C. En general, se observa que los materiales son cristalinos y con tamaños de partícula pequeños. En la figura se muestran los picos principales correspondientes a 2θ y son: 25.61°, 38.15°, 48.23°, 54.23°, 63.19°, 69.15° (May-Lozano et al., 2016). Los picos anteriores son observados en la figura 1a de la muestra calcinada a 450 °C los picos corresponden a la fase anatasa. Por otra parte en la figura 1b, la muestra calcinada a 600 °C presenta principalemente la fase rutilo y un poco de la fase anatasa. Se podría asumir que la temperatura determina la estuctura cristalina de los materiales sintetizados.



1a



1b

Figura 1. Difraccion de rayos X de los materiales sintetizados.

Raman

En el estudio de Raman se observa que la temperatura de calcinación afecta grandemente la estructura de los materiales (Figura 2). El material calcinado a 450 °C muestra los picos característicos de la fase anatasa (May-Lozano et al., 2016), que se observan picos muy definidos lo que indica una alta cristalinidad. El material calcinado a baja temperatura (300 °C) tiene picos de baja intensidad indicando que tiene baja cristalinidad, sus picos son característicos de la fase anatasa (May-Lozano et al., 2016). Por otra parte, el material calcinado a alta temperatura presenta los picos característicos de la fase rutilo (May-Lozano et al., 2016), todo esto en concordancia con los resultados de rayos X.

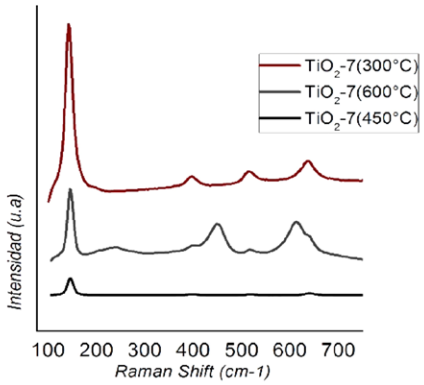


Figura 2. Espectros Raman de TiO_2-7 (300 °C) , TiO_2-7 (450 °C), TiO_2-7 (600°C)

Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se modificada con la temperatura de calcinación, se observa que la actividad fotocatalítica aumenta con el aumento de la temperatura de calcinación de los materiales (Figura 3). En este caso la mejor actividad se obtuvo en el material que contiene principalmente la fase rutilo junto con la fase anatasa (temperatura de calcinación de 600 °C) y con una banda prohibida menor.

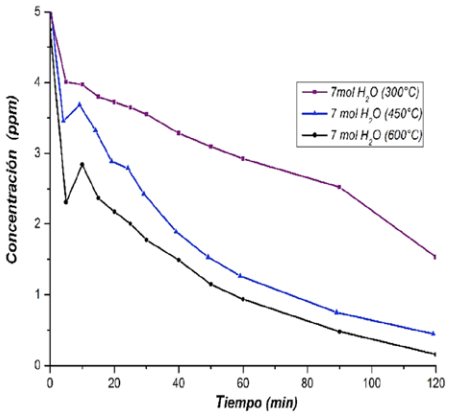


Figura 3. Comparación de la degradación del Orange II

Conclusiones

Se encontró que la temperatura de calcinación para el TiO_2 modifica en forma importante las propiedades fotocatalíticas de los materiales. Al calcinar a 300 °C y 450 °C, se obtuvo TiO_2 con alta cristalinidad en fase anatasa, y a una temperatura de 600 °C se alcanzó la fase rutilo junto con la fase anatasa. Los resultados de Raman concuerdan con los resultados de rayos X, pues el material calcinado a alta temperaturita presenta las dos fases (anatasa y rutilo). El material más activo presenta ambas fases cristalinas (rutilo y anatasa). La mejor fotoactividad se obtuvo a 450 °C y 600 °C es decir, temperaturas de calcinación altas. Por otra parte, la mejor actividad se obtuvo cuando se tiene la banda prohibida más baja esto en concordancia con la menor energía necesaria de los electrones de valencia para pasar a la banda de conducción.

Agradecimientos

Se agradece el valioso apoyo a este trabajo a Diana Karen García Tesillo y a Cristina Zuñiga Sánchez de la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez.

Referencias

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). Sol-gel science: *the physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic press.

Kim, E. Y., Kim, D. S., & Ahn, B. T. (2009). Synthesis of mesoporous TiO 2 and its application to photocatalytic activation of methylene blue and E. coli. *Bulletin of the Korean Chemical Society, 30*(1), 193-196.

Lee, H. B., Choi, M. S., Kye, Y. H., An, M. Y., & Lee, I. M. (2012). Control of particle characteristics in the preparation of TiO 2 nano particles assisted by microwave. *Bulletin of the Korean Chemical Society, 33*(5), 1699-1702.

May-Lozano, M., López-Medina, R., Rojas-García, E., Hernández-Pérez, I., & Martínez-Delgadillo, S. A. (2016). Characterization of B-TiO2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis. *Journal of Advanced Oxidation Technologies, 19*(2), 326-337.

Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., Shi, J., & Hu, M. Z. C. (1999). Effects of particle size of TiO2 on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *38*(2), 373-379.

Degradación fotocatalítica de Orange II y Negro reactivo 5 mediante Fe-óxido de grafeno/TiO_2

May Lozano Marcos*[1], Luz Baldomero José Manuel[1], López Medina Ricardo[1], Rojas García Elizabeth[2], Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, 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:
13/mayo/2018

Aceptado:
17/julio/2018

Palabras clave:
TiO_2,
óxido de grafeno,
hierro

Keywords:
TiO_2,
graphene oxide,
iron

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de materiales a base óxido de titanio (TiO_2) impregnado con hierro y óxido de grafeno. Se preparó un material Fe-TiO_2, al cual se le impregnó óxido de grafeno (GO). La caracterización del fotocatalizador se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) y UV-Vis reflectancia difusa (DR). La actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de los colorantes Orange II y Negro 5. Los materiales presentaron la fase anatasa y la banda prohibida disminuyó con el contenido de hierro-OG. La presencia de de hierro-(oxido de grafeno) permitieron la degradación de colorantes mediante el uso de luz visible.

ABSTRACT

In this work we studied the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of materials based on titanium oxide (TiO_2) impregnated with iron and graphene oxide. A Fe-TiO_2 material was prepared, which was impregnated with graphene oxide (OG). The characterization of the photocatalyst was carried out by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis diffuse reflectance (DR). The photocatalytic activity was evaluated with the degradation of the Orange II and Black 5 dyes. The materials presented the anatase phase and the band gap decreased with the iron-OG content. The presence of iron-graphene oxide allowed the degradation of dyes by the use of visible light.

Introducción

Actualmente, uno de los procesos más prometedores para el tratamiento del agua, es la degradación fotocatalítica con radiación solar, es una tecnología que lleva menos de tres décadas de investigación al nivel industrial con muy buenos avances. En países como Estados Unidos, Canadá, Japón y España, se han utilizado sustancias que ayudan a mejorar las reacciones de degradación fotocatalítica (García et al., 2011). Las sustancias más utilizadas son el reactivo Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), (Fe^{3+}/H_2O_2) y el TiO_2. Uno de los casos donde se está aplicando el uso del dióxido de titanio (TiO_2), es en una de las industrias más contaminantes de Japón, que es la industria textil, en la que se utilizan procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales. En los tratamientos biológicos se presentan dificultades en la remoción de algunos químicos, ya que las aguas residuales presentan altos contenidos de carbono orgánico total (COT) y colorantes. Para ello se está utilizando la fotocatálisis con el TiO_2 que puede degradar gran cantidad de colorantes químicos, con una eficiente separación y reutilización del TiO_2 (Garcés y Rodríguez., 2015). La oxidación fotocatalítica permite la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de la radiación solar o ultravioleta, usando catalizadores con el objeto de formar grupos hidroxilo, los cuales tienen un efecto oxidativo sobre los contaminantes químicos. El proceso de oxidación tiene lugar en la superficie del catalizador o semiconductor (TiO_2), siendo la fuente de energía radiación solar o ultravioleta. La fotocatálisis heterogénea mediante TiO_2 y la fotooxidación mediante compuestos férricos son dos métodos muy interesantes en el tratamiento de aguas residuales. Además, hay que tomar en cuenta que un semiconductor fotocatalítico debe ser química y bilógicamente inerte, fotocataliticamente estable, fácil de producir, fácil de activar mediante radiación solar, barato y no generador de riesgos medioambientales (Domínguez, 2012). A pesar de que varios semiconductores han sido empleados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, ha sido el dióxido de titanio (TiO_2) el semiconductor que ha recibido mayor interés en el desarrollo de aplicaciones en catálisis heterogénea. El TiO_2 absorbe principalmente luz UV, pero la mayoría de los estudios se centran en obtener TiO_2 bajo luz visible, con la adición de metales por dopado se puede aumentar la actividad del óxido titanio en el rango de luz visible ($\lambda > 400nm$). El TiO_2 presenta un bajo costo, pues el titanio se encuentra en gran abundancia en la corteza terrestre (Domínguez, 2012). También, el TiO_2 presenta una actividad fotocatalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión, es inerte químicamente y su toxicidad es baja. En general, las 3 principales fases más conocidas del TiO_2 son las estructuras cristalinas: brookita, anatasa y rutilo; las dos últimas suelen ser las más activas desde el punto de vista fotocatalítico y han sido las más estudiadas (Carbajo, 2013). Entre la aplicación de diferentes dopantes del TiO_2 el Fe^{3+} es el dopante más estable y usado frecuentemente debido a configuración electrónica llena hasta la mitad $3d^5$, así que los electrones capturados o agujeros pueden liberarse fácilmente de Fe^{2+} o Fe^{4+} regenerándose a Fe^{3+} y luego emigrar a la superficie de los fotocatalizadores para iniciar las reacciones fotocatalíticas (Lezner et al., 2012). Sin embargo, en su aplicación a nivel industrial como fotocatalizador, se han encontrado limitaciones de regeneración.

Por otra parte, pocos estudios se han realizado en la incorporación de grafeno en el sistema de fotocatálisis. Se ha preparado TiO_2 con partículas de óxido de grafeno (GO) y reducidos para obtener compuestos de TiO_2/grafeno (Williams et al., 2008). También, se han preparado materiales compuestos TiO_2-grafeno por autoensamble de TiO_2 sobre grafeno (Wang et al., 2009). Farhangi et al. sintetizaron Fe dopado en nanotubos de TiO_2 sobre láminas de grafeno, usando CO_2 supercrítico para la fotodegradación de 17-estradiol, con buenos resultados (Farhangi et al., 2011). Sin embargo, actualmente, la comprensión de la transición del dopado TiO_2-grafeno en fotocatálisis es poco clara.

Actualmente, existen muy pocos estudios que involucren el grafeno dopado en Fe-TiO_2, pues es un sistema poco conocido. Por lo que en este trabajo se estudian fotocatalizadores de TiO_2-Fe dopados con óxido de grafeno. Se busca con estos fotocatalizadores mejorar las propiedades fotocatalíticas de degradación de colorantes. El objetivo de este trabajo es estudiar las características estructurales y propiedades fotocataliticas de los materiales Fe-OG/TiO_2, con el fin de obtener materiales activos bajo la radiación de luz visible.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Síntesis de catalizadores Fe-OG/TiO_2: se prepararon los materiales mediante el método sol-gel. El estudio se realizó a pH 7, a temperatura ambiente y agitación constante. Los materiales se prepararon con 1-butanol y butóxido de titanio. En la síntesis de todos los catalizadores se usó una relación molar H_2O/alcóxido=8, y una relación de alcohol/alcóxido=10, se usó una concentración de 0.5 % Fe y 2 % de óxido de grafeno.

Se mezcló simultáneamente el 1-butanol y butóxido de titanio y se dejaron agitando por una hora para lograr homogeneizar la solución. Transcurrido este tiempo se

procedió a agregar el agua gota a gota en el cual se observó que la solución tomo un color blanco, se continuó con agitación por un tiempo de 24 horas a una temperatura ambiente. La mezcla se dejó secando por otras 24 horas en la estufa a una temperatura de 110 °C. Una vez que se terminó de calcinar, se impregnó la muestra con hierro ($Fe(NO_3)_3$) en medio acuoso y se calcinó en una mufla a una temperatura de 450°C con una rampa de temperatura de 5°C/min por 6 horas. Los catalizadores obtenidos se impregnaron con 2 % w de óxido de grafeno (OG) y se secaron a 110°C.

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información de los tipos de fases cristalinas, estructura de las mismas, grado de cristalinidad, además de una estimación del tamaño promedio de cristales. Para caracterizar las propiedades estructurales cristalinas de las muestras, se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 4-80 (2θ), tamaño de paso = 0.02 (2θ), y un tiempo de barrido/scan = 0.4 s. El análisis de UV de sólidos se realizó en un equipo LAMDA 25/35/45 UV/vis Perkin Elmer con un rango de 190-1100nm. El estudio de degradación de colorantes se realizó a diferentes tiempos, el muestreo se realizó por dos horas y media, a los colorantes Orange II y Negro reactivo 5. El estudio de la concetración de colorante se siguió por medio de un equipo LAMDA 25/35/45 UV/vis Perkin Elmer con un rango de 190-1100 nm.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En las Figura 1 se muestran los resultados individuales del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores. En general, se observa que los materiales son cristalinos y con tamaños de partícula pequeños, con exepción de la muestra no calcinada. En las Figuras 1A y 1B se muestran los difractogramas de la titania pura calcinada y no calcinada, se muestran los picos principales correspondientes a 2θ y son: 25.61°, 38.15°, 48.23°, 54.23°, 63.19°, 69.15° (May-Lozano et al., 2016), los picos anteriores son observados en todas las gráficas de los fotocatalizadores en difracción de rayos X, y los picos corresponden la fase anatasa. Lo anterior significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. En el ángulo 30.7° se puede observar una pequeña cantidad casi indetectable de la fase brookita (Figura 1B). En la Figura 1C se muestra el estudio de difracción de rayos X del material sintetizado con hierro y óxido de grafeno impregnados sobre la titania, se observa que la fase dominante es la fase anatasa, además que los picos indican que la muestra tiene gran cristalinidad.

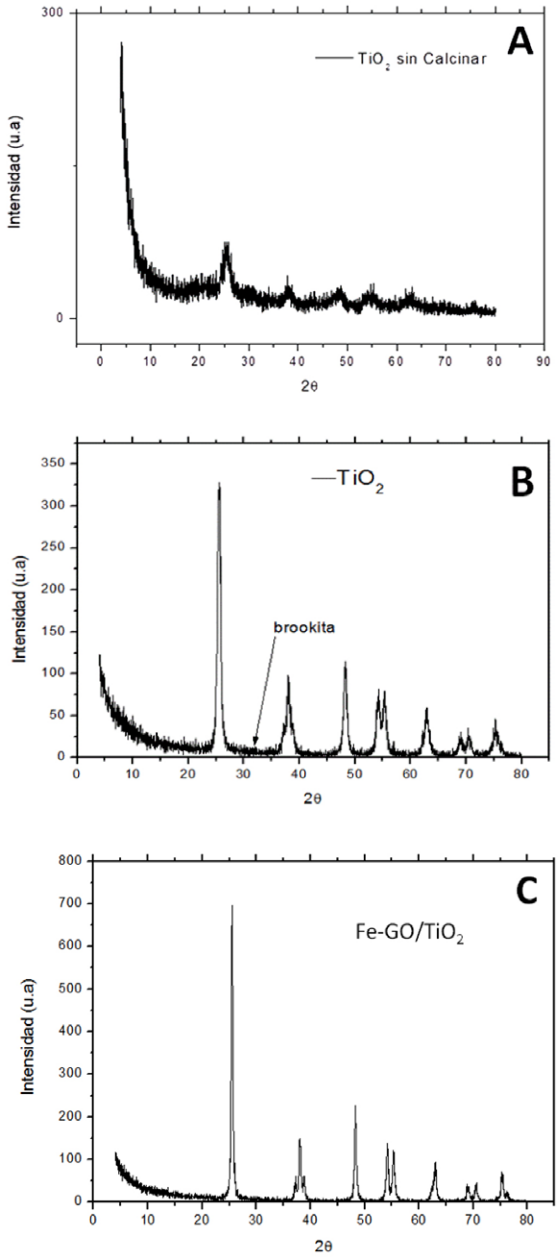


Figura 1. Difractogramas de todos fotocatalizadores.

Resultados de banda prohibida

Se obtuvieron valores de absorbancia en función de su longitud de onda de cada una de las muestras de los fotocatalizadores y se determinó la banda prohibida utilizando la función Kubelka-Munk. Se observó que la banda de absorción se encuentra por encima de los 350 nm para todos los fotocatalizadores. La absorbancia incrementa para los fotocatalizadores que se prepararon con 0.5% Fe-OG/TiO_2. Se observa que la banda prohibida disminuye con el contenido de Fe y óxido de grafeno.

Tabla 1. Valores de la banda prohibida.

Fotocatalizador	Banda prohibida (eV)
TiO_2	3.07
0.5% Fe-OG/TiO_2	2.90

Degradación de colorantes

En las siguientes Figuras 2 y 3 se muestra el comportamiento de la degradación de colorantes por la acción de los fotocatalizadores. En las Figuras se observa que en la degradación fotocatalítica con lampara UV existe mayor degradación que usando luz visible.

En la Figura 2 se muestran las curvas de concentración (mg/l) de los colorantes vs tiempo (min) del TiO_2 con UV y Luz visible. Observamos que con el colorante Negro reactivo 5 con UV se degrada en menor tiempo con respecto al Orange II, alcanzando una concentración final de 0.42 mg/l, mientras que con Orange II alcanzó una concentración de 1.54 mg/l. También, se observa que no hay una eficiente degradación fotocatalítica con luz visible para ambos colorantes, ya que las concentraciones se mantuvieron casi constantes durante toda la reacción.

En la Figura 3 se muestran las curvas de concentración (mg/l) de los colorantes vs tiempo (min) del 0.5% Fe- OG-TiO_2 con UV y luz visible. En general, se obtienen mejores actividades con el colorante Negro reactivo 5 que con el colorante Orange II. En la degradación donde se utilizó Orange II la mejor degradación se logró con luz ultravioleta, en el caso del colorante Negro reactivo 5 la degradación usando la luz visible fue mejor hasta los 60 minutos, pero después de ese tiempo nuevamente la actividad fue mejor cuando se utilizó luz ultravioleta. Un dato muy sobresaliente es que cuando se uso el Fe-oxido de grafeno se obtuvo una actividad aceptable al usar la luz visible.

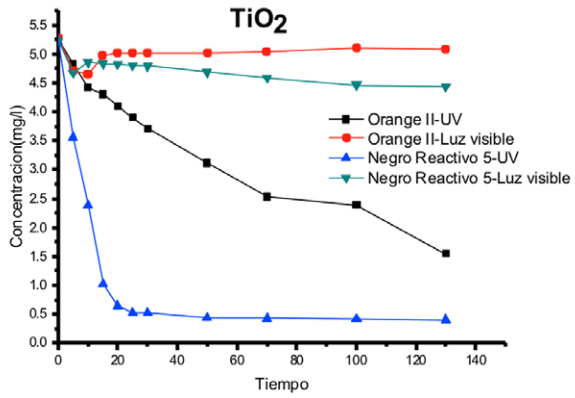


Figura 2. Comparación de las degradaciones de colorantes usando el TiO_2.

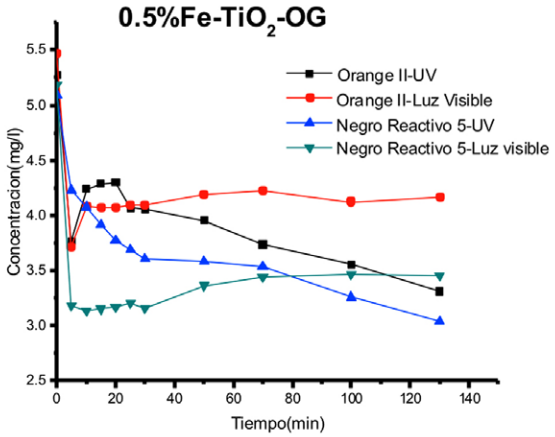


Figura 3. Comparación de las degradaciones de colorantes usando el Fe-OG-TiO_2.

Conclusiones

Los fotocatalizadores usados en este trabajo presentaron resultados con una gran actividad fotocatalítica. El uso del TiO_2 y luz UV decoloran al colorante Negro reactivo 5 casi en su totalidad entre un tiempo muy corto (20 minutos), mientras que en la degradación del Orange II con luz UV la degradación fue mínima (Figura 2). La presencia de hierro-oxido de grafeno permitió la degradación de colorantes azo mediante el uso de luz visible. Es importante resaltar la importancia de poder degradar colorantes o contaminantes presentes en medios acuosos mediante el uso de la luz visible, porque eso facilita la implementación de procesos a bajo costo.

Con la caracterización de UV-sólidos, a partir del método Kubelka-Munk se determinó la energía de banda prohibida. Con la difracción de rayos X se mostró la fase anatasa está presente en los fotocatalizadores. La contaminación de lagos, ríos y efluentes provenientes de la industria es un gran problema que requiere solución. En el caso de la banda prohibida, esta disminuyó con el dopado, lo que permite disminuir la energía necesaria para que los procesos fotocatalíticos puedan llevarse a cabo. Por lo que, actualmente se necesitan desarrollar procesos que no requieran mucha energía para su implementación, donde procesos donde se utiliza luz visible para la degradación de contaminantes son de gran interés en la investigación actual.

Referencias

Carbajo O. J. (2013). Aplicación de la fotocatálisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO_2.

Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, España 30-33.

Domínguez S. S. (2012). Estudio de la degradación fotocatalítica de dodecilbencenosulfonato (DBS) en reactores con lámpara de mercurio y con leds. Tesis de Ingenieria Química, Universidad de Cantabria, España.

Farhangi N., Chowdhury R. R., Medina-Gonzalez Y., Ray M.B., Charpentier P.A. (2011). Visible light active Fe doped TiO_2 nanowires grown on graphene using supercritical CO_2., *Applied Catalysis B: Environmental*, 25–32.

García G, L. F., Mejía F. E. A., Santamaría A. J. J. (2011). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*., Revista lasallista de investigación*., vol. 1, no 1, 84-92.

Garcés G. L. F., Rodríguez R. A. (2015) Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO_2 y Fe^{3+}para aguas coloreadas., *Revista lasallista de investigación*., 1(2), 55-57.

Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. (2012) Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalysts Physicochemical Problems of Mineral Processing., 48, 192-200.

May-Lozano M., López-Medina R., Rojas-García E., Hernández-Pérez I., Martínez-Delgadillo S. A. (2016). Characterization of B-TiO_2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis., *Journal of Advanced Oxidation Technologies*., Vol. 19, No. 2.

Wang D., Choi D., Li J., Yang Z., Nie Z., Kou R., Hu D., Wang C., Saraf L.V., Zhang J., Aksay I. A., Liu J. (2009). Self-assembled TiO_2-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion., *American Chemical Society Nano* 3, 907–914.

Williams G., Seger B., Kamat, P. V. (2008). TiO_2-graphene nanocomposites, UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide., *American Chemical Society Nano* 2, 1487–1491.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Evaluación de la actividad catalítica de MCM-41-Zn en la reacción de oxidación de benzaldehído utilizando O_2 como agente oxidante

Pimentel Martínez Elisa, Pérez Martínez Diego, Lomas Romero Leticia*, Víctor H. Lara, Gutiérrez Carrillo Atilano

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco 186, Colonia Vicentina, Delegación Iztapalapa C.P. 09340 Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
9/agosto/2018

Palabras clave
MCM-41-Zn, benzaldehído, Catálisis

Keywords
MCM-41-Zn, benzaldehyde, catalysis

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el diseño y la síntesis del material mesoporoso MCM-41 dopado con Zn, obtenido mediante la técnica de co-precipitación, así como su aplicación como modulador de la reactividad en la reacción de oxidación de benzaldehído a ácido benzoico, empleando oxígeno molecular como agente oxidante. El catalizador mesoporoso MCM-41-Zn promueve la formación del producto de oxidación con una conversión del 90% y rendimientos del 100% en condiciones de reacción moderadas y tiempos de reacción cortos. Se presenta la comparación y optimización de las condiciones de reacción empleando diversas metodologías: síntesis con calentamiento convencional, síntesis asistida por microondas, así como mecanosíntesis.

ABSTRACT

The present work describes the design and synthesis of a Zn doped MCM-41 mesoporous material, obtained by co-precipitation technique, and its application as a reactivity modulator in the oxidation reaction of benzaldehyde to benzoic acid, by using molecular oxygen as oxidant reagent. Mesoporous catalyst MCM-41-Zn promotes the formation of the oxidation product with conversions of 90% and yields of 100% in moderated reaction conditions and short reaction times. A comparison and optimization of the reaction conditions of diverse synthetic methodologies is presented: Conventional heating, Microwave assisted and mechanosynthesis.

Introducción

La oxidación de aldehídos a ácidos carboxílicos representa una de las reacciones fundamentales en el mundo académico, laboratorios y producción industrial (Hunsen, 2005; Yang et al., 2017). Más aún, la oxidación de aldehídos a sus correspondientes ácidos carboxílicos es un proceso biológico de vital importancia (Owen et al., 2007; Tacconi et al., 2017).

Cabe resaltar que la mayoría de los compuestos aldehído son bastante estables, por lo que se requiere del uso de agentes oxidantes fuertes para llevar a cabo la formación del ácido carboxílico (Liu y Li, 2016). Adicionalmente, la mayoría de los procedimientos para llevar a cabo la oxidación de aldehídos utilizan cargas estequiométricas de oxidantes peligrosos, generando residuos que usualmente no son considerados benignos. Por ello, el desarrollo de procedimientos que utilicen oxígeno molecular es de vital importancia para llevar a cabo una disminución efectiva de la emisión de residuos dañinos para el medio ambiente (Stahl, 2005; Wang et al., 2015).

En el presente trabajo, se describe el uso del material mesoporoso MCM-41-Zn como catalizador en la oxidación de benzaldehído con oxígeno molecular, con la intención de demostrar que la reacción de oxidación puede ser catalizada por un material sólido, en donde el metal se encuentra soportado.

Metodología

General

Todos los disolventes y reactivos están comercialmente disponibles y fueron utilizados sin purificación adicional. El análisis SEM se llevó a cabo en un equipo Zeiss SUPRA 55VP. La determinación de las curvas de fisisorción se llevó a cabo en un equipo MICROMETRICS ASAP 2020. Los experimentos con radiación de microondas se llevaron a cabo en un microondas CEM Discover System single-mode con un vial de sellado estándar. Los productos fueron purificados mediante cromatografía en columna flash con sílica-gel Kiesegel 60 (malla 230-400). Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR (reflectancia total atenuada) en polvo. Los análisis por RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Ascend-400 utilizando $CDCl_3$ como disolvente y TMS como estándar interno. La caracterización de las muestras de MCM-41 por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Philips X'Pert Plus con radiación Cu-Kα (λ = 0.15409 nm); con un paso de 0.01°/s de 2θ= 0-15°

Síntesis de MCM-41-Zn

La síntesis del material se adaptó de la literatura (Udayakumar., et al, 2005): Con la ayuda de un embudo de adición, se agregan 7.289 g de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) a un matraz Erlenmeyer que contiene 200 ml de agua desionizada con agitación a 30°C, hasta formar una disolución transparente e incolora. Posteriormente y conservando la agitación a temperatura ambiente, se adicionan 3.34 ml de etilamina, 18 ml de hidróxido de tetrametilamonio y 22.35 ml de tetraetilortosilano.

Al término de la adición se observa la formación de un gel blanco, el cual se deja agitando durante 50 minutos más. Pasado este tiempo, se agregan 5.94 g de $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, y se deja agitando por 1 hora más, para después ser sometido a tratamiento de ultrasonido en un matraz Erlenmeyer con tapón a temperatura ambiente por un periodo de 4 horas.

Al terminar el tratamiento de ultrasonido, se obtiene un precipitado blanco que se recupera por filtración y se lava con aproximadamente 2 L de agua desionizada. El material es secado en una estufa a 60°C y es calcinado con flujo de aire con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto a 540°C por 6 horas. El material fue caracterizado por difracción de rayos X, e infrarrojo.

Procedimiento general para la reacción de oxidación de benzaldehído a ácido benzoico

Microondas: A una mezcla de benzaldehído (1 mmol) y catalizador (5-20 mg), en un tubo de reacción provisto de una barra magnética se le agregaron 2 mL de disolvente. La mezcla de reacción se calentó por microondas a 100°C durante 15 minutos. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener el producto deseado.

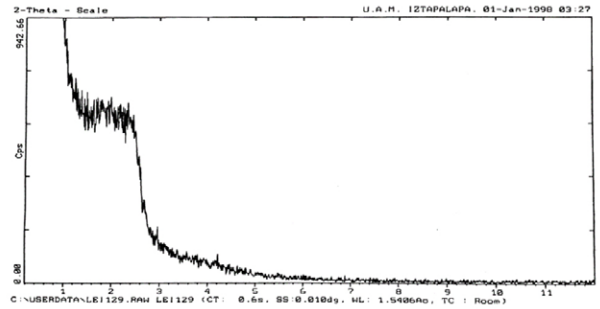
Calentamiento convencional: A una mezcla de benzaldehído (1 mmol) y catalizador (5-20 mg), en matraz bola provisto de una barra magnética se le agregaron 10 mL de disolvente. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 45 minutos. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener el producto deseado.

Mecanosíntesis: La mezcla de benzaldehído (1 mmol) y catalizador (5-20 mg), se coloca en un mortero de ágata y es molida con la ayuda de un pistilo, realizando un movimiento continuo durante 30 minutos. Pasado

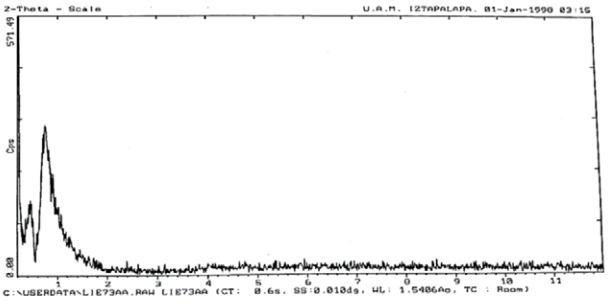
este tiempo, la mezcla de reacción se retira del mortero agregando 2 mL de diclorometano en tres ocasiones. Posteriormente se colectaron las fases y se eliminó el disolvente bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener el producto deseado.

Resultados y discusión

Los materiales preparados se caracterizaron por difracción de rayos X, e infrarrojo. Los parámetros obtenidos por rayos X se muestran en la figura 2. La MCM-41-Zn muestra el comportamiento esperado para un material mesoporoso que presenta cierto grado de ordenamiento (Figura 2, a). La estabilidad del material se ve comprometida en las condiciones de reacción utilizadas, modificando su estructura (Figura 2, b).



(a)



(b)

Figura 1. Difracción de rayos X para MCM-41-Zn (a) antes y (b) después de llevar a cabo la reacción.

En el espectro de infrarrojo (Figura 3) se observan bandas entre 400-800 cm^{-1} que corresponden a la vibración de enlaces Si-O. Las bandas débiles en 3000 y 2000 cm^{-1} (vibración N-H) en el espectro de la MCM-41-Zn, que corresponde a las vibraciones del agente estabilizante de la estructura del MCM-41 (tabla 1).

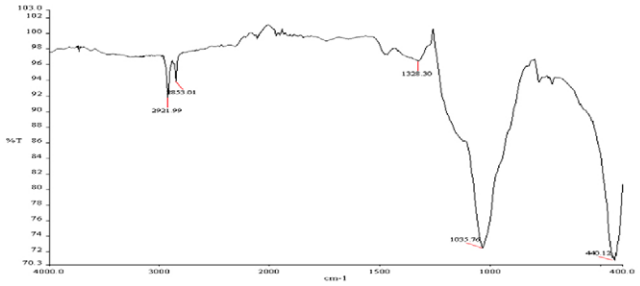


Figura 2. Espectro de IR para MCM-41-Zn.

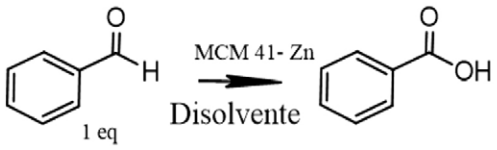
Tabla 1. Asignación de señales en IR para MCM-41-Zn.

Enlace	n.° de onda (cm^{-1})
Si-O	774.79-437.26
Si-O-Si	1100.72-930.5
Si-O estiramiento	1337.58-1060.52
N-H	3000-2000

Una vez sintetizado y caracterizado el catalizador, el trabajo se centró en la evaluación catalítica del material en la reacción de oxidación de benzaldehído para obtener ácido benzoico (Tabla 2).

Como se observa en la tabla 2, el uso del material mesoporoso dopado con Zn fue determinante para que los rendimientos de las reacciones incrementaran notablemente. Cabe destacar que al llevar a cabo la reacción en ausencia de oxígeno (ensayo 13) en las condiciones óptimas de reacción, la conversión de la reacción se abate drásticamente, confirmando que este es el agente oxidante.

Tabla 2. Reacción de oxidación.



Ensayo	Catalizador	Disolvente	Conversión[a]	
1	5 mg	**Tolueno**	Nd[b]	Nd[c]
2	10 mg	**Tolueno**	40[b]	38[c]
3	15 mg	**Tolueno**	68[b]	58[c]
4	20 mg	**Tolueno**	90[b]	79[c]
5	5 mg	**Hexano**	Nd[b]	Nd[c]
6	10 mg	**Hexano**	75[b]	69[c]
7	15 mg	**Hexano**	44[b]	40[c]

Tabla 2. Reacción de oxidación. (continuación)

8	20 mg	**Hexano**	80[b]	69[c]
9	20 mg	**-** [d]	-	30[d]
10	- [e]	**Tolueno**	5[b]	Nd[b]
11	20 mg[f]	**Tolueno**	Nd[b]	Nd[c]
12	20 mg[g]	**Tolueno**	25[b]	Nd[c]
13	20 mg	**Tolueno**	-	15[h]

[a]Conversión obtenida después de purificar en columna cromatográfica. En todos los casos, el rendimiento es del 100%.
[b]Reacción realizada con calentamiento por MW a 100 °C, 15 minutos.
[c]Reacción realizada en calentamiento convencional a reflujo.
[d]Reacción realizada sin calentamiento en mortero de ágata (mecanosíntesis)
[e]Reacción en ausencia de catalizador
[f]Reacción con Nitrato de Zinc como catalizador
[g]Reacción con MCM-41 como catalizador
[h]Reacción con MCM-41-Zn en atmósfera de N_2
Nd= no detectado

De igual manera es importante hacer notar que la reacción no se lleva a cabo en presencia de Nitrato de Zinc ni de MCM-41. Sólo fue posible observar el producto de oxidación al utilizar el material mesoporoso dopado con Zn. Este hecho sugiere que la reacción de oxidación es facilitada por los átomos de zinc en un espacio confinado, como los poros del material MCM-41.

La actividad catalítica del material se ve disminuída después de llevar a cabo un ciclo de reacción en las condiciones empleadas. Al reusar el material en las mejores condiciones (Tolueno, 100°C, 15 minutos, MW) no es posible alcanzar los valores de conversión iniciales, obteniéndose tan sólo un 40 % del producto de oxidación.

El producto de reacción fue caracterizado por RMN-^{1}H, ^{13}C, IR (figuras 4, 5 y 6, respectivamente) y también se le determinó su punto de fusión. En todos los ensayos previamente mencionados en la Tabla 2, se obtuvo un sólido blanco cristalino, p.f. 121-123 °C. ^{1}H RMN (500.13 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 12.82 (s, 1H), 8.16 – 8.09 (m, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 2H). ^{13}C RMN (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ= 172.64, 133.78, 130.20, 129.34, 128.44. FT-IR/ATR ν_{max}/cm^{-1}: 2921.86, 1679.49, 1582.55, 1452.76, 1417.43, 1322.70, 1288.12, 1179.61, 1126.94, 1072.61, 1026.49, 930.68, 803.53, 705.23, 683.38, 665.88, 541.40. Los valores coinciden con los reportados en la literatura (Owen, et al, 2007).

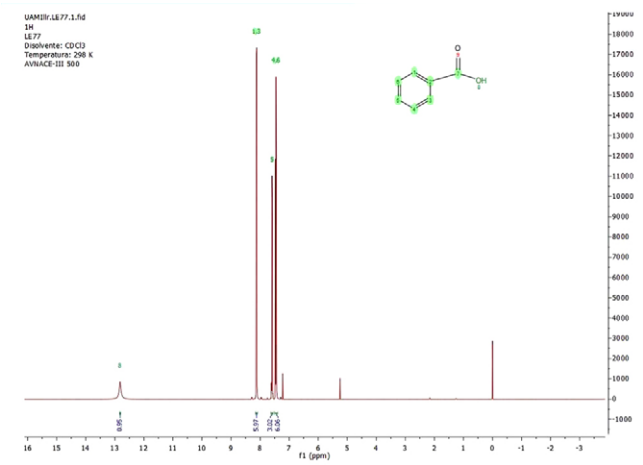


Figura 3. Espectro de ^{1}H RMN (500.13 MHz, $CDCl_3$) del producto de reacción.

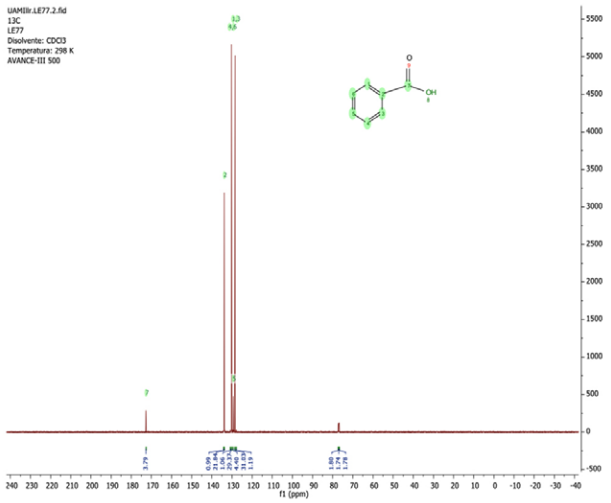


Figura 4. Espectro de ^{13}C RMN (125.77 MHz, $CDCl_3$) del producto de reacción.

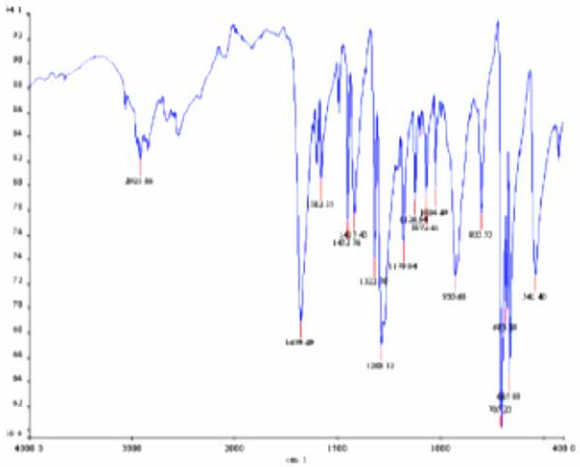


Figura 5. Espectro de IR del producto de reacción

Tabla 3. Asignación de señales en IR para el producto de reacción.

Enlace	No. de onda (cm^{-1})
C-H	1460-1380
C-C	760-540
C=O	1778.97-1338.50
O-H	3650-3200
C=C	3200-2900

Conclusiones

En el presente estudio se demostró la capacidad del catalizador MCM-41_Zn para mediar la transformación de benzaldehído a ácido benzoico empleando como agente oxidante al oxígeno disponible en la atmósfera. El uso de microondas influye en el rendimiento del producto de oxidación. Fue posible obtener el producto de la oxidación del aldehído con buenos rendimientos en tiempos muy cortos. Será importante evaluar la actividad catalítica de la MCM-41-Zn en presencia de otros sustratos que contengan grupos aldehído.

Agradecimientos

Al proyecto No. 116061 de Ciencia Básica-2016 del CONACyT. EPM agradece al CONACyT por la beca otorgada.

Referencias

Hunsen M., (2005). Carboxylic Acids from Primary Alcohols and Aldehydes by a Pyridinium Chlorochromate Catalyzed Oxidation. *Synthesis*, 2487–2490.

Liu M. y Li C.-J., (2016). Catalytic Fehling's Reaction: An Efficient Aerobic Oxidation of Aldehyde Catalyzed by Copper in Water. *Angew. Chem., Int. Ed.,* 128: 10964–10968.

Owen C. P., Patel M., Patel, C. K., Cartledge, T., Ahmed, S., (2007). Synthesis and in vitro biochemical evaluation of a series of compounds as potential inhibitors of estrone sulfatase (ES) and the role of pka in both the synthesis and the inhibitory activity of the potential inhibitors. *Lett. Drug. Des. Discov.* 4 (6):394–398.

Stahl S. S., (2005). Palladium-catalyzed oxidation of organic chemicals with O_2. *Science*, 309:1824–1826.

Tacconi E. M., Lai X. N., Folio C., Porru M., Zonderland G., Badie S., Michl J., Sechi I., Rogier M., García V. M., Batra A. S., Rueda O. M., Bouwman P., Jonkers J., Ryan A., Reina San-Martin B., Hui J., Tang N., Bruna A., Biroccio A., Tarsounas M., (2017). Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions. *EMBO Mol. Med.* 1–17.

Udayakumar S., Pandurangan A., Sinha P. K., (2005). Mesoporous material as catalyst for the production of fine chemical: Synthesis of dimethyl phthalate assisted by hydrophobic nature MCM-41. J. Mol. Cat. A: Chem., 240(1-2): 139-154.

Wang Y., Zhang X., Wang L., Chen Y., (2015). Photocatalytic oxidation of benzyl alcohols by three-dimensional reduced graphene oxide/nano zinc oxide catalyst under visible light. *J. Chem. Res.*, 39: 727–730.

Yang Z., Luo R., Zhu Z., Yang X., Tang W., (2017). Harnessing the Reactivity of Iridium Hydrides by Air: Iridium-Catalyzed Oxidation of Aldehydes to Acids in Water. *Organometallics,* 36 (21): 4095–409.

Síntesis de 1,2,3-triazoles derivados de 2-etinil anilina y 2-etinil piridina para su posible aplicación como ligantes de compuestos de coordinación de metales de transición

García González Sonia, Pérez Martínez Diego, Lomas Romero Leticia*, Gutiérrez Carrillo Atilano

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco 186, Colonia Vicentina, Delegación Iztapalapa C.P. 09340 Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
9/agosto/2018

Palabras clave
1,2,3-triazoles,
2-etinil aniline,
2-etinil piridina

Keywords
1,2,3-triazoles,
2-ethynyl aniline,
2-ethynyl pyridine

RESUMEN

En este trabajo se presenta el diseño y síntesis de compuestos derivados de 1,2,3-triazoles y 2-etinil anilina/2-etinil piridina mediante el uso de óxido mixto Cu(Al)O como catalizador de la reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por cobre (reacción CuAAC) con rendimientos altos, mediante el uso de una mezcla EtOH-H_2O como disolvente y calentamiento por microondas. Dichos compuestos presentan características estructurales interesantes (disponibilidad de electrones π, heteroátomos con pares de electrones libres en su estructura, y capacidad de actuar como agentes quelatantes) que permitirán su aplicación como ligantes bidentados en compuestos de coordinación con diversos metales, lo que derivará en la modificación del ambiente químico del centro metálico y, por ende, en su reactividad. Se puede concluir que esta versión actualizada de la reacción CuAAC facilita la síntesis de ligantes multidentados estérica y electrónicamente robustos.

ABSTRACT

In this work the design and synthesis of 2-ethynyl aniline/2-ethynyl pyridine 1,2,3-triazole derivatives is presented, by using a Cu(Al)O mixed oxide as catalyst for the alkyne-azide copper catalized cycloadition (CuAAC reaction) with high yields, in the presence of a mixture of EtOH- H_2O as solvent and microwave heating. These compounds have interesting structural characteristics (π-electrons availability, structure containing heteroatoms with a free electron pair, chelating ability) that will allow their application as bidentate ligands in coordination compounds with different metals, which will result in the modification of the chemical environment of the metal center and, therefore, in its reactivity. It can be concluded that this up to date version of the CuAAC reaction allows the easy access to both steric and electronic robust multidental ligands.

Introducción

Los derivados de 1,2,3-triazoles son compuestos ampliamente reconocidos por sus potenciales aplicaciones en farmacia, química de coordinación y como inhibidores de la corrosión. (Savanur, et al., 2018; Ma, et al., 2017). La reacción de cicloadición [3 + 2] de Huisgen (comúnmente conocida como AAC, cicloadición alquino-azida) es un método altamente eficiente para la síntesis de derivados de 1,2,3-triazoles disustituídos a partir de alquinos y derivados tipo azida (Huisgen, 1963). Mientras que en la AAC se obtiene una mezcla de reacción de los derivados de 1,2,3-triazoles disustituídos en posiciones 1,4- y 1,5-, el uso de catalizadores de Cu(I) en condiciones moderadas de reacción permite la obtención selectiva del derivado 1,4- disustituído (CuAAC, cicloadición alquino azida catalizada por Cu). 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).

En virtud de la tolerancia de los grupos funcionales a las condiciones de la reacción CuAAC, ha permitido que se pueda generar in "situ" el azida orgánico haciendo que la CuAAC adquiera el carácter de una reacción de multicomponente (MCR), además que permite generar una estructura compleja a partir de moléculas simples y con una alta eficiencia atómica (Hassana et al., 2015).

Se conoce una amplia variedad de sistemas catalíticos homogéneos para la CuAAC, en donde el centro metálico de Cu(I) se encuentra modificado con ligantes tipo fosfina, carbenos N-heterocíclicos, y moléculas con heteroátomos donadores (S y N) (Haldón, et al., 2002), presentando los inconvenientes clásicos propios de la catálisis homogénea, y, en el caso de ligantes basados en fósforo, reacciones competitivas (reacción de Staudinger) (Liang y Astruc, 2011). El uso de catalizadores heterogéneos tipo óxido mixto Cu/Al (González et al., 2016) y el calentamiento por microondas en este tipo de reacciones permite desarrollar condiciones amigables con el medio ambiente, la recuperación y reutilización del catalizador, así como evitar reacciones colaterales.

Por otra parte, es posible encontrar ejemplos de compuestos de coordinación de metales de transición con ligantes derivados de triazoles con una amplia variedad de modos de coordinación (Struthers H., et al 2010), entre los que destaca la formación de quelatos de 5 miembros análogos a los compuestos con ligantes tipo bipiridina (Connell et al., 2016).

En el presente trabajo, se describe el uso del óxido mixto Cu(Al)O en la síntesis de 1,2,3 triazoles derivados de la 2-etinil anilina y de la 2-etinil piridina, con la intención de utilizarlos como ligantes de un centro metálico, lo que permitirá establecer, en futuros estudios, relaciones de estructura-actividad y obtener una mayor comprensión de los procesos que modulan las propiedades de estos centros metálicos.

Metodología

General

Todos los disolventes y reactivos están comercialmente disponibles y fueron utilizados sin purificación adicional. El análisis SEM se llevó a cabo en un equipo Zeiss SUPRA 55VP. La caracterización de las muestras de la hidrotalcita y del óxido mixto por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Philips X'Pert Plus con radiación Cu-Kα (λ = 0.15409 nm); con un paso de 0.01°/s de 2θ= 15 a 80° y I02 y 0.01°/s de 2θ = 10 a 90° 2θ para la hidrotalcita y el óxido mixto respectivamente, a 45 kV y 40 mA. La determinación de las curvas BET se llevó a cabo en un equipo MICROMETRICS ASAP 2020. Los experimentos con radiación de microondas se llevaron a cabo en un microondas CEM Discover System single-mode con un vial de sellado estándar. Los productos fueron purificados mediante cromatografía en columna flash con sílica-gel Kiesegel 60 (malla 230-400). Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR (reflectancia total atenuada) en polvo. Los análisis por RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Ascend-400 utilizando $CDCl_3$ como disolvente y TMS como estándar interno.

Síntesis de Hidróxido doble laminar HDL Cu-Al y el óxido mixto correspondiente

En un vaso de precipitado de 500 mL se colocaron 11.6 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \bullet 2.5\ H_2O$) y 9.37 g de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_2 \bullet 9H_2O$) 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, obteniéndose 7 g de un sólido negro estable al aire. Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, infrarrojo, y microscopia electrónica de barrido. (González-Olvera et al., 2016).

Procedimiento general para la síntesis de los 1,2,3-triazoles derivados de 2-etinil anilina/2-etinil piridina

A una mezcla del derivado halogenado (1 mmol), alquino **a/b** (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 30 minutos. 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, Fisisorción de N_2, 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) y (1 1 3) (Figura 1, 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 1, línea verde). Estos planos de reflexión corresponden a los reportados previamente en la literatura (Britto y Kamath 2009).

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.

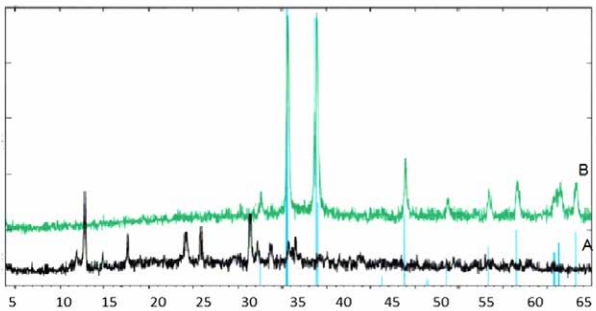


Figura 1. Difracción de rayos X para HDL (línea negra) y su óxido mixto (línea verde).

Tabla 1. Propiedades de los materiales obtenidos por adsorción-desorción de N_2.

Ensayo	Parámetro	HDL	Óxido Mixto
1	SBET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	74	63
2	Volumen del poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0.44	0.42
3	Tamaño del poro (Å)	161	174

En el espectro de infrarrojo (Figura 2) se observan para ambas 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).

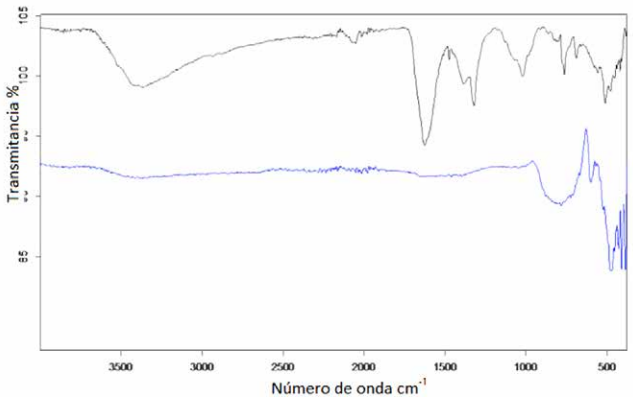
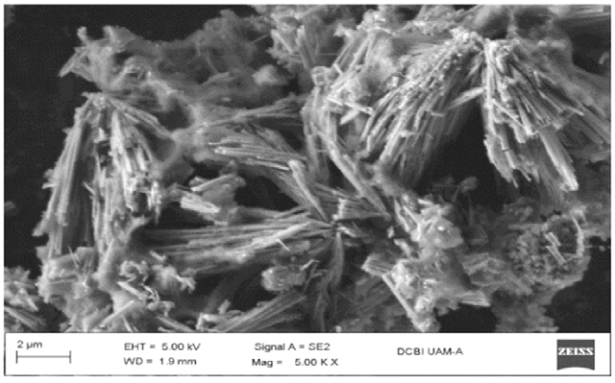


Figura 2. Espectro de infrarrojo para HDL (línea negra) y óxido mixto (línea azul).

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido muestran estructuras tipo hojuelas para el HDL y aglomerados para el óxido mixto (Figura 3a y 3b).

a)



b)

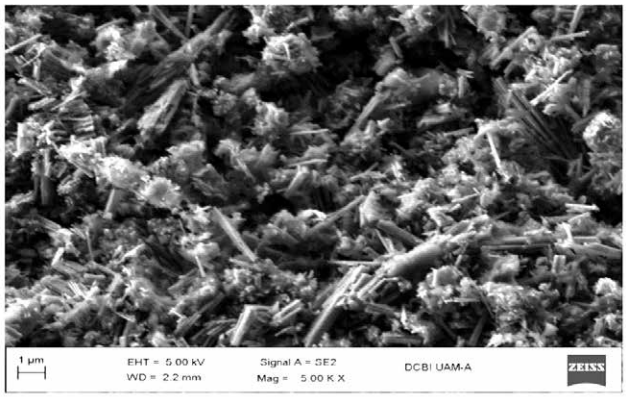
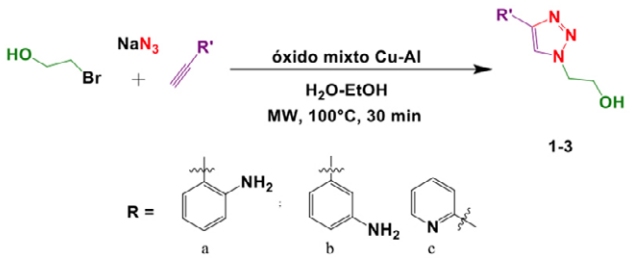


Figura 3. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica: a) HDL y b) óxido mixto.

Una vez sintetizados y caracterizados el HDL y su óxido mixto, nuestro trabajo se centró en la utilizar al óxido mixto Cu/Al como catalizador de la reacción CuAAC para la formación de los derivados alquino-azida **1-3** (Tabla 2, Figura 4).

Tabla 2. Reacción de cicloadición



Ensayo	Producto	Rendimiento[a]
1	**1**	80
2	**2**	72
3	**3**	75

[a]Rendimiento obtenido después de purificar en columna cromatográfica.

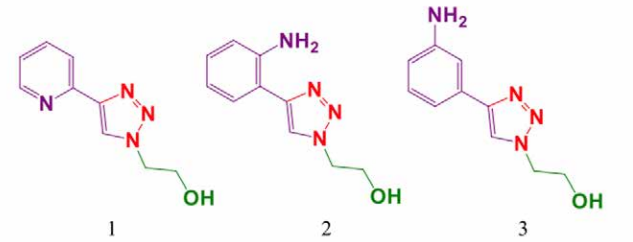


Figura 4. Compuestos 1 a 3.

Posteriormente, los compuestos fueron caracterizados por RMN ^{1}H y ^{13}C (Figuras 5-7).

Compuesto 1: sólido blanco cristalino, ^{1}H RMN (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 8.51 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.81 – 7.73 (m, 1H), 7.23 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 4.60 – 4.53 (m, 2H), 4.15 (t, *J* = 4.9 Hz, 2H), 3.79 (s, 1H). ^{13}C NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ= 149.55, 148.66, 147.42, 136.62, 122.83, 122.39, 119.86, 60.71, 52.41. Rendimiento: 75%

Compuesto 2: sólido blanco cristalino, ^{1}H RMN (400.13 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm)= 8.31 (s, 1H), 7.12 – 7.01 (m, 2H), 6.93 (ddd, *J* = 7.6, 1.6, 1.0 Hz, 1H), 6.51 (ddd, *J* = 8.0, 2.3, 1.1 Hz, 1H), 5.12 (s, 2H), 5.05 (s, 1H), 4.43 – 4.37 (m, 2H), 3.80 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 2.52 (s, 1H). ^{13}C NMR (125.77 MHz, DMSO-d_6): δ= 172.64, 133.78, 130.20, 129.34, 128.44. Rendimiento: 70%

Compuesto 3: sólido blanco cristalino, ^{1}H RMN (400.13 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm)= 7.85 (s, 1H), 7.32 (ddd, *J* = 7.7, 1.6, 0.4 Hz, 1H), 7.12 (ddd, *J* = 8.1, 7.2, 1.6 Hz, 1H), 6.80 – 6.68 (m, 2H), 5.40 (s, 2H), 4.54 – 4.47 (m, 2H), 4.11 – 4.04 (m, 2H), 2.66 (s, 1H). ^{13}C NMR (125.77 MHz, $CDCl_3$): δ= 144.95, 129.07, 127.80, 121.09, 117.53, 116.80, 61.21, 52.60. Rendimiento: 73%

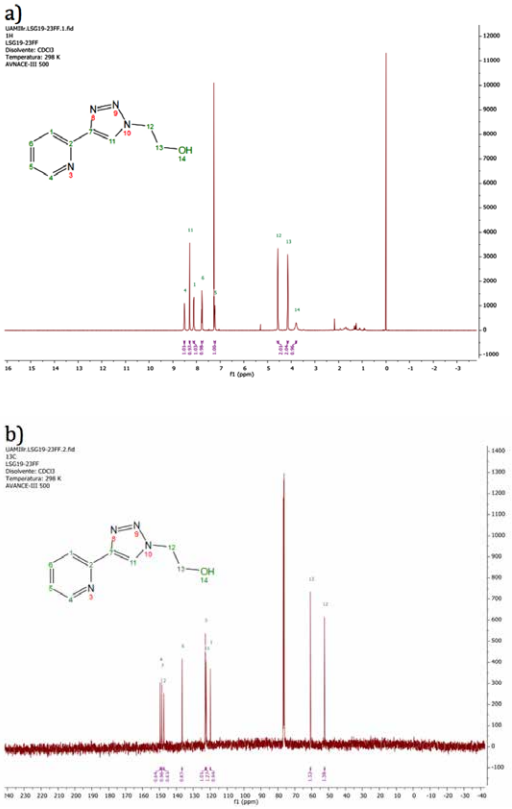


Figura 5. Espectros de RMN ^{1}H (a) y ^{13}C (b) del compuesto 1.

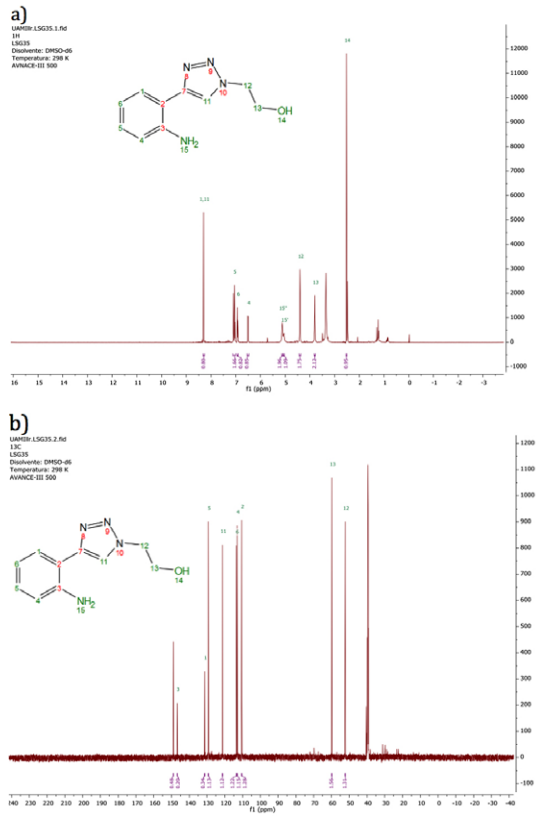


Figura 6. Espectros de RMN ^{1}H (a) y ^{13}C (b) del compuesto 2.

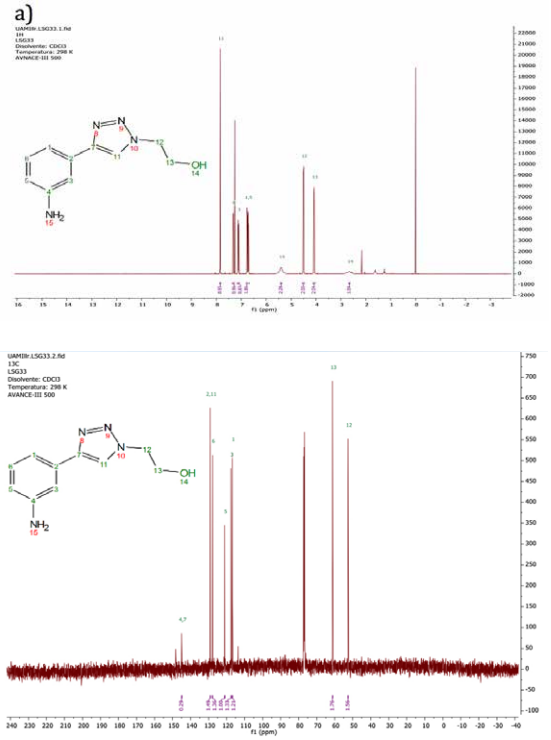


Figura 7. Espectros de RMN ^{1}H (a) y ^{13}C (b) del compuesto 3.

Conclusiones

Fue posible la síntesis de una serie de derivados de 1,2,3-triazoles a través de la reacción CuAAC en presencia de óxido mixto Cu/Al con calentamiento por microondas . El uso de óxidos mixtos como catalizadores, aunado al método de calentamiento, permiten la recuperación y reutilización del catalizador en tiempos de reacción muy cortos, dando una gran accesibilidad para la síntesis de ligantes multidentados con buenos rendimientos. Estos derivados poseen características estructurales y electrónicas interesantes que los hacen candidatos idóneos para ser evaluados como ligantes quelatantes de metales de transición.

Agradecimientos

Al proyecto No. 116061 de Ciencia Básica-2016 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.

Britto S., Kamath P. V. (2009). Thermal, solution and reductive decomposition of Cu–Al layered double hydroxides into oxide products. *J. Solid State Chem*., 182: 1193- 1199.

Connell T. U., White J. M., Smith T. A., Donnelly P. S., (2016). Luminescent iridium (III) cyclometalated complexes with 1,2,3-triazole “click” ligands. *Inorg. Chem.,* 55(6): 2776-2790.

González-Olvera R., Urquiza-Castro C. I., Negrón-Silva G. E., Ángeles-Beltrán D., Lomas-Romero L., Gutiérrez-Carrillo A., Lara V. H., Santillán, R. Morales-Serna. J. A. (2016). Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Adv.*, 6: 63660-63666.

Haldón, E., Nicasio, M. C., Pérez, P. J., (2015). Copper-catalized azide- alkyne cycloadditions (CuAAC): an update. *Org. Biomol. Chem.,* 13: 9528-9550.

Hassan S., Müller T. (2015). Multicomponent Syntheses based upon Copper-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition. *Adv. Synth. Catal*., 357(4): 617–666.

Huisgen, R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angew. Chem. Int. Ed*., 2(11): 633-645.

Liang, L., Astruc, D., (2011). The copper(I)- catalized alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview. Coord. Chem. Rev. 255(23-24): 2933-2945.

Ma, Q., Qi, S., He, X., Tang, Y., Lu, G., (2017). 1,2,3-Triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and computational chemistry studies. *Corr. Sci.,* 129: 91-101.

Savanur, H. M., Naik, K. N., Ganapathi, S. M., Kim, K. M., Kalkhambkar, R. G., (2018). Click chemistry inspired design, synthesis and molecular docking studies of coumarin, quinolinone linked 1,2,3-triazoles as promising anti-microbial agents. *Chem. Select.,* 3(19): 5296-5303.

Struthers H., Mindt T. L., Schibli R., (2010). Metal chelating system using the copper(I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Dalton Trans*, 39: 675-696

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.

Hidrotalcitas a base de cobre como reactivos tipo Fenton en la oxidación húmeda con H_2O_2 para la degradación de fenol

Olivares Guadarrama Guadalupe Itzayana[1], González Zapién Karen Sofía[1], López Pérez Lidia[2], Ramírez Quirós Yara[3], Ortiz Romero Vargas María Elba[3], López Martínez Marco Antonio[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química y Fisicoquímica Ambiental. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: malopmar@hotmail.com

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
17/julio/2018

Palabras clave:
Hidrotalcitas, Fenton, fenol

Keywords:
Hydrotalcites, Fenton, phenol

RESUMEN

Hidrotalcitas a base de cobre fueron utilizadas como reactivos tipo Fenton en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno para la degradación de fenol. Los resultados de las oxidaciones muestran que el utilizar otro metal aparte del cobre (i.e. Ni ó Co) en la formulación del catalizador, conlleva a una sinergia en los sistemas de hidrotalcitas aniónicas cuaternarias resultantes, Cu-Ni-Mg-Al-CO_3(OH) y Cu-Co-Mg-Al-CO_3(OH), lo cual tienen un marcado efecto en la actividad catalítica del sólido. La formulación del catalizador a base de hidrotalcita de Cu-Co-Mg-Al permite obtener un 72% de conversión de fenol a los 30 minutos de reacción bajo las condiciones de operación establecidas. Aunque las hidrotalcitas de Cu-Ni-Mg-Al fueron efectivas en la oxidación, rindieron sólo 53% de conversión de fenol. Únicamente cuando se utiliza hidrotalcita de Cu y H_2O_2 en conjunto se hace evidente el papel de reactivo tipo Fenton, lo cual es el tema central del presente trabajo.

ABSTRACT

Based-copper hydrotalcites were used as Fenton-type reagents in the catalytic wet oxidation with hydrogen peroxide, using the degradation of phenol as a model reaction. The catalytic results show that when using a different metal in combination with Cu (i.e. Ni or Co) during the synthesis of the catalyst, it appears a synergetic effect of the various metals constituting the quaternary hydrotalcites systems, Cu-Ni-Mg-Al-CO_3(OH) or Cu-Co-Mg-Al-CO_3(OH), which has a remarkable effect in the catalytic activity of the resulting solid. The formulation of the hydrotalcite-based catalyst containing Cu-Co-Mg-Al allows to attain a 72% conversion of phenol at 30 minutes of reaction under the operational conditions stablished. Although the hydrotalcites containing Cu-Ni-Mg-Al were effective in the oxidation reaction, they led to 53% conversion of phenol. Only when using basedcopper hydrotalcite and hydrogen peroxide in combination, the Fenton-like reagent role is evidenced in the phenol degradation, which is the main subject of this work.

Introducción

Con la finalidad de degradar moléculas recalcitrantes presentes en las aguas de los desechos industriales que no pueden ser eliminadas por tratamientos biológicos, se encuentran actualmente en exploración tecnologías novedosas enfocadas a resolver dicha problemática. En particular, la así conocida oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno es una de las más promisorias (Garrido-Ramírez 2010, Navalon 2010). En dicha aproximación se hace uso de reactivos tipo Fenton a base de sales de hierro. Sin embargo, para que el catalizador funcione es necesario ajustar el pH de la solución acuosa a valores entre 2 y 3, lo cual provoca el indeseado lixiviado del metal (Hartmann 2010). Como consecuencia de la utilización de estos métodos se requiere, además de un proceso adicional para la recuperación del metal, de la necesaria neutralización de la solución acuosa al término del proceso, por lo que es imperativo desarrollar alternativas más simplificadas que eviten el uso de ácidos con sus inconvenientes inherentes.

Las hidrotalcitas son un tipo de arcillas aniónicas cuya estructura se basa en las capas laminares de la brucita $Mg(OH_2)$ (Cavani 1991). Cuando una fracción de los cationes divalentes coordinados octahédricamente con grupos hidroxilo (presentes en las capas ó láminas) son reemplazados isomórficamente por cationes trivalentes, aniones de diferente naturaleza se incorporan entre las capas para equilibrar la carga. Moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno ocupan el espacio libre restante en la región inter-laminar. En general, las hidrotalcitas se representan con la fórmula idealizada:

$[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-1})_{x/n}\cdot YH_2O$, en donde:

$M^{II} = M^{2+}$ = Mg, Zn, Ni, Co, Cu ó Fe; $M^{III} = M^{3+}$ = Al, Cr, Fe, Mn, In, Ga ó Fe; $x = M^{II}/(M^{II} + M^{III})$ y toma valores entre 0.17-0.33; Y = moles de solvente intercalado (usualmente agua); y A^n = anión, en nuestro caso CO_3^{2-}.

Al variar la naturaleza de los cationes durante síntesis se puede originar una gran diversidad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas versátiles. En particular, estos materiales encuentran una potencial aplicación como catalizadores y como precursores de catalizadores ya que cuando son tratados térmicamente se obtienen óxidos mixtos con alta estabilidad térmica y con propiedades ácido-base. De esta manera, los compuestos de tipo hidrotalcita han sido utilizados en procesos catalíticos tales como condensaciones de tipo aldol, knoevenagel y claisen-schmidt (Sels 2001). También, en hidrotalcitas que contienen metales reducibles, su reducción conlleva a partículas metálicas dispersas (López-Martínez 2012).

Se ha evidenciado que hidrotalcitas ternarias a base de dos metales (M^{II} y Al) actúan como reactivos tipo Fenton a pH neutro en la degradación de fenol presente en agua (Zhu 1998; Dubey 2002; Rives 2003; Kannan 2005; Zhou 2011).

Zhu et al. (Zhu 1998) estudiaron una serie de compuestos de tipo hidrotalcita con formulación $CuM^{II}AlCO_3$, encontrando que la naturaleza del catión M^{II} (diferente a Cu) presente en la estructura del sólido contribuye a la degradación del fenol en el siguiente orden: Zn<Mg<Co<Ni<Cu. Además, se ensayó el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de fenol, la cual aumentaba proporcionalmente. Establecieron también que la cantidad de Cu presente en el material tiene un efecto directo en la reacción de oxidación. La mayor cantidad de Cu que puede tener una hidrotalcita en relación molar es de 4:1 con respecto al M^{III}, que en este caso fue Al^{3+}. Así, con su catalizador optimizado se obtuvo una degradación de fenol de 56% a 65 °C, a los 60 min de reacción y a pH neutro.

De acuerdo a los resultados obtenidos por Dubey et al. (Dubey 2002), el pH del medio de reacción influye en la hidroxilación del fenol. Los autores afirman que la mejor conversión de fenol (23.7%) se obtuvo utilizando una hidrotalcita ternaria de Cu, Ni y Al, a pH 5 y 65 °C de temperatura. Por otro lado, Rives et al. (Rives 2003) reportan la sinergia de hidrotalcitas de CoNiAl en la hidroxilación de fenol. La conversión máxima de fenol con su catalizador óptimo fue de 14.2% a 65 °C.

Kanan et al. (Kannan 2005) realizaron el estudio sistemático de catalizadores a base de Cu-Mg-Al, encontrando que la relación Cu/Mg tiene un efecto importante en las propiedades catalíticas del sólido. Su formulación óptima (a mayores cantidades de Cu) condujo a una conversión de fenol del 24.7% a 65 °C y a los 120 min de reacción. También, los investigadores calcinaron los materiales tipo hidrotalcita para formar fases de tipo óxido metálico (formando incluso fases espinela), los cuales no mejoraron la degradación de fenol a sus condiciones de reacción establecidas.

Zhou et al. (Zhou 2011) reportan la degradación total de fenol a 30 °C y pH casi neutro (dado que el pH de la solución, al agregar el catalizador a base de Cu-Ni-Al y H_2O_2 en agua, disminuye a 6.5), a las dos horas de comenzada la reacción. Sin embargo, para llevar a cabo el análisis de las alícuotas tomadas a diferentes intervalos de tiempo, hacen uso de MnO_2. El dióxido de manganeso

actúa también como catalizador (Chaliha 2006) y por lo tanto su proceso se lleva a cabo en dos partes. Sus resultados no corresponden entonces a la actividad real de las hidrotalcitas, por lo que posteriores estudios deben llevarse a cabo sin el uso de MnO_2.

De lo anterior, es de interés estudiar otras posibles combinaciones de metales en las hidrotalcitas para mejorar los rendimientos de la degradación. Aquí se presentan los resultados de hidrotalcitas cuaternarias con $Cu^{2+}M^{II}Mg^{2+}Al^{3+}$ (M^{II} = Ni o Co) en la oxidación húmeda de fenol con H_2O_2, a pH neutro (sin ajustar).

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

La síntesis de hidrotalcitas se llevó a cabo por coprecipitación (López-Martínez 2012). En breve, dos soluciones acuosas, una que contenía las sales precursoras metálicas (nitratos metálicos hidratados, con $M^{II}/(M^{II}+Al^{3+})$=0.25 y $Cu+M^{II}$=0.5), y otra que contenía NaOH (1 M) y Na_2CO_3 (0.7 M), fueron mezcladas gota a gota bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición, la solución fue tratada hidrotérmicamente a 100 °C por 24 hrs. El precipitado fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a 100 °C.

Caracterización de materiales

EDS y SEM

La composición elemental de los materiales se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, usando el sistema integrado del microscopio con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

DRX

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) con una fuente de rayos-X de Cu (λ=1.5406 Å) en un difractómetro Philips-XP, en el rango de 4 a 80° (2θ), con un tamaño de paso 0.02° (2θ), con un tiempo de barrido/scan = 0.04 s, a un potencial eléctrico de 45 Kv y a una intensidad de corriente de 40 mA.

IR

Los análisis de epectroscopía infrarroja (IR) se realizaron en un epectrofotómetro de infrarrojo (Varian modelo 3600 FTIR), utilizando la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada), en modo de absorbancia.

Evaluación catalítica

La oxidación húmeda catalítica con H_2O_2 (30% en peso) se llevó de la siguiente manera: en una solución acuosa (50 mL) que contenía 47 ppm de fenol, se le agregó H_2O_2 para tener una relación H_2O_2/fenol = 18 mmol, y de inmediato se añadió el catalizador (0.1 g). La reacción se llevó a cabo a 68 °C en agitación por 30 min. Se tomaron alícuotas a los 5, 15 y 30 minutos de iniciada la reacción. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (Shimadzu UV-mini 1240) para estimar el porcentaje de degradación de fenol (%Conv.).

Resultados y discusión

Caracterización de Catalizadores

EDS

En las Tablas 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental (EDS) realizado a las muestras: Cu-Ni-Mg-Al-CO_3 (MALP1M01) y Cu-Co-Mg-Al-CO_3 (MALP1M04), respectivamente. Así mismo, de los espectros presentados en las Figuras 1 y 2 se puede observar que las composiciones elementales de las hidrotalcitas son coherentes, y que ningún elemento ajeno a la formulación de los materiales se encuentra presente. Esto último como resultado de las impecables condiciones de síntesis en las cuales fueron preparados.

Tabla 1. Resultados EDS de la muestra MALP1M01.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)
C K	15.95	26.68
O K	42.28	53.10
Mg K	9.60	7.93
Al K	3.55	2.65
Ni K	22.57	7.72
Cu L	6.06	1.92
Total	100.00	

Tabla 2. Resultados EDS de la muestra MALP1M04.

Elemento	Masa (%)	Atómico (%)
C K	4.98	7.72
O K	58.98	68.72
Mg K	20.91	16.03
Al K	7.43	5.14
Co K	5.86	1.85
Cu L	1.84	0.54
Total	100.00	

De los resultados obtenidos por EDS es difícil argumentar que las composiciones elementales de los materiales corresponden a aquellas esperadas de las formulaciones y los cálculos para su síntesis. Esto se debe a dos razones: primero, por cuestiones de tiempo y administrativos se realizaron solamente tres barridos a cada muestra (los expertos en la técnica aseguran que se deben de hacer una cantidad mucho mayor de escaneos, i.e. 40 ó más); y segundo, la región de muestra de donde se hace el análisis no es representativa de todo el material, por lo que los resultados pueden ser un tanto ambiguos (sobre todo cuando se cuenta con tantos cationes en el material).

Así, los resultados EDS en nuestro trabajo se limitan solamente a la identificación de los elementos presentes en las hidrotalcitas.

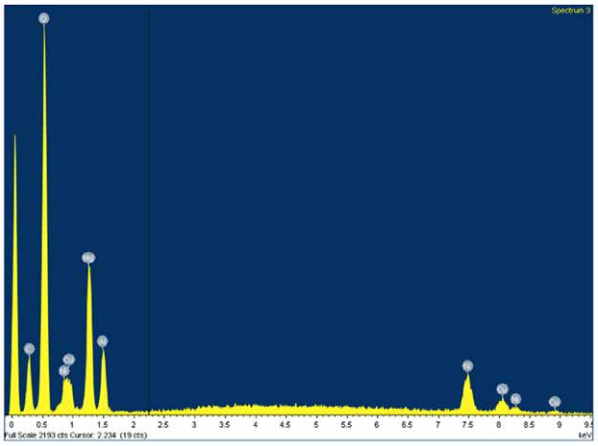


Figura 1. Espectro EDS de la muestra MALP1M01.

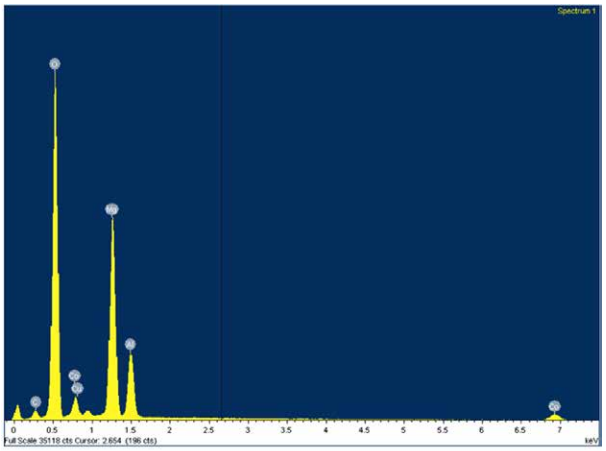


Figura 2. Espectro EDS de la muestra MALP1M04.

DRX

Los difractogramas de las hidrotalcitas MALP1M01 y MALPM04 (Fig. 3) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita (Cavani 1991). Las hidrotalcitas no son cristalinas, si no que las difracciones se deben al largo alcance de las láminas que contienen los hidróxidos metálicos.

Los picos de mayor intensidad a ángulos de 11.4, 23 y 34.6° corresponden a los planos (003), (006) y (012), que indican una estructura cristalina laminar de simetría romboédrica (Cavani 1991). Los picos a ángulos 38.7 y 47.6° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de los materiales de tipo hidrotalcita. Finalmente, los picos a ángulos 60.4 y 62° corresponden a los planos (110) y (113), respectivamente. Estos últimos se encuentran bien definidos, lo que indica una buena dispersión de los cationes en las láminas de la hidrotalcita (Cavani 1991). No se identificó alguna otra fase que indicará la segregación de hidróxidos u otras especies presentes en nuestras muestras.

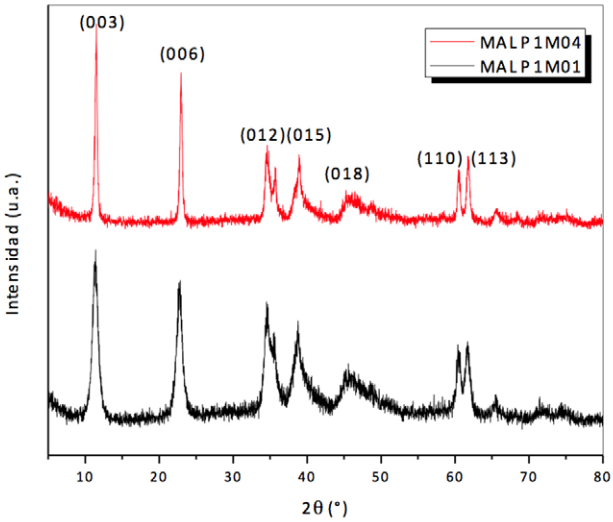


Figura 3. DRX de las hidrotalcitas MALP1M01 y MALP1M04.

IR

Los espectros IR de las hidrotalcitas se muestran en la Fig. 4. La banda de absorción alrededor de 3500 cm^{-1} (presente en cualquier hidrotalcita) representa el modo de vibración de tensión del grupo O-H de la superficie y del agua (ν(OH)). El pico/hombro a ~3000 cm^{-1} es atribuido al enlace de hidrógeno entre el agua y el anión (en nuestro caso, $(CO_3)^{2-}$) (Hernández-Moreno 1985). El modo de vibración de flexión del agua ($\delta(H_2O)$) ocurre a 1616 cm^{-1}. Las intensidades de estas dos últimas señales dependen del tipo de anión y de la cantidad de agua presente en el material. La banda a 1373 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de tensión asimétrica ν_3 del $(CO_3)^{2-}$. Sin embargo, ésta última pueda también ser por contribución de la presencia de iones nitrato $(NO_3)^{1-}$, los cuales son muy difíciles de eliminar durante los procesos

de lavado (Wang 2009). Hay cierto debate acerca de si estas especies tienen un efecto favorable/desfavorable en las propiedades catalíticas de los sólidos que aquí no será discutido. La banda de adsorción a 630 cm^{-1} corresponde al modo de vibración ν_2 (deformación fuera del plano) del $(CO_3)^{2-}$.

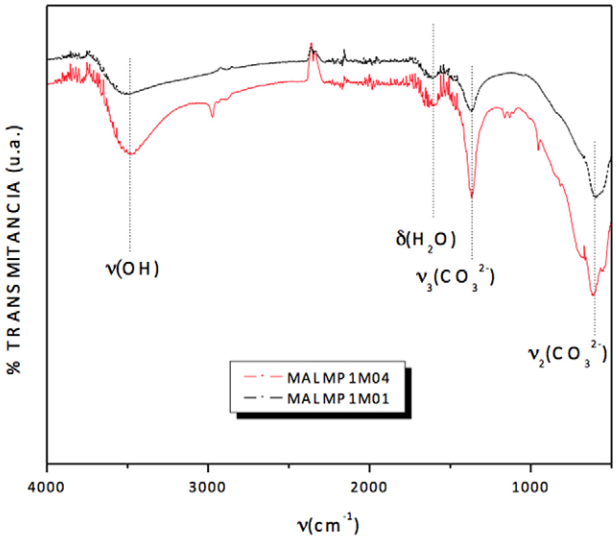


Figura 4. IR de las hidrotalcitas MALP1M01 y MALP1M04.

SEM

En las Figs. 5-8 se observan las micrografías a diferentes aumentos. Las Figs. 5 y 7 muestran la heterogeneidad del tamaño de partícula (aunque de geometrías morfológicas similares). Resultaría imposible determinar un tamaño de partícula promedio. Las Figs. 6 y 8 , a aumentos de 1500x y 10000x, muestran superficies de morfologías angulares y rugosas, para MALP1M01 y MALPM04, respectivamente.

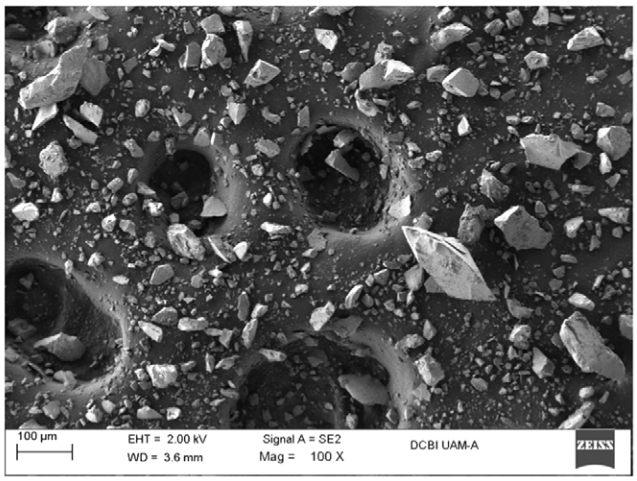


Figura 5. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M01.

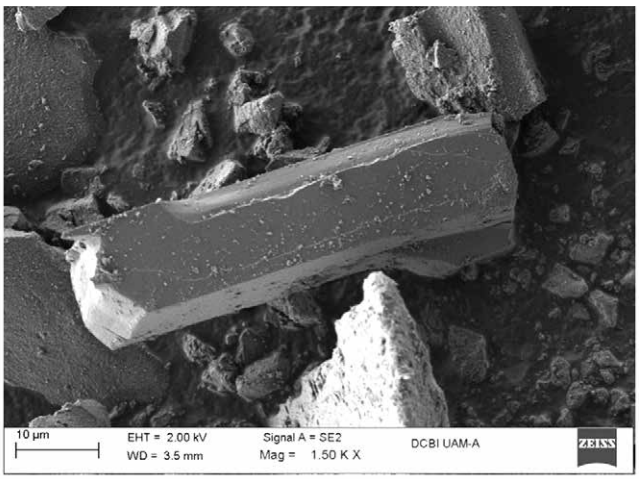


Figura 6. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M01.

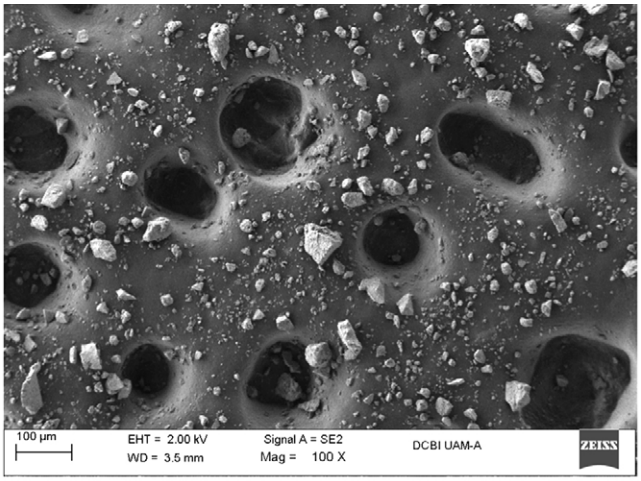


Figura 7. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M04.

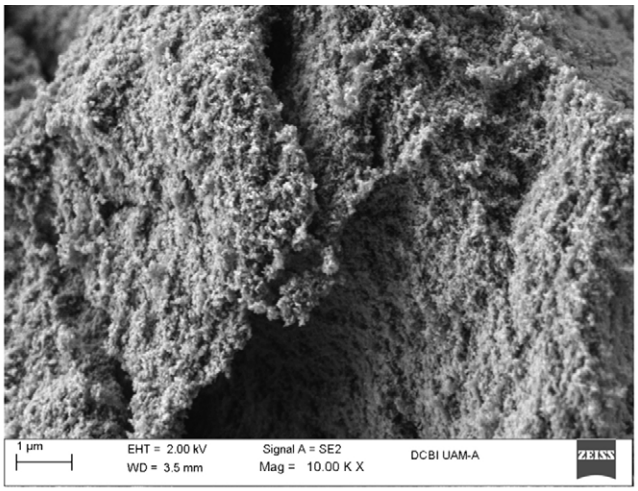


Figura 8. Micrografía de la hidrotalcita MALP1M04.

Evaluación catalítica

Los resultados de la evaluación catalítica de los materiales se muestran en la Fig. 9.

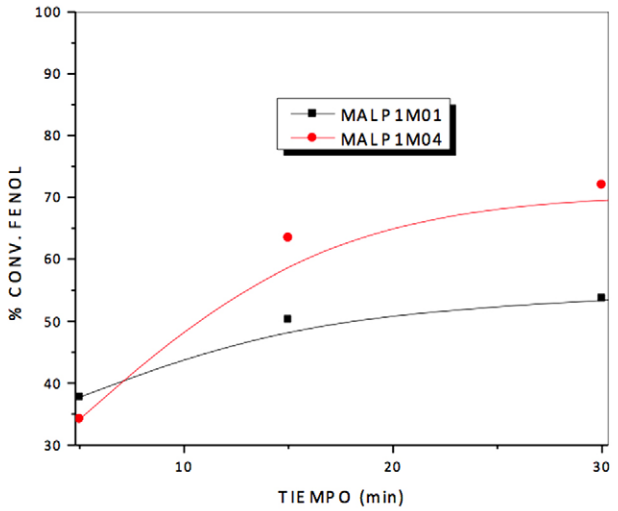


Figura 9. Porcentaje de conversión (%Conv.) de la degradación de fenol con respecto al tiempo de reacción.

Los resultados catalíticos de la conversión de fenol evidencian que el catalizador MALP1M04 es más activo que el catalizador MALMP01 en las condiciones de reacción establecidas. El primero muestra un porcentaje de conversión de fenol del 72% a los 30 minutos de iniciada la reacción y se mantiene en ese plato si se continúa con la reacción por tiempo prolongado (resultados no mostrados), mientras que el segundo muestra una conversión de fenol del 53%. El grupo de Zhu (Zhu 1988) realizó el estudio de degradación de fenol utilizando hidrotalcitas de formulación: $CuM^{II}AlCO_3$ encontrando que el metal M^{II} presente en la estructura del material tiene un efecto en sus propiedades catalíticas. El orden de eficiencia del segundo catión M^{II} sigue la tendencia Zn<Mg<Co<Ni<Cu. Los catalizadores de formulación M^{II}/Al no promovieron la reacción, evidenciando así la importancia del catión cobre en la estructura: sin él no es posible llevar a cabo la degradación de fenol con H_2O_2.

En nuestro caso, para los catalizadores con fórmula $CuM^{II}MgAlCO_3$, con M^{II} = Co o Ni, el resultado sugiere que en la sinergia Cu-Co-Mg-Al-CO_3 de nuestro catalizador es mejor que la del material Cu-Co-Al-CO_3 de Zhu et al. (Zhu 1988) (72 contra 44.9% Conv., respectivamente). Por otro lado, el catalizador Cu-Ni-Mg-Al-CO_3 obtenido en nuestros laboratorios rindió 53 %Conv., mientras que el catalizador Cu-Ni-Al-CO_3 de Zhu et al. (Zhu 1988) mostró 47 %Conv. Ambos valores, en nuestro caso, son más altos que los que ellos encontraron en su investigación.

Kannan et al. (Kannan 2005) han explicado el aumento en actividad catalítica de sus catalizadores que contienen Cu/Mg al efecto de dilución de cobre por magnesio. Su catalizador con formulación Cu-Mg-Al-CO_3 evidenció una conversión de fenol de 24.7 %Conv. mientras que la del catalizador de Zhu et al. (Zhu 1988) fue del 40.8 %Conv. Nuestros catalizadores con Cu/Mg mostraron superior actividad cuando Co y/ó Ni se incorporaron en la estructura.

Los catalizadores MALP1M01 y MALP1M04 por sí solos fueron inactivos en la oxidación de fenol en las condiciones de reacción establecidas. También, se realizó la reacción sin catalizador, es decir, con únicamente peróxido de hidrógeno a la relación molar establecida (H_2O_2/fenol = 18 mmol) la cual es cercana a la relación estequiométrica para degradar al fenol (Wang 2009), obteniéndose una conversión del 12 % lo cual hace evidente la contribución del catalizador en la formación de radicales $OH^{\bullet}$ y $^{\bullet}OOH$ de acuerdo al mecanismo propuesto por Fenton (Reacciones 1-5).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet} \quad (1)$$

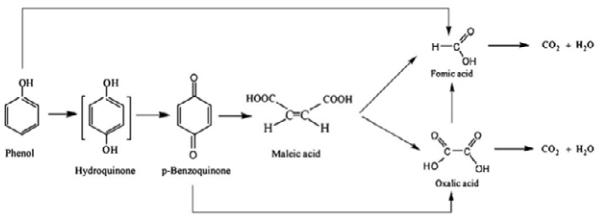
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + H_2O^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2^{\bullet} + H^+ \quad (4)$$

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (5)$$

Hay ciertos intermediarios en la mineralización de fenol que se han identificado y reportado (normalmente catecol y ρ-hidroquinona) los cuales han sido incluso cuantificados (Zhu 1998; Kannan 2005; Zhang 2008; Wang 2009). De hecho, los autores proponen que dichas moléculas se descomponen posteriormente (por la acción de los agentes oxidantes del medio) a ácidos maleico, fórmico, y oxálico, y finalmente a agua y CO_2 (Esquema 2). En nuestro caso, dada la limitante de equipos, no fue posible identificar los intermediarios y se limitó el trabajo a seguir la degradación de fenol por UV, por lo que al momento no estamos posibilitados para proponer un mecanismo de reacción.



Esquema 2. Mineralización de fenol (tomada de Zhou 2011).

Conclusiones

Se sintetizó una serie de catalizadores de tipo hidrotalcita que contienen $CuM^{II}MgAl$ (con M^{II}= Ni o Co) y se utilizaron como reactivo de tipo Fenton para la degradación de fenol en solución acuosa. De las condiciones de reacción optimizadas se encontró que los catalizadores que contenían Co en vez de Ni tuvieron mejor desempeño en la oxidación de fenol con ayuda de H_2O_2, presumiblemente por la sinergia que hay entre los metales M^{II} constituyendo el catalizador (Cu, Co, Mg). Además, los hidróxidos metálicos de láminas dobles no promueven la reacción de degradación de fenol por sí solos, si no que actúan solamente en presencia de H_2O_2. El uso de hidrotalcitas en los procesos avanzados de oxidación es una alternativa prometedora a los métodos existentes dado que las tecnologías actuales hacen uso de reactivos Fenton a base de hierro los cuales tienen que ser activados acidificando la solución acuosa lo cual no es de mucha conveniencia ni económica ni ambientalmente, aunado a la generación de lodos de hierro de difícil recuperación y reuso. Actualmente nos enfocamos en el estudio detallado de la estructura de nuestros materiales para discernir los criterios que debe de cumplir el catalizador óptimo en los procesos avanzados de oxidación. Trabajo futuro consiste en identificar los productos de reacción (i.e. por RMN) para proponer el mecanismo de reacción por el cual se lleva a cabo la degradación de fenol, así como el estudio del uso de hidrotalcitas para la degradación de otras moléculas recalcitrantes (i.e. colorantes).

Agradecimientos

Al Dr. José Luis Contreras Larios por permitirnos realizar algunos de los experimentos en sus laboratorios. Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno por gestionar los experimentos de DRX. Al Ing. Fernando Almanza Hernández por realizar los estudios de análisis elemental y SEM. A la I.Q. Rubith Rubio Romero por llevar a cabo los experimentos de IR.

Referencias

Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* 11: 173-301.

Dubey A., Rives V., Kannan S. (2002). Catalytic Hydroxilation of Phenol over Ternary Hydrotalcites Containing Cu, Ni and Al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181: 151-160.

Chaliha S., Bhattacharyya K.G. (2006). Catalytic Wet Oxidation of Phenol and Its Derivatives with Fe_2O_3 and MnO_2. Indian *J. Chem. Techn.* 13: 499-504.

Garrido-Ramírez E.G.; Theng B.K.G.; Mora M.L. (2010). Clays and Oxide Minerals as Catalysts and Nanocatalysts in Fenton-Like Reactions – A Review. *Appl. Clay Sci.* 47: 182-192.

Hartmann M., Kullmann S., Keller H. (2010). Waste Water Treatment with Heterogeneous Fenton-Type Catalsyts Based on Porous Materials. *J. Mater. Chem.* 20: 9002-9017.

Kannan S., Dubey A., Knozinger H. (2005). Synthesis and Characterization of CuMgAl Ternary Hydrotalcites as Catalysts for the Hydroxylation of Phenol. *J. Catal.* 231: 381-392.

Hernández-Moreno, M.J.H., Ulibarri, M.A., Rendon, J.L., Serna, C.J. (1985). IR Characteristics of Hydrotalcite-Like Compounds. *Phys. Chem. Minerals* 12: 34

López-Martínez, M.-A., Shannon I. (2012). Tartaric Acid Ni-Supported Catalysts Obtained from Hydrotalcite-Like Compounds: Effects of Catalyst Preparation Variables on enantioselectivity. *Appl. Catal. A: Gen.* 435-436: 123-130.

Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous Fenton Catalysts Based on Clays, Silicas and Zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.* 99: 1-26.

Rives V., Prieto O., Dubey A., Kannan S. (2003). Synergistic Effect in the Hydroxilation of Phenol over CoNiAl Ternary Hydrotalcites. *J. Catal.* 220: 161-171.

Sels B., De Vos D.E., Jacobs P.A. (2001). Hydrotalcite-Like Anionic Clays in Catalytic Organic Reactions. *Catal. Rev.* 43(4): 443-488.

Wang H., Xiang X., Li F., Evans D.G., Duan X. (2009). Investigation of the Structure and Surface Characteristics of Cu-Ni-M(III) Mixed Oxides (M = Al, Cr and In) Prepared from Layered Double Hydroxide Precursors. *Appl. Surf. Sci.* 255: 6945-6952.

Zhou S., Qian Z., Sun T., Xu J., Xia C. (2011). Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol over Cu-Ni-Al Hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 53: 627-633.

Zhu K., Liu C., Ye X., Wu Y. (1998). Catalysis of Hydrotalcites-Like Compounds in Liquid Phase Oxidation: (I) Phenol Hydroxylation. *Appl. Cat. A: Gen.* 168: 365-372.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Actividad foto-catalítica y antimicrobiana de nanopartículas deTiO_2 y Ce- TiO_2

Cruz Colín María del Rocío[1], Suárez –Parra Raúl[2], González-Reyes Leonardo[1], Ramírez-López Román[3], Castañeda Briones María Teresa[1],Hernández Pérez Isaías[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[2]Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco s/n. Temixco, Morelos, C.P. 62580, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Ciencias Básicas. UPALM, Edif. 6, Ciudad de México, CP. 07738, México

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

Recibido:
15/junio/2018

Aceptado:
10/agosto/2018

Palabras clave:
TiO_2, Ce-TiO_2,
sol-gel,
fotocatálisis,
actividad antimicrobiana

Keywords:
TiO_2, Ce-TiO_2,
sol-gel,
photocatalysis,
antimicrobial activity

RESUMEN

Se investigó el empleo del dióxido de titanio (TiO_2) y del Ce-TiO_2 en la fotodegradación del colorante textil *Negro Reactivo-5* (RB-5), así como la evaluación de sus propiedades antimicrobianas. El TiO_2 y sus modificaciones con óxido de Cerio (de 1 a 10 % en peso) Ce-TiO_2 fueron obtenidos a partir del método sol-gel modificado, empleando como precursores Tetra-isopropóxido de Titanio (TIPT) y Nitrato de Cerio ($Ce(NO_3)_4$. Los estudios de caracterización muestran en todos los casos la presencia TiO_2 en su fase anatasa. Del comportamiento fotocatalítico se encontró que la mayor degradación del colorante ocurre con la muestra de 5% de Ce. Los estudios toxicológicos mostraron una elevada disminución de la toxicidad después de la fotodegradación. Por otro lado, se encontraron evidencias que todas las nanopartículas de Ce-TiO_2 probadas, por si solas no presentan toxicidad hacia *Escherichia coli* (ATCC 25922), sin embargo al ser irradiadas con luz visible, todas presentaron actividad antibacteriana, mientras que el TiO_2 presenta actividad antibacteriana bajo la influencia de luz UV.

ABSTRACT

The aim of this research is the use of titanium dioxide (TiO_2) and Ce-TiO_2 in the photodegradation of the Reactive Black-5 textile dye (RB-5), as well as the evaluation of its antimicrobial properties. TiO_2 and its modifications with Cerium oxide Ce-TiO_2 (from 1 to 10% by weight) were obtained from the modified sol-gel method, using Titanium tetraisopropoxide (TIPTS) and Cerium nitrate ($Ce(NO_3)_4$ as precursors. In all cases, characterization studies show the presence of titanium dioxide in its anatase phase. It was found from the photocatalytic behavior that the highest degradation occurs in the 5% Ce sample. Toxicological studies confirm a high decrease in toxicity after photodegradation. On the other hand, evidence proved that all nanoparticles of Ce-TiO_2 tested by themselves do not present toxicity towards *Escherichia coli* (ATCC 25922); however, when irradiated with visible light, they all have antibacterial activity, while TiO_2 showed antibacterial activity under UV light.

Introducción

Durante las últimas tres décadas las investigaciones sobre nano-materiales de TiO_2 dopado y no dopado con metales y no metales ha mantenido la atención, debido a que tiene un amplio uso en la fabricación de semiconductores, foto-catalizadores, celdas solares y otros aparatos optoelectrónicos, así como su potencial aplicación en la generación y almacenamiento de energía, liberación de fármacos, biomateriales y limpieza ambiental. Se conocen cuatro fases cristalinas de TiO_2: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorombica) y TiO_2 (B) (monoclínica). La estructura cristalina del TiO_2 es uno de los factores importantes que determinan su rendimiento foto-catalítico, en la figura 1 se muestran las estructuras de las fases del TiO_2. Todas estas fases consisten en octaedros TiO_6, pero difieren en la distorsión de sus unidades y la forma en que comparten bordes y esquinas (Zhu et al., 2006 y Hamadanian et al., 2009).

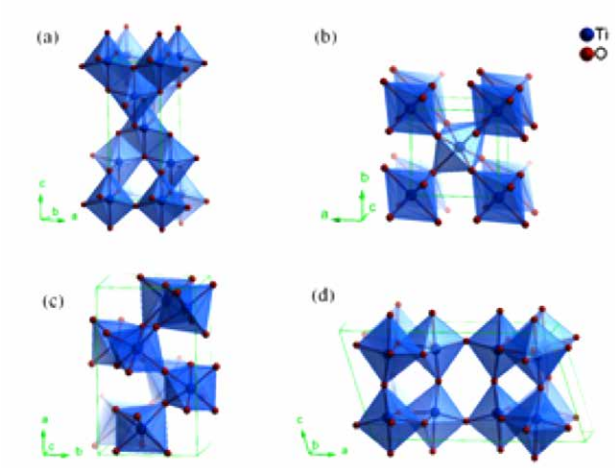


Figura 1. Estructuras de las fases del TiO_2, **A**. Anatasa, **B.** Rutilo, **C.** Brookita y **D.** TiO_2 (B).

En la fase anatasa, las cadenas de octaedros se organizan en zigzag a lo largo del plano (221) compartiendo los cuatro bordes; en el rutilo, sólo se comparten dos bordes de octaedros y se conectan en cadenas lineales paralelas a lo largo del plano (001); para la fase brookita se conectan tanto las esquinas como los bordes de los octaedros, mientras que la fase β se deriva de titanatos estratificados, formando láminas corrugadas con bordes y esquinas compartidas por octaedros de TiO_6. Termodinámicamente, el rutilo es la fase más estable, mientras que las fases anatasa, brookita y β son meta estables. Los tres polimorfos se transforman en rutilo por tratamiento térmico a altas temperaturas. Estas diferencias en las estructuras de la red son las responsables de sus propiedades fisicoquímicas, tales como densidades, estructura electrónica de bandas y movilidad electrónica.

En la literatura especializada se han reportado trabajos sobre el empleo de TiO_2 y TiO_2 dopado para la degradación de materia orgánica en soluciones acuosas y en aire. Los resultados muestran que el dopaje de TiO_2 desplaza el borde de absorción a la región visible como resultado de la formación de nuevos niveles de energía en el ancho de la banda prohibida. El dopado actúa también como un centro de captura de electrones y huecos, reduciendo así la velocidad de recombinación de los portadores de carga y aumentando la actividad foto-catalítica y antimicrobiana de los nano-materiales de TiO_2 (Herrmann, 2010 y Hamadanian et al., 2009).

Para los materiales en el bulto, el ancho de banda prohibida para la fase anatasa es de aproximadamente 3.20 eV (correspondiente a 384 nm) y el ancho de banda prohibida del rutilo es 3.02 eV (correspondiente a 410 nm). La estructura electrónica de ambas fases de TiO_2 se puede entender con la teoría de bandas (Hamadanian et al., 2009). En la parte superior de la banda de valencia máxima (BVM) está el orbital O_2p no ligado (fuera del plano del agrupamiento Ti_3O), donde en la parte inferior de la banda de conducción máxima (BCM) se encuentran los estados de Ti d_{xy} no enlazantes. Para el rutilo, los orbitales Ti d_{xy} en el BCM están relativamente aislados, mientras que los orbitales t_{2g} del BCM proporcionan la interacción metal-metal con una distancia menor de 2.96 Å. La banda de conducción de la fase anatasa es más pequeña que la del rutilo, dando lugar a un ancho de banda prohibida ligeramente más amplio en la anatasa de 3.2 eV en comparación con 3.02 eV para el rutilo.

Por otro lado, los colorantes sintéticos tipo azo o azoicos son la clase más amplia utilizados en la industria textil con cerca del 70%, estos colorantes se encuentran caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo (-N=N-), su empleo se ha generalizado debido a que presentan una elevada estabilidad química y fotoquímica (Rauf y Ashraf, 2009); este tipo de compuestos constituyen aproximadamente la mitad de la producción mundial (800,000 ton/año). Las estimaciones indican que alrededor del 10 al 15% de los colorantes textiles sintéticos se vierten a las aguas residuales durante el proceso de teñido. Los colorantes fabricados son variados y estables, ya que resisten la degradación por exposición a la luz, agua y otras condiciones ambientales extremas, por lo tanto, el tratamiento de los residuos con colorantes resulta más difícil (Zhang et al., 2009).

La gran mayoría de colorantes azo son resistentes a la biodegradación aerobia en sistemas de tratamiento de

aguas residuales convencionales, ya que los procesos de lodos activados, la adsorción o la floculación no remueven eficientemente los compuestos orgánicos lo que a su vez origina contaminantes secundarios más tóxicos que generan una severa contaminación en aguas superficiales y subterráneas, por lo que se requieren tratamientos adicionales (Panswad et al., 2001). Los procesos de oxidación avanzada (POA), como la fotocatálisis heterogénea, presentan una alternativa eficiente para la degradación de colorantes. En la fotocatálisis heterogénea, la degradación de los contaminantes ocurre a través del radical hidroxilo $^{\bullet}OH$ y anión superóxido $O_2^{\bullet-}$ responsables de la oxidación de la materia orgánica.

Las condiciones atmosféricas actuales han permitido la aparición y mutación constante de microorganismos multirresistentes, tales como bacterias y hongos. Por lo anterior, se han realizado muchos esfuerzos para la obtención de materiales antibacterianos, que sean efectivos para su aplicación en diversas áreas, como la industria textil, la alimentación animal, el tratamiento de aguas, así como las industrias médica, farmacéutica y cosmética. Asimismo, es bien conocido que agentes antibacterianos inorgánicos tales como las nanopartículas de plata, cobre, óxido de zinc y óxido de cobre, han atraído una atención especial a lo largo del tiempo, debido a su estabilidad y a que no presentan problemas de bioseguridad. En este sentido, las nanopartículas de dióxido de titanio han venido ganando atención para aplicaciones biomédicas, dado que estas partículas se vuelven antibacteriales mediante un proceso de foto-activación y presentan absorción de ciertas longitudes de onda dependiendo de su fase. Las propiedades antimicrobianas del TiO_2 fue probada por primera vez en 1985 por Matsunaga y colaboradores, empleando cepas microbianas de *Saccharomyces cerevisiae* (levadura), *Lactobacillus acidophilus*, *Escherichia coli* (bacterias) y *Chlorella vulgaris* (micro algas) mediante la irradiación UV durante 60-120 minutos. Desde entonces, la fotocatálisis ha emergido como una alternativa tecnológica para la desinfección de agua, el TiO_2 ha sido empleado debido a su elevada fotoactividad, alta estabilidad y bajo costo. Sin embargo, el principal inconveniente con TiO_2 es su ancho de banda prohibida, que puede utilizar sólo la radiación UV, resultando en baja eficiencia y alta tasa de recombinación de electrón-hueco. Para superar este problema, el dopaje de TiO_2 con metales o no metálicos también ha demostrado ser eficaz para potenciar la inactivación de microorganismos bajo luz visible o incluso en ausencia de luz.

En algunas investigaciones, el TiO_2 dopado con hierro y cobre demostraron poseer excelentes propiedades para la eliminación de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas bajo luz Uv (Valmiki y Koli, 2016) y visible (Hamadanian et al., 2009). Se encontró que con el Cu-TiO2 (3% molar) se tenía una inhibición del 100% para *S. aureus* en 120 minutos, mientras que en el caso de *E. coli* el tiempo para su completa inhibición fue de 240 minutos, en presencia de radiación de luz visible. También observó un efecto del TiO_2 dopado con níquel sobre la inactivación foto-catalítica de las bacterias patógenas Gram-positivas como *S. aureus* y *B. subtilis*, y en bacterias Gram-negativas como *E. coli* y *S. abony* en presencia de luz visible (Matsunaga et al., 1985). A pesar de existir una importante cantidad de estudios sobre fotodegradación y capacidad antibacterial del TiO_2 y sus modificaciones con diferentes metales, hasta ahora no se han encontrado reportes con Ce-TiO_2. En el presente estudio se evaluaron las propiedades fotocatalíticas y la actividad antimicrobiana de una serie de materiales semiconductores nanoestructurados a base de TiO_2 y su modificación con CeO_2 en proporciones que van del 1 al 10% en peso, para conocer y evaluar las propiedades antimicrobianas de este nanomaterial.

Metodología

Síntesis de los fotocatalizadores

Las nanopartículas de TiO_2 y TiO_2-CeO_2 se sintetizaron por el método sol-gel modificado (Miranda-Sánchez et al., 2015), mediante el uso de nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich, 99.9%), ácido nítrico (JT Baker, 99.9%), tetra-isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%) y alcohol isopropílico (JT Baker, 99.9%), la síntesis se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: relaciones molares: alcohol/isopropóxido = 60, alcohol/agua = 20 y ácido/alcohol = 0.05. El precursor de cerio se disolvió en etanol y se mezcló a temperatura ambiente con la solución del ácido. Posteriormente esta mezcla se adicionó gota a gota al precursor de titanio, manteniendo una temperatura constante de 20 °C y pH natural y con agitación vigorosa. El producto final fue secado a 100 °C por 24 h. Posteriormente las muestras fueron calcinadas a 350 °C con un flujo de aire de 10 mL/min durante 4 h.

Caracterización de los fotocatalizadores

La determinación de las propiedades estructurales de todos los materiales se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (Rigaku miniflex 600, CuKα =1.5417 Å, 3°/min, 40 kV y 15 mA), fisisorción de N_2 a 77.4 K (*Micromeritics Instrument ASAP* 2020), previamente las muestras fueron degasificadas a 150 °C y 80.377 kPa por 12 h. El área específica, volumen y tamaño de poros fueron estimados mediante los métodos BET y BJH. La energía óptica de la banda prohibida fue estimada a partir de

la transformación de Kubelka-Munk, empleando un espectrofotómetro UV-VIS (Varian Cary I, equipado con esfera de integración y operando en el modo de reflectancia difusa).

Evaluación fotocatalítica de los fotocatalizadores

Inicialmente, se preparó una curva de calibración con soluciones de 5 a 100 mg/L del colorante RB-5. Que permitirá el monitoreo de la variación de concentración del colorante durante la fotodegradación, como se muestra en la figura 2, en donde se observan el espectro de absorción UV-Vis del colorante RB-5 (inserto) y la función lineal entre la absorbancia y la concentración.

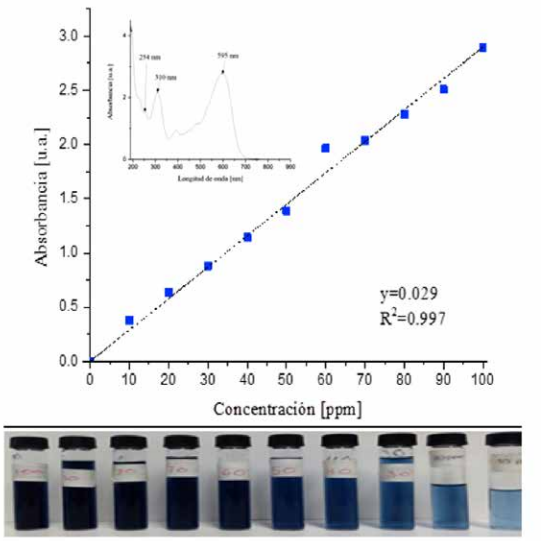


Figura 2. Curva de calibración del colorante RB-5.

La capacidad degradante de todos los materiales se llevó a cabo en un reactor *Batch* de cuarzo equipado con lámparas UV ($\lambda_{emisión}$ 254, 305 y 365 nm, 8 W) y visible, camisa de enfriamiento, filtro de agua y agitación magnética, las condiciones de operación se mantuvieron constantes a un pH de 3 y a 25 °C. Como agente oxidante se empleó el peróxido de hidrógeno, el cual fue dosificado a razón de 2 μL/min.

Determinación de la actividad antibacteriana

Con el propósito de evaluar la capacidad antibacterial de los materiales sintetizados, se empleó como especie modelo la bacteria clasificada *Escherichia coli* (ATCC 25922, la cual fue cultivada en caldo Luria Bertani, el cual tiene la siguiente composición en g/L: 5.0 g de NaCl; 5.0 g de extracto de levadura y 10.0 g de peptona de caseína. Para preparar la suspensión bacteriana para evaluar la actividad de los nanomateriales de titanio y cerio, la cepa de *E. coli* (ATCC 25922) se desarrolló durante 8 h a 37 °C, en el caldo Luria Bertani. Después de ese tiempo, se utilizó la técnica espectrofotométrica de MacFarlan para determinar la densidad bacteriana y asegurar que se tuviera una cantidad mínima celular de 1.0 x 10^6 UFC/mL. Posteriormente, la concentración bacteriana requerida se ajustó mediante dilución en serie a partir de una solución de NaCl (0.9%). La determinación de la actividad antimicrobiana se llevó a cabo en placas de medio sólido, las cuales se prepararon agregando al caldo Luria Bertani 15.0 g/L de agar, esterilizándolo a 121 °C durante 15 minutos en autoclave y vaciándolo en cajas Petri estériles. Las suspensiones de las nanopartículas de TiO_2 y TiO_2-CeO_2, se prepararon colocando 0.03 g de cada una en 9.0 mL de una solución de NaCl al 0.9% y adicionando 1.0 mL de la suspensión bacteriana, previamente desarrollada, todo bajo condiciones de esterilidad. Ya teniendo en las cajas las nanopartículas y la bacteria *E. coli,* el sistema se iluminó desde la parte superior con luz UVA y luz Vis por 45 minutos. Los experimentos con irradiación se realizaron a 25 °C, alcanzando los 27 °C durante la irradiación. El experimento fue realizado tres veces. Los experimentos control se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones, pero sin irradiación (oscuridad). Se tomaron placas muestras a los 10, 20, 30 y 40 minutos de irradiación. Posteriormente, dichas placas se incubaron durante 24 h a 37 °C, después de lo cual, se realizó el conteo de las de las unidades formadoras de colonias (UFC) en cada placa.

Resultados y discusión

Los resultados de caracterización por DRX muestran la presencia de reflexiones a diferentes ángulos 2Θ = 25.5, 38, 48.2, 54, 55.3, 62.9 y 68.9, los cuales corresponden a una sola fase cristalográfica de anatasa, tanto para los materiales de TiO_2 como para los de CeO_2-TiO_2, como se puede observar en la figura 3. Como referencia, en la misma figura se incluye el patrón de difracción para el óxido de cerio, cuyas líneas de difracción corresponden a una estructura cúbica tipo fluorita.

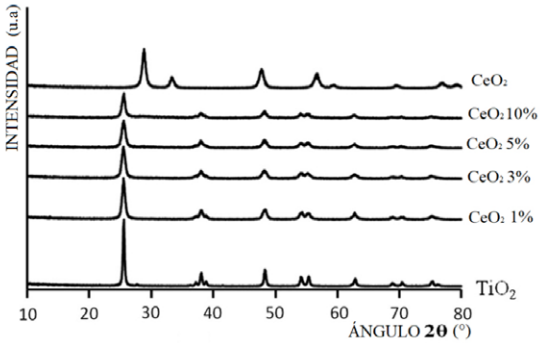


Figura 3. Patrones de difracción para las muestras de TiO_2 y CeO_2-TiO_2

Para las muestras modificadas con Ce no se observa la presencia de fases segregadas asociadas al CeO_2, lo anterior es debido a que, a bajas concentraciones este óxido se encuentra altamente disperso sobre la superficie del TiO_2. La ausencia de desplazamientos en el patrón de difracción 2Θ confirma que el Ce se encuentra fuera de la red del TiO_2. Otro aspecto importante es la disminución en las intensidades de las reflexiones, lo que pone de manifiesto, que aún después del tratamiento térmico, la presencia de Ce en la superficie del TiO_2 retarda el crecimiento de la fase anatasa, como se muestra en la tabla 1.

De las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en los materiales sintetizados se observa que todos muestran comportamientos similares (ver tabla 1), en donde la adsorción es tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ, característico para materiales mesoporosos (tamaños de poro 2-50 nm).

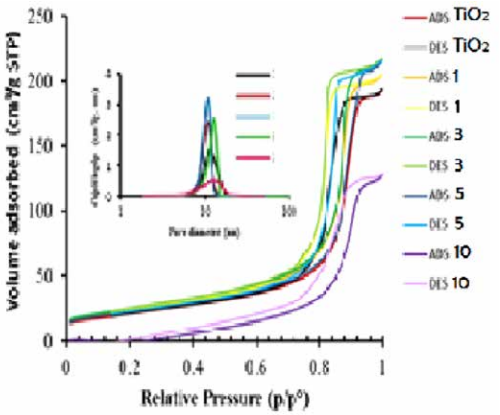


Figura 4. Isotermas de adsorción y distribución de tamaños de poro (inserto) para los sistemas TiO_2 y CeO_2-TiO_2.

Por otro lado, del *loop* de histéresis (desorción), se encontró, un comportamiento que corresponde al tipo H2, con poros de cuello angosto y cuerpo ancho, esto es, tipo "botella", como se muestra en la figura 4.

Tabla 1. Propiedades estructurales, texturales y electrónicas de TiO_2 y Ce-TiO_2.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Área específica (m^2/g)	Volumen Poro (cm^3/g)	Diámetro Poro (nm)	Eg (eV)
TiO_2	33	76.5	0.30	15.1	3.2
Ce 1%-TiO_2	23	86.3	0.31	14.4	2.9
Ce 3%-TiO_2	22	87.7	0.33	14.5	2.8
Ce 5%-TiO_2	15	94.1	0.33	11.2	2.5
Ce 10%-TiO_2	18	98.2	0.28	11.9	2.3
CeO_2	17	27.4	0.10	16.0	2.6

Las áreas específicas, tamaño y volumen de poro para cada material se muestran en forma resumida en la tabla 1, en donde se puede ver claramente, que el área específica se incrementa cuando los tamaños de poro y cristal son menores.

Sin duda alguna, un indicativo de la fotoactividad en semiconductores es la energía de la banda prohibida (E_g), pues en general se sabe que a menor E_g la posibilidad de generación de portadores de carga es mayor. En la tabla 1 y la figura 5 se muestran los valores y los bordes de absorción de las E_g para todos los materiales sintetizados, de donde se puede observar, que todos ellos presentan transiciones indirectas. Adicionalmente se puede observar que, la mayor E_g la presenta el dióxido de titanio puro, mientras que la menor E_g se encuentra en los materiales con 5 y 10% de CeO_2.

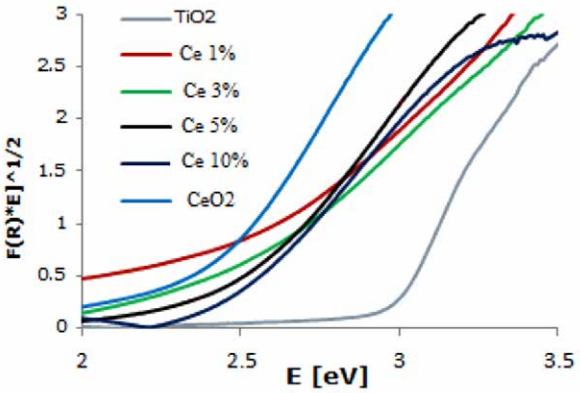


Figura 5. Transiciones electrónicas y Eg de los sistemas TiO_2 y CeO_2-TiO_2.

Es importante recordar que, durante las transiciones electrónicas indirectas se requiere de la participación de un fonon, por lo que el cálculo de la Eg se hace a partir del promedio aritmético entre las dos pendientes del borde de absorción (McKelvey, 1996).

De los resultados de fotoactividad mostrados en la figura 6, se observa, que la mayor actividad la presenta la muestra con 5% de óxido de cerio, mientras que las muestras de TiO_2 puro y los de 1 y 3% de cerio presentan la menor actividad, lo anterior no sólo puede asociarse a la mayor energía de banda prohibida, sino que como se puede ver en la tabla 1, estos materiales presentan propiedades similares tanto estructurales como texturales, esto es tamaño de cristal, área específica y tamaño de poro.

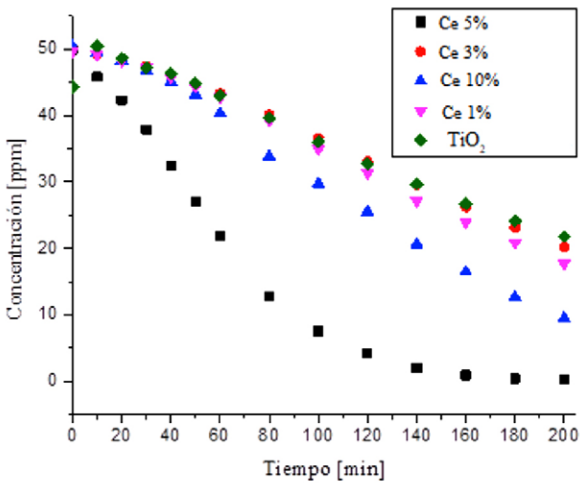


Figura 6. Fotodegradación de colorante RB-5 con semiconductores de TiO_2 y CeO_2-TiO_2.

De los resultados mostrados en la tabla 1 se esperaría, que la mayor actividad fotocatalítica fuera para el semiconductor con un 10% de Ce, ya que éste presenta la mayor área específica y la menor energía de banda prohibida, sin embargo como se mencionó anteriormente la mayor actividad es para el material con 5% de CeO_2. Lo anterior puede ser debido, a que este material presenta el menor tamaño de cristal y un área específica similar a la muestra con 10%, por lo que se puede inferir, que bajo estas condiciones ocurre una mayor dispersión del Ce sobre la superficie del TiO_2, con lo cual se tendrá una mayor separación de portadores de carga, un número mayor de sitios activos y adicionalmente al haber un menor tamaño de cristal se genera un mayor número de defectos superficiales y electrónicos, los cuales pueden actuar como trampas de electrones, por lo que todos estos factores contribuyen en la inhibición de los procesos de recombinación.

Como se mencionó en la introducción, los colorantes azoico son compuestos de elevada resistencia química y biológica, es decir que, no se pueden eliminar a través de métodos químicos o naturales y es necesario establecer el riesgo a la salud tanto de la solución del colorante textil RB-5, como de las nanopartículas de TiO_2 y sus modificaciones con óxido de Cerio, para lo cual, se realizaron pruebas de toxicidad, empleando a la bacteria *E. coli* como organismo de prueba. En la figura 7, se muestra el conteo microbiano en las placas de agar con el colorante RB-5 sin irradiar, después de irradiación y en presencia de las nanopartículas de Ti y Ce.

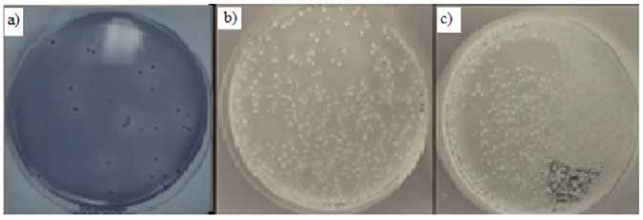


Figura 7. Comportamiento de *E. coli*, **A.** Solución de 50 ppm de RB-5 antes de la fotodegradación, **B.** Solución de RB-5 después del tratamiento de fotodegradación y **C.** Solución con 30 ppm de nanopartículas de 5% CeO_2-TiO_2 después de la irradiación visible.

Al observar éstos resultados, se constata que en presencia de una solución acuosa al 50 ppm del colorante RB-5, no hay crecimiento bacteriano y el crecimiento se inhibe, como se puede observar en la figura 7A. Por otro lado, también es evidente que en la solución de colorante irradiado y en donde se encuentran las nanopartículas de 5% CeO_2-TiO_2, el número de colonias de *Escherichia coli* no disminuyó después de 45 minutos de haber sido irradiados, lo cual es indicativo de una muy baja o nula toxicidad de estos nanomateriales. Por otro lado, un comportamiento similar al de la figura 6ª, fue observado cuando todos los materiales se irradiaron con luz UV-A (365 nm) durante 45 min. Lo anterior no indica que los materiales se vuelven tóxicos después de haber sido irradiados con luz UV, ya que a esta longitud de onda (λ_{emic} = 365 nm) no es posible destruir el ADN de estas bacterias (λ_{emic}<254 nm). Los resultados obtenidos mostraron que las tasas de inactivación de *E. coli* fueron mayores para el TiO_2 puro y la muestra con 5% de Cerio, mientras que la muestra con 1% de Cerio, requirió más tiempo que los demás semiconductores. En general, la actividad inhibitoria que presentaron tanto el TiO_2 como el TiO_2 dopado con Ce^{4+} se debió a la disminución del ancho de la banda prohibida del TiO_2, causando un desplazamiento en la absorción hacia el borde del rojo de la región visible, así como la disminución de la rapidez de recombinación de los portadores de carga foto-generados. Además, este comportamiento también se puede asociar a la gran cantidad de radicales $HO^{\cdot}$ presentes en el medio de reacción, los cuales son los responsables del ataque oxidativo a la estructura molecular de la bacteria y que tiene como propósito la destrucción de la membrana celular (Oppenländer, 2002).

Conclusiones

El método de síntesis empleado permitió la obtención de materiales nanoestructurados con características cristalinas, en donde la fase principal es anatasa y que el óxido de cerio se encuentra altamente disperso sobre la superficie del TiO_2. Además, se encontró, que las características fotocatalíticas y antibacteriales están relacionadas directamente con el tamaño de cristal y el área específica y que la mayor degradación ocurre con la muestra que contiene un 5% de CeO_2. Los estudios toxicológicos muestran una elevada disminución de la toxicidad de los efluentes de reacción, mientras que los resultados evidencian que las nanopartículas de TiO_2 y Ce-TiO_2 por si solas no presentan toxicidad, sin embargo al ser irradiadas con luz UV, todas presentan actividad antibacteriana, la cual está asociada con el ataque oxidativo a la membrana celular vía radicales libres ($HO^{\cdot}$) presentes en el medio de reacción.

Agradecimientos

Los autores agradecen al M. en C. Miguel Ávila Jiménez (Departamento de Ciencias Básicas, UAM – Azcapotzalco) por el apoyo brindado durante el desarrollo de la presente investigación.

Referencias

Hamadanian M.A., Reisi-Vanani, A. Majedi, Preparation and characterization of S-doped TiO_2 nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity, (2009), *Mater. Chem. Phys*. 116, 370-376.

Herrmann J.M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, (2010). *Appl. Catal. Biotech Environ*. 99: 457-461.

Matsunaga T, Tomoda T., Nakajima T., Wake H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, (1985). *FEMS Microbiol. Lett.* 29:209-211.

McKelvey J.P. (1996). *Solid state and semiconductor physics*. Editorial Limusa.

Miranda-Sánchez J.I., Elizalde L., Lartundo-Rojas I., Hernández-Pérez D., Jaramillo-Vigueras R., Ramírez-López. (2015). The effect of titania precursors and ceria loadings on textural and chemical properties of TiO2–CeO2 and Pt–Rh/TiO_2–CeO_2. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 74:707–717.

Oppenländer T. (2002). *Photochemical purification of water and air.* Wiley-VCH.

Panswad T., Techovanich A., Anotai. (2001). Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic+anaerobic /aerobic SBR activated sludge processes, J. *Wat. Sci. Tech*. 43 (2): 355-362.

Valmiki B., Koli, S.D., Delekar, N., Shivaji H., Pawar, F.G. (2016). Photoinactivation of bacteria by using Fe-doped TiO2-MWCNTs nanocomposites. *J Mater Sci: Mater Med.* 27:177-182.

Rauf M.A. & Ashraf S.S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151 (1–3):10-18.

Zhang H., Zhang J., Zhang C., Liu F., Zhang D. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation, (2009). *Ultrasonics Sonochemistry.* 16: 325–330.

Zhu J., Chen F., Zhang J., Chen H., Anpo M., Fe^{3+}-TiO_2 photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization (2006). *J. Photochem. Photobiol.* 180: 196-204.

Cerámicos

Pruebas *in vitro* de andamios 3D de biomaterial compuesto, formado por hiroxiapatita y ácido poliláctico

Segura García Sahory Stefanía*, Juárez Robles Diana Elizabeth, Chávez García María de Lourdes

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Cerámica. Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México. C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: sstef2312@gmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
ácido poliláctico, biomaterial, hidroxiapatita

Keywords:
polylactic acid, biomaterial, hydroxyapatite

RESUMEN

El interés de este estudio, es el desarrollo del ensayo biomimético de un andamio de material compuesto, con base en HAP-PLA conformado por impresión 3D, inmerso en un fluido corporal simulado (FCS), como indicador de su bioactividad, en función del tiempo. El FCS se preparó para someter a la muestra, al proceso biomimético diferencial. El seguimiento de los experimentos, se realizó, por el análisis del FCS residual, con espectroscopía FTIR y, el análisis textural superficial, por MEB. Los resultados, del FCS, después de 48 y 72 h, indicaron la descomposición del PLA al ácido láctico; a tiempos mayores, no hubo cambios significativos. Con la degradación superficial del andamio, por la formación de poros y porosidad. La prueba biomiméticas es indicativa de la bioactividad del andamio de HAP-PLA; su comportamiento resultó satisfactorio, el FCS, emuló el fluido del cuerpo, necesario para la incorporación de la HAP, con la degradación polimérica.

ABSTRACT

The aim of this study is to develop a biomimetic method for a scaffold of biomaterial based on HAP-PLA formed by 3D printing, immersed in a simulated body fluid (SBF), as an indicator of its bioactivity, in function of time. The method was the differential biomimetic with preparing the SBF in where the sample was immersed. The FTIR spectroscopy was used to analyze the residual SBF and SEM, the superficial textural of scaffold was analyzed. The SBF results indicated the PLA decomposition to lactic acid, after 48 and 72 h; at longer times, the changes were insignificant. And the formation of pores and porosity showed the superficial degradation of the scaffolding. The biomimetic test is indicator of the bioactivity of the HAP-PLA scaffold; with a satisfactory behavior, because the SBF, emulate the body fluid needed to incorporate the hap, with polymer degradation.

Introducción

El desarrollo de materiales nuevos, con aplicaciones biomédicas requiere de ensayos previos, como son los fluidos con los que el tejido humano entrará en contacto para evitar, de esta forma afectar la zona a remediar. Los ensayos previos a las pruebas in vivo se realizan *in vitro*. Para ello, se utilizan medios naturales o creados artificialmente para simular los procesos que tiene lugar en el cuerpo (Pastor, 2008).

Los medios empleados para los ensayos biomédicos *in vitro* se clasifican en dos grupos: los naturales, que son los fluidos biológicos, como el líquido amniótico; y, los artificiales, los cuales se desarrollan para algunas funciones especiales, como es el crecimiento celular, para la supervivencia de células, sin que sea necesaria la utilización de las mismas y, son los de interés en este estudio. (Martín, 2004).

Los fosfatos cálcicos son un tipo de materiales cerámicos que, han sido utilizados en la sustitución de hueso. Entre estos, la hidroxiapatita (HAP) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, se usa como biomaterial en injertos óseos (Copete et al., 2013), debido a que los recubrimientos de hidroxiapatita, en las prótesis articulares, ejercen una función en la aceleración del proceso de formación de hueso al estar formados, de la misma relación de calcio y fósforo que el hueso humano. Esta capa de material inorgánico, mediante los procesos convencionales de señalización celular, acelera la adsorción de proteínas de la matriz extracelular, para después, producir la adhesión, proliferación y diferenciación de osteoblastos alrededor del material (Martí y Mur ,2008).

El fluido corporal simulado, FCS (en inglés Simulated Body Fluid, SBF) es un medio artificial, similar al componente inorgánico del plasma sanguíneo humano, por sus constituyentes y por el contenido de estos; además de no requerir de la adición de nutrientes, que soporten el crecimiento o la utilización de las células (Pastor, 2008).

El uso de FCS para los ensayos de biomateriales nuevos como sustitutos óseos, se ha convertido en un método sencillo y económico, que sirve como indicador de su bioactividad. Esta propiedad se define como la capacidad que, tiene un material de interactuar químicamente, con los tejidos del organismo (Castro y Ledea, 2011). Para ello, se emplea el método biomimético, que consiste en la inmersión del conformado en FCS a temperatura y pH fisiológico. Dentro de éste, existen dos tipos, el estático o integral, en donde, la solución de ensayo no se renueva; y, el diferencial, para una renovación de la solución, a intervalos predeterminados (Martín, 2004).

El método biomimético tiene cuatro ventajas principales: i) es un proceso a temperatura baja aplicable a cualquier sustrato sensible al calor, incluyendo, polímeros; ii) forma cristales de apatita parecidos al hueso teniendo bioactividad alta; iii) se deposita de manera similar sobre o dentro de geometrías complicadas y porosas; e, iv) incorpora factores que, estimulen el crecimiento del hueso (Varela et al., 2011).

El requisito principal para que, un material artificial alcance un enlace directo con el hueso, es la formación de apatita, similar a la, del tejido óseo, en su superficie, después de ser implantado en el cuerpo humano. Para predecir este fenómeno, el interés de este estudio, es desarrollar los ensayos biomiméticos de un andamio de material compuesto, con base en HAP-PLA, impreso por 3D, en el fluido corporal simulado, como indicador de su bioactividad, en función del tiempo. El seguimiento de los experimentos será, por medio del análisis del FCS residual después 48 h y 72 h, por espectroscopía de absorción infrarroja, FTIR y el análisis textural de la superficie del andamio por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Metodología

Materiales y equipo

Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales del FCS se analizarán en un espectrofotómetro de infrarrojo, con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR) en modo transmisión, Spectrum 400 Perkin Elmer, en el infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}).

Microscopía electrónica de barrido *(MEB)*

La textura y la composición química se analizan, en un JEOL JSM-5900-LV ESEM, con microanálisis (EDS) Oxford ISIS.

Preparación del fluido corporal simulado

La solución corporal se preparó en un volumen de 100 mL, ajustando las cantidades de los reactivos descritos en la tabla 1; por el procedimiento descrito a continuación:

1. Disolución de cada uno de los reactivos, en agua destilada, en el orden siguiente: NaCl, $NaHCO_3$, KCl, K_2HPO_4 $3H_2O$, $MgCl_2$ $6H_2O$, HCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 a una temperatura de 36.5 ± 1.5°C, con agitación constante.

2. Control del pH a 2.0 ±1.

3. Adición lenta del Tris (hidroximetil) aminometano [$(CH_2OH)_3CNH_2$]

4. Ajuste del pH a 7.4, con HCl, a 36.5 ± 0.2 °C

Reactivos

Andamios de HAP-PLA impresos en 3D.

Las sales empleadas se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. FCS, cantidad y pureza de las sales utilizadas, para preparar 1000 ml (Kokubo y Takadama, 2006).

Orden	Reactivo	Cantidad	Pureza (%)
1	NaCl	8.035 g	99.5
2	$NaHCO_3$	0.355 g	99.5
3	KCl	0.225 g	99.5
4	$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0.231 g	99.0
5	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.311 g	98.0
6	HCl 1M	39 mL	-----
7	$CaCl_2$	0.292 g	95.0
8	Na_2SO_4	0.072 g	99.0
9	Tris	6.118 g	99.0
10	HCl 1M	0-5 mL	-----

Método biomimético

Proceso para la inmersión de muestras

1. El pesaje de cuatro muestras del andamio de HAP-PLA: P2 (0.3077g), P3 (0.2072g), P4 (0.1270g) y P5 (0.2109g).

2. La inmersión de los especímenes de HAP-PLA en 20 mL de FCS, cada uno en recipientes de plástico tapados.

3. Las muestras de HAP-PLA/FCS se calientan entre 36-38 °C.

Resultados y discusión

Método biomimético

Las muestras de HAP-PLA se sometieron a las pruebas, por el método biomimético diferencial, inmersas en FCS, el cual se renovó cada quince días para su análisis por FTIR; las cuales no cambiaron, por lo que los resultados que se presentan en este estudio, son las representativas a 48 y 72 h.

El FCS de las muestras de HAP-PLA, al inicio de la prueba biomimética fue incoloro y transparente (figura 1); el cual tornó su coloración, hacia el naranja, en función del tiempo (figura 2; tabla 2). El color fue similar al, del polímero del conformado, lo que sugiere, la disolución parcial del PLA.

Figura 1. Fluido corporal antes de iniciar las pruebas biomiméticas, de las muestras HAP-PLA.

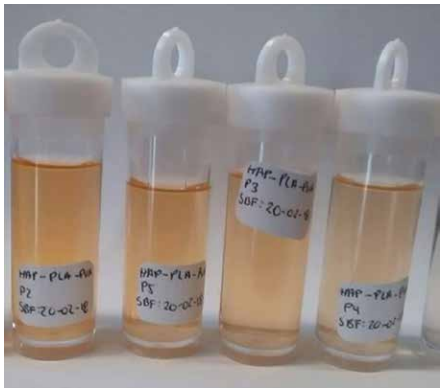


Figura 2. Fluido corporal a las 48 h del inicio, de las pruebas biomiméticas, de las muestras HAP-PLA.

Tabla 2. Pruebas biomiméticas de los especímenes de HAP-PLA inmersas en FCS.

Muestra	Volumen de SBF (mL)	Observaciones
HAP-PLA- P2	20	Color naranja intenso
HAP-PLA- P3	20	Color naranja intenso
HAP-PLA- P4	20	Color naranja intenso
HAP-PLA- P5	20	Color naranja intenso

El FCS se separó y analizó, después de estar en contacto durante 72h, con los especímenes de HAP-PLA; el cual presentó una turbidez, debida a una precipitación ligera (figura 3).

Figura 3. Pruebas biomiméticas, formación de un precipitado en FCS, 72 h., de estar en contacto con andamios HAP-PLA.

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

El espectro de FTIR del FCS, de las cuatro muestras del conformado HAP-PLA, presentó señales en una longitud de onda similar, en el intervalo de 3323 a 621 cm-1 (figura 4).

La banda en 3324 cm^{-1} se atribuyó al estiramiento del enlace O-H ácido, el cual no se observó, como parte del andamio original de HAP y PLA, figura 5. Lo que sugirió la presencia de un alcohol polimérico proveniente, de polímeros pequeños formados a partir del PLA, debido a que, el medio fisiológico humano reúne las condiciones apropiadas para producir, con facilidad procesos hidrolíticos, que dan lugar a la fragmentación de las cadenas macromoleculares; desarrollo inverso a la policondensación (Gutiérrez, 2016).

En el análisis del FTIR del FCS se identificaron seis señales, con la ficha *SDBS 12682* (de la base de datos del National Institute of Advance Industrial Science and Technology), que correspondió al ácido láctico. Lo cual indicó, que el ácido poliláctico (PLA) empleado para la conformación del HAP-PLA, en presencia del FCS, se está descomponiendo. La banda en 2943 cm^{-1} se relacionó, con el enlace C-H de la cadena polimérica; en 1599 y 1052 cm^{-1}, al enlace doble del C-O, debido al carbonilo; la señal en 1515 cm^{-1}, se atribuyó al enlace C-C; en 1456 cm^{-1} para los enlaces CH3, C-H; las bandas en 1128 y 1047cm^{-1}, al enlace C-O de un alcohol primario; y las señales restantes, en 823 cm^{-1} corresponden al O-H del ácido carboxílico y, para 747 cm^{-1} y 637 cm^{-1}, a las cadenas– $(CH_2)_n$ n≥4.

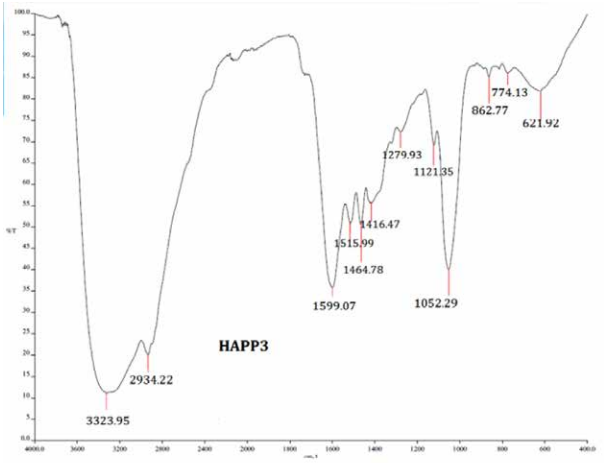


Figura 4. Espectro infrarrojo del FCS, después de estar en contacto con una muestra de material compuesto.

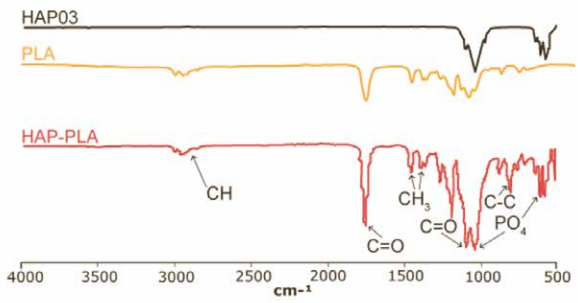


Figura 5. Espectro infrarrojo etapas del proceso de formación del andamio (Juárez, et al., 2017).

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La superficie del andamio de HAP-PLA, antes y después de las pruebas biomiméticas fueron analizadas, por MEB, para observar los cambios texturales, durante las pruebas.

La micrografía, del andamio HAP-PLA para el espécimen P3, mostró una superficie, con una distribución homogénea de las partículas de la HAP, observada como una serie de puntos pequeños y claros, dentro de la matriz del PLA, continua de color gris (figura 6). En contraste, la micrografía, después de la prueba biomimética, reveló una superficie con poros y porosidad en la matriz, lo cual implica su deterioro, debido a la degradación del PLA dentro del fluido, figura 7.

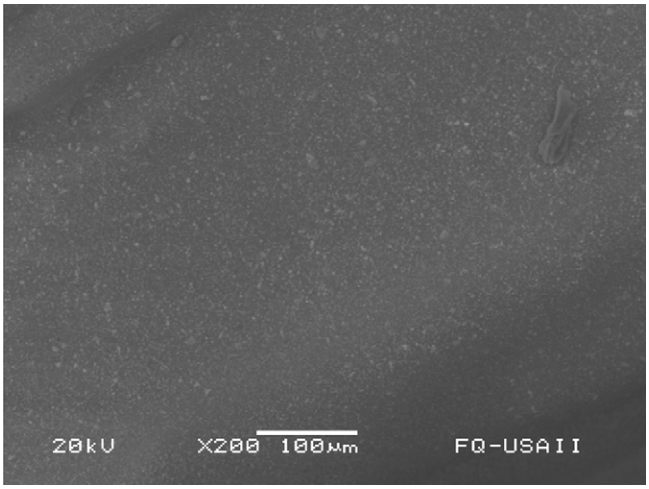


Figura 6. Micrografía de material compuesto, previa al contacto con FCS.

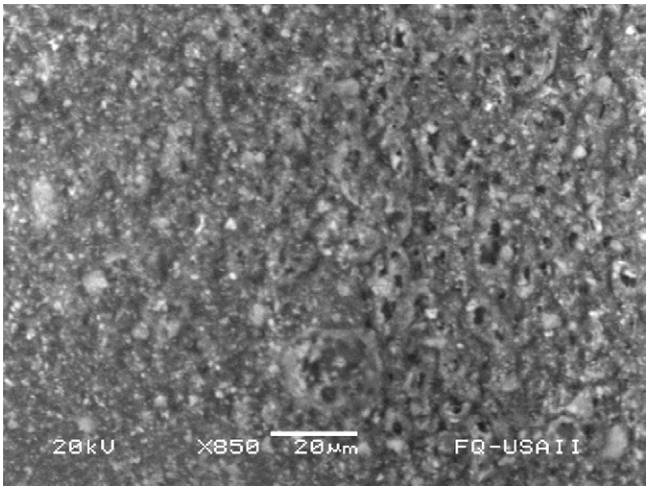


Figura 7. Micrografía de material compuesto, después de estar en contacto con FCS.

El análisis químico, debida a la desintegración del andamio HAP-PLA, no mostró la formación de una capa de fosfatos cálcicos diferente a la de la muestra de partida, con una relación Ca: P de 1.6, en comparación con la inicial de 1.67, similar a la que tiene en el cuerpo humano (figura 8).

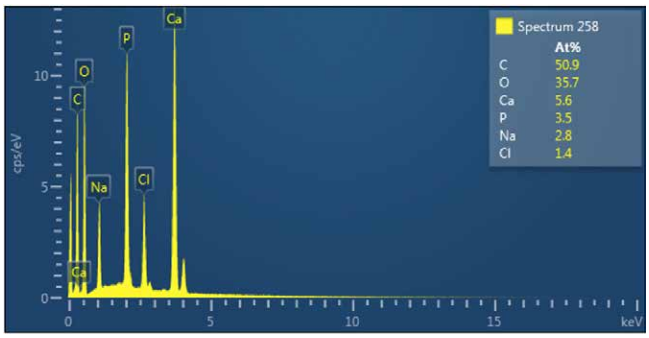


Figura 8. Análisis elemental andamio HAPP3 después de 1h de inmersión en el FCS.

Conclusiones

El desarrollo de las pruebas biomiméticas ayudaron en la predicción del comportamiento del biomaterial, con base en un andamio impreso en 3D de HAP-PLA, en el cuerpo humano. El análisis del FCS sirvió como un indicativo de la bioactividad del andamio de HAP-PLA. Su comportamiento frente al FCS, mostró la descomposición del PLA, con la degradación del andamio, necesarios para la integración de la HAP, en el tejido óseo.

Agradecimientos

Al financiamiento del Proyecto PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM. A la M. en C. Marisela Gutiérrez Franco y Q. Rafael Iván Puente Lee de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, USAI, Facultad de Química. UNAM.

Referencias

Blanco, R., (2007). Estudio in vitro del comportamiento de cementos basados en fosfato de calcio para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Carrión, D., González C., Olivera L., Correa A., (1999). Introducción a la correlación in vivo-in vitro. Parte II. *Revista cubana de Farmacia* 1999; 33(3):201-7

Castro, H., Ledea, O., (2011*).* Determinación de la Bioactividad in vitro de la Poliapatita®. *Revista Imbiomed* BMMC 2011; 12(1).

Copete, H., López, E., Vargas, F., Echavarría, A., Ríos, T., (2013). Evaluación del comportamiento in vitro de recubrimientos de hidroxiapatita depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre un sustrato de TI_6Al_4V, *DYNA*, Volumen 80, Número 177

Gutiérrez, R., (2016). Efecto del tipo de óxido metálico sobre la bioactividad y degradabilidad en materiales híbridos. Tesis de Licenciatura. Escuela Superior de Ingeniería Química e industrias extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México.

Juárez, D., Salas, N., García, T., Chávez, M., (2017). Síntesis de nano-hidroxiapatita por los métodos sol-gel y coprecipitación. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2017*, *ISSN: 2448-6663*, 2017.

Kokubo, T., Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity. Biomaterials, 27, 2907-2915.

Martí, J., Mur, F., (2008). Los recubrimientos de hidroxiapatita en las prótesis articulares. *Revista Española de Cirugía Ortopédica y Traumatología*, 2008; 52:113-20.

Martín, A., (2004). Bioactividad y biocompatibilidad de materiales Sol-Gel con contenido constante en CaO. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.

National Institute of Advance Industrial Science and Technology (AIST), Spectral Database for organic compounds (SDBS) http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi.

Pastor, E. (2008). Contribución al estudio del comportamiento de silicio poroso nanoestructurado en fluidos corporales simulados para el desarrollo de nuevos materiales biocompatibles y biodegradables. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

Paz, A., Martí, L.M., Parodi, M.B., Ybarra, G.O., González, J.E., (2011). Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético. *Revista de metalurgia,* 2011; 47(2):138-146.

Russias, J., Saiz, E., Deville, S., Gryn, K., Liu, G., Nalla, R.K., Tomsia, A.P. (2006). Fabrication and in vitro characterization of threedimensional organic/inorganic scaffolds by robocasting. *Wiley InterScience* DOI: 10.1002.

Varela, J., Reyes, E., Rubio, E., (2011). Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMA-sílice-CAO. Centro Universitario de Vinculación, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.

Estudio de las condiciones para la síntesis de la hidroxiapatita y el β-fosfato tricálcico

Reyes Santoyo Ana Belen*, Juárez Robles Diana Elizabeth, Chávez García María de Lourdes

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Cerámica. Av. Universidad 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México. C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: anna-reyes@live.com.mx

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
27/julio/2018

Palabras clave:
Hidroxiapatita,
β-fosfato tricálcico

Keywords:
Hydroxyapatite,
β-tricalcium phosphate

RESUMEN

El propósito de este estudio es encontrar las condiciones de síntesis reproducibles para obtener una HAP y un β-TCP, de fase única, con una pureza >99% y, de tamaño de partícula entre 20 y 60 nm; debido a la falta de congruencia en los procedimientos. El estudio se desarrolló, por el método de co-precipitación, con el control y la variación de las condiciones de reacción, de añejamiento y de cristalización. El seguimiento de los resultados se hizo por IR-TF y DRX. Los resultados para el β-TCP, mostraron la fase bifásica formada por β-TCP, con una cantidad mínima de HAP. En el caso de la HAP se estableció una metodología reproducible, para una pureza mayor al 99%, un tamaño 31.86 nm; similar a 35.54 nm a una, de tipo bovino. La HAP funcional sintetizada se usará en el diseño de andamios bioactivos mediante la impresión 3D para regeneración del tejido óseo.

ABSTRACT

The aim of this study is obtain reproducible synthesis conditions for the HAP and the β-TCP, as unique phase, with a purity >99% and particle size of 20-60 nm; due to incongruence in procedures. The study was performed with the co-precipitation method, varying the conditions of reaction, aging and crystallization. The XRD and FT-IR were used to follow the procedures. The synthesis results of β-TCP showed a biphasic phase formed with β-TCP and a minimum amount of HAP. In the case of the HAP, a reproducible methodology was stablished, with a purity >99% and size of 31.86 nm, similar to one bovine of 35.54 nm. The HAP functional synthesized will be used in the design of bioactive scaffolds by printing 3D for bone tissue regeneration.

Introducción

Los fosfatos de calcio son los biocerámicos, responsables de la resistencia a la compresión y la rigidez, en los huesos. Forman aproximadamente el 70% del peso seco, de los mismos (Eliaz y Metoki, 2017; Narayanan et al., 2016). Los cuales, están formados por: la hidroxiapatita (HAP), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, con una relación Ca/P de 1.67 y el β-fosfato tricálcico (β-TCP), $Ca_3(PO_4)_2$, con Ca/P de 1.5.

La hidroxiapatita (HAP) se obtiene de forma natural, a partir de los huesos del cóndilo de origen bovino, se ha usado como biomaterial, en implantes; y, sirve como punto de comparación para las hidroxiapatitas sintéticas (Narayanan et al., 2016). Los procesos de obtención, de la HAP bovina, son complicados, requieren de lavados con HCl o, temperaturas de 600°C para eliminar la materia orgánica, seguido de temperaturas de cristalización de 700 a 1000°C, con costos elevados (Londoño et al., 2016). Por ello, la síntesis de la HAP y el β-TCP es de interés científico, por su preparación sencilla y, por sus aplicaciones tecnológicas como biomateriales. Las rutas de síntesis ensayadas incluyen: el método cerámico, el mecanoquímico, la combustión, el de sol-gel, el hidrotermal, las micro-emulsiones y la co-precipitación, siendo esta última, la que ofrece sencillez de síntesis, con pureza y rendimientos mayores al 99% y, control del tamaño de partícula, menor a los 100 nm (Eliazy Metoki, 2017; Lee et al., 2016). Como es el caso de la HAP, con estas características necesarias para su integración, con polímeros para la impresión de andamios de biomateriales, en la sustitución de tejido óseo (Kim et al., 2016; Juárez et al., 2017).

Las investigaciones de la HAP, por el método de co-precipitación, no coinciden, debido a que cada autor presenta sus condiciones, de tal manera que entre ellos varían en intervalos amplios; se describen tiempos de reacción, desde 1 hasta 3 h, con temperaturas desde 50 hasta 80°C y, pH de 7 a 11; en cuanto a los tiempos de añejamiento para la obtención de un precipitado uniforme van de 1 a 14 días; y, con temperatura de cristalización, desde los 600 hasta 1000°C, con tiempos de 1 a 48 h (Luo et al., 2015; Suksomran y Molloy, 2017). Esta falta de uniformidad en las metodologías, con diferencias amplias en sus condiciones, falla al intentar reproducirlas.

El β-TCP se ha sintetizado por estado sólido a partir, del fosfato de dihidrógeno anhidro ($CaHPO_4$), denominada monetita, la que se obtiene del fosfato de dihidrógeno dihidratado, o brushita a través, de ser secada a 105°C, 2 h para su posterior almacenamiento hasta la reacción, con el $CaCO_3$, para su cristalización, a los 900°C, el tamaño de partícula del producto es del orden micrométrico (Jinlong et al., 2001). Debido a que, la β-TCP es requerida de tamaño nanométrico para las aplicaciones biomédicas, la síntesis, por el método de co-precipitación es una opción; la cual, requiere de un control cuidadoso de las condiciones, desde la estequiometría, la temperatura, el tiempo y el pH de reacción, así como de sus condiciones de añejamiento y cristalización; una variación ligera de éstas, ha sido publicado que, genera cambios en la composición final del productos, dando las fases de pirofosfato de calcio ($Ca_2P_2O_7$) o la HAP (Eliaz y Metoki, 2017). El sistema binario $CaO\text{-}P_2O_5$, que incluye H_2O (Anexo, Figura 5) y, del cual se parte para la síntesis, ha demostrado de forma teórica que, el β-TCP no se obtiene de forma directa, en un paso. Las investigaciones han sugerido, que el orden de precipitación es, a través, del fosfato apatítico tricálcico, con una relación Ca/P de 1.5, $[Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH]$ y, a partir de éste, su transformación al β-TCP arriba de los 900°C. La mayoría de las publicaciones mencionaron la obtención de la fase bifásica constituida, por el β–TCP y la HAP (Dorozhkin, 2016; Owen et al., 2017); algunas cuantas, mencionaron que consiguieron la fase pura (Ghosh y Sarkar, 2016; Lee et al., 2016).

Este estudio surge, de un trabajo previo, en donde se tuvo la necesidad de contar con fases puras para ser usadas en el diseño de andamios bioactivos para la regeneración ósea (Juárez et al., 2017). Por lo que el propósito de este estudio es encontrar las condiciones de síntesis de la HAP y del β-TCP, como fase única, una pureza >99% y, un tamaño de partícula nanométrico entre los 20 y 60 nm. De tal forma que, la metodología sea reproducible, para su posterior integración, con polímeros y, su conformación en andamios, por impresión 3D, para la obtención de biomateriales, en la regeneración ósea. Los parámetros de la síntesis a variar serán, la temperatura, el tiempo y el pH de la reacción, así como la temperatura y el tiempo de añejamiento y, de cristalización. Este proceso se seguirá, por medio de las técnicas de caracterización de difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF) y, el cálculo del tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer.

Como referencia especial útil en el presente trabajo se incluye la figura 1, que muestra el diagrama de fases de $CaO\text{-}P_2O_5$ con H_2O,.

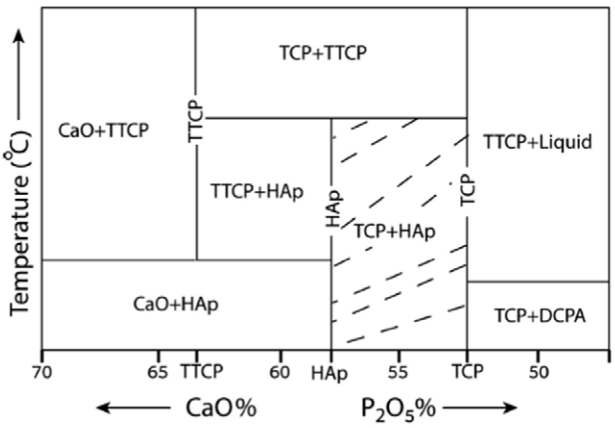


Figura 1. Equilibrio de fases de CaO-P_2O_5 con H_2O, la región sombreada, muestra la fase bifásica del fosfato de calcio HAP con β-TCP (Eliaz y Metoki, 2017).

Metodología

Reactivos

Nitrato de calcio tetrahidratado, $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, de APLL Engineered Materials, inc., pureza 99.95%. El fosfato de amonio dibásico, $(NH_4)_2HPO_4$, pureza 99.98% y el hidróxido de amonio, NH_4OH, al 28.49%, de J.T. Baker, C.

Equipo

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La caracterización de las fases se realizó, en un difractómetro Siemens D5000, radiación de $CuK_{\alpha 1}$ filtrada con Ni, λ= 1.5406 Å, con una constante de tiempo de 0.4 y constante de paso angular de 0.02, a 30 Kv y 25 mA, de 10° a 65° de 2Θ.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF)

La caracterización de grupos funcionales, se analizaron en un equipo Fourier, Bruker Vector 22FTIR, en el infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1}.

Tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula se realizó, por medio de la ecuación de Scherrer, con base en el difractograma de rayos X. En donde, se midió el ancho, a la mitad de la señal con intensidad mayor, por medio de la ecuación siguiente: (Hruschka et al., 2017).

$$T = \frac{\lambda * 0.89}{\beta \cos\theta}$$

Donde: λ= longitud de onda de rayos X; β= la intensidad de la señal mayor; θ= ángulo de Brägg; = tamaño del cristal.

Síntesis de HAP

La HAP se sintetizó a partir de las disoluciones de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$, con la adición por goteo, de la primera, a la segunda, con agitación constante, en intervalos de pH de 7 a 11, de 35 a 65°C, de 20 min a 3 h; al finalizar la adición, la reacción se dejó en reposo, 24 h. El sólido formado se filtró y lavó con H_2O destilada, con posterior secado a 80°C y, su cristalización se realizó de 600 a 1000°C, de 8 a 24 h. Las muestras se realizaron por quintuplicado para reproducir las condiciones de síntesis.

Síntesis de β-TCP

El β-TCP se sintetizó a partir de la adición de la disolución de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, por goteo, a la, de $(NH_4)_2HPO_4$, con agitación constante, a un pH de 7, a 45°C, por 3 h; con posterior reposo, durante 24 h. El producto se separó y lavó con H_2O destilada, se secó a 80°C y, su cristalización a 900°C, durante 14 h.

Resultados y discusión

Síntesis

Hidroxiapatita, HAP

La HAP pura se sintetizó por el método de co-precipitación, los resultados de este estudio presentan el esfuerzo final para encontrar, las condiciones de síntesis necesarias para reproducir la HAP pura. Debido a, la falta de consenso en las metodologías propuestas, por autores distintos (Hruschka et al., 2017; Luo et al., 2015; Suksomran y Molloy, 2017).

En este estudio, las condiciones de síntesis reproducibles para elaborar una HAP pura fueron: la temperatura de reacción a 65°C; ya que, a una temperatura mayor, el agua inicia su evaporación, por consiguiente se tiene una disminución del volumen, con la pérdida del control del pH; con un tiempo de reacción de 3h; y, con un control del pH de 10 a 11, debido a que, si es menor a 10 se produce la HAP con mezcla del β-TCP, en coincidencia con

otro trabajo (Hruschka et al., 2017). El tiempo mínimo de añejamiento para la precipitación del sólido fue de 24 h. La cristalización fue a 700°C, durante 14 h, ya que, a una temperatura menor a ésta, la fase no se obtiene y, con una, mayor a los 1000°C, la β-TCP inicia su formación (Suksomran y Molloy, 2017; Luo et al., 2015).

La síntesis por quintuplicado de la HAP garantizó la reproducibilidad, de las condiciones para obtener, con una pureza >99%, sin fases adicionales y, de tamaño nanométrico, de 31.86 nm, similar a la HAP-B de 35.54 nm en coincidencia con otros trabajos (Narayanan et al., 2016; Luo et al., 2015). Lo cual, permite una HAP funcional para su integración con polímeros, en la producción de biomateriales compuestos, para su conformación en andamios por impresión 3D y su aplicación, en la regeneración ósea (Kim et al, 2016).

β-fosfato tricálcico, β-TCP

Las condiciones de síntesis para obtener, una β-TCP como fase única, fueron controladas cuidadosamente. Para lo cual se probaron condiciones diferentes, como fueron: la temperatura de reacción de 35, 45 y 50°C, con tiempos de 1 a 3 h y, el pH de 7 a 11; añejamiento por 24 h; y, la cristalización, desde los 700 hasta 1000°C y de 3 hasta 14 h.

Se puede asumir que fue posible establecer las condiciones de síntesis del β-TCP a 35°C, durante 3 h a un pH de 7; con un añejamiento a 22°C, por 24 h y, una cristalización a 900°C, durante 14 h. Los resultados del producto, por DRX y confirmados por IR-TF, mostraron la formación de la fase bifásica, con la obtención del β-TCP y una cantidad mínima de HAP (Figura 3 y 4); con tamaño de partícula nanométrico. Por lo que, para obtener un β-TCP puro. Algunos autores sugieren mantener el pH, entre 6 y 7, evitando la formación de otras fases, entre ellas la HAP. La relación Ca/P precisa en 1.5, un cambio ligero del 1% podría generar fases secundaria, una variación mayor ha mostrado la formación de la HAP; y una, menor, al $Ca_2P_2O_7$ (Ebrahimia et al., 2017). El añejamiento, se ha relacionado, con el tiempo necesario para la formación del β-TCP; algunos autores mencionaron que, a un tiempo mayor de 24 h, la relación de Ca/P aumentó, relacionado a la producción de la HAP. El tiempo y la temperatura de cristalización, tienen una influencia directa en el tamaño de partícula (Eliazy Metoki, 2017).

Difracción de rayos X de polvos

La caracterización del cerámico por DRX confirmó la formación de la HAP como una fase pura, similar a la de la HAP-B.

Hidroxiapatita, HAP

El análisis de la HAP, por DRX determinó una fase, sin adicionales, identificada como hidroxiapatita pura, al igual que la HAP-B, Figura 2.

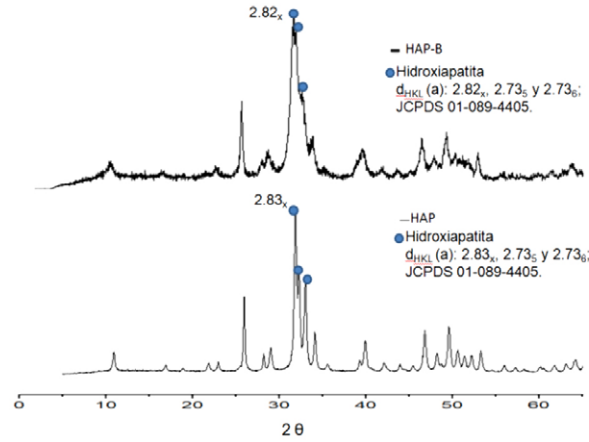


Figura 2. Difractograma de RX de la HAP sintética y, la HAP-B de origen bovino.

β-fosfato tricálcico, β-TCP

En el difractograma de DRX para el β-TCP, se observó la formación de la fase bifásica, constituida, por el β-TCP en proporción mayor y, la segunda por, a la HAP, Figura 3.

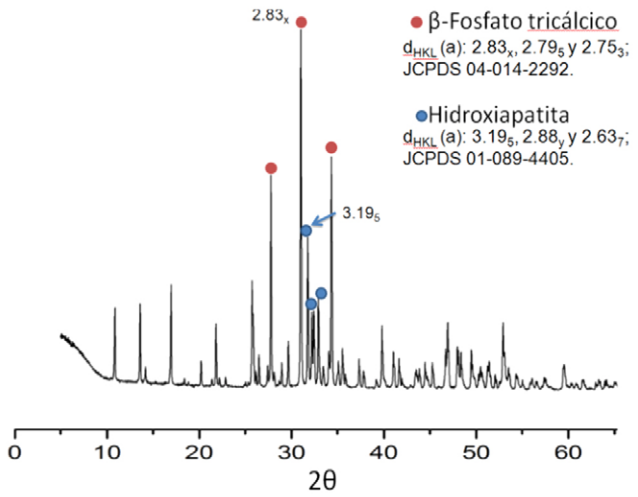


Figura 3. Patrón de DRX del β-TCP sintético.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Hidroxiapatita, HAP

El análisis del espectro, de IR-FT para la HAP y la HAP-B, mostró las señales en 730 y 1000 cm^{-1}, relacionadas a los

modos de tensión asimétricos del enlace P-O; mientras que, en 580 cm^{-1} se identificó la vibración de flexión del enlace O-P-O. En la HAP-B se apreciaron bandas similares, que en la HAP, a excepción de la, de 3570 cm^{-1}, correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace O-H estructural y las, adicionales en 1400 y 800 cm^{-1} se atribuyeron a la señal de estiramiento del C-O, lo que sugirió la presencia de carbonatos, debida a la exposición atmosférica, una vez purificada (Ebrahimia et al., 2017), Figura 4.

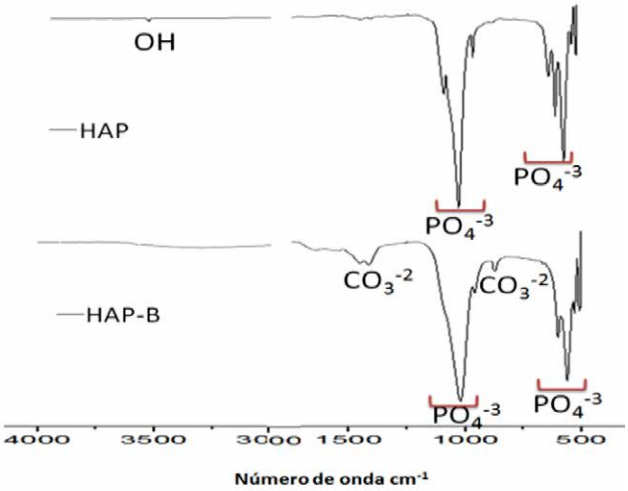


Figura 4. Espectro de IR-TF de la HAP sintética y, la HAP-B, de origen bovino.

β-fosfato tricálcico, β-TCP

El espectro de IR-FT, del β-TCP, mostró para las bandas en 580-680 y 1000 cm^{-1}, correspondieron a los modos de vibración de estiramiento simétricos, asociados a los PO_4^{-3}, característicos del β-TCP, a diferencia de los asimétricos de la HAP; lo cual se ha explicado, por el cambio de vibración, debida a la mezcla de fosfatos, del β-TCP y de la HAP (Ca/P entre 1.5 y 1.67, respectivamente). Las bandas en 800 y 1100 cm^{-1}, se correlacionó a la vibración de estiramiento del enlace P-O. La señal en 3500 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace O-H, de la HAP, no se apreció; algunos autores, lo han atribuido a que, el β-TCP está en una proporción mayor, en la fase bifásica (Owen et al., 2017; Ebrahimia et al., 2017), Figura 5.

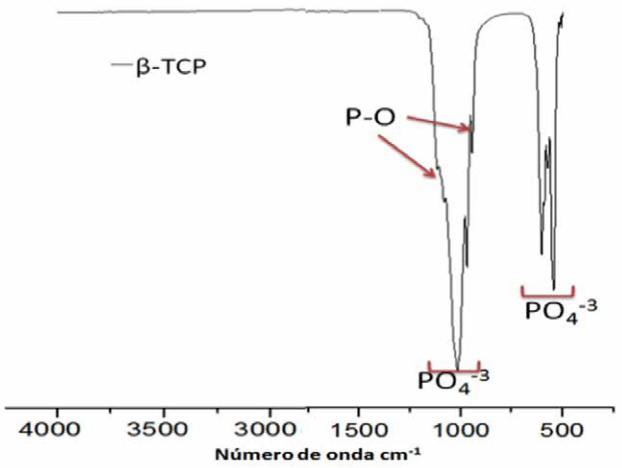


Figura 5. IR-TF del β-TCP sintético.

Tamaño de partícula

Hidroxiapatita, HAP

El tamaño de partícula de la HAP dio un valor de 31.86 nm y, para la HAP-B, de 35.54 nm, (Kim et al, 2016).

β-fosfato tricálcico, β-TCP

El tamaño de partícula para el β-TCP fue de 51.33 nm y, para la HAP de 61.59 nm.

Conclusiones

En este estudio, se obtuvo una HAP con una pureza mayor al 99% y, un tamaño de partícula de 31.86 nm; con características similares a las, de la HAP-B, de 35.54 nm. Para su integración con polímero, en la conformación de biomateriales compuestos, por impresión 3D para ser usado en la regeneración ósea. La HAP pura se sintetizó, a través del estudio de las condiciones de síntesis; estableciendo una metodología reproducible. Así como, su confirmación, con su análisis por IR-TF; con la señal en 3500 cm^{-1} del O-H estructural, en coincidencia con la de otros autores (Dorozhkin, 2016; Ebrahimia et al., 2017).

La síntesis del β-TCP, por el método de co-precipitación, proporcionó una mezcla con HAP en una cantidad mínima; con tamaño de partícula promedio de 51.33 nm, conforme a los resultados en IR-TF y DRX. La eliminación de la HAP se realizará por medio del control del pH, entre 6 y 7; una relación Ca/P de 1.5; probando tiempos de añejamiento menor a las 24 h; y control de la temperatura de cristalización.

Agradecimientos

Al financiamiento del proyecto PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM. Las autoras agradecen las facilidades del Laboratorio del Dr. David Díaz de la Facultad de Química, UNAM; a la M en C. Cecilia Salcedo (USAI, Facultad de Química, UNAM). Al Dr. Epifanio Cruz Zaragoza, por proporcionar la muestra de HAP-B (IIN, UNAM),.

Bibliografía

Dorozhkin S. (2016). Multiphasic calcium orthophosphate ($CaPO_4$) bioceramics and their biomedical applications. *Ceramics International*. 6: 6529-6554.

Ebrahimia M., Botelho M., Dorozhkin S. (2017). Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. *Materials Science and Engineering*. 71: 1293-1312.

Eliaz N., Metoki N. (2017). Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Techonologies and Biomedical Applications. *Materials*. 10: 334.

Ghosh R., Sarkar R. (2016). Synthesis and characterization of sintered beta-tricalcium phosphate: A comparative study on the effect of preparation route. *Materials Science and Engineering*. 67: 345-352.

Hruschka V., Tangl S., Ryabenkova Y., Heimel P., Barnewitz D., Möbus G., Keibl C., Ferguson J., Quadros P., Miller C., Goodchild R., Austin W., Redl H., Nau T. (2017). Comparison of nanoparticular hydroxyapatite pastes of different particle content and size in a novel scapula defect model. *Scientific Reports*. 7: 43425.

Jinlong N., Zhenxi Z., Dazong J. (2001). Investigation of Phase Evolution During the Thermochemical Synthesis of Tricalcium Phosphate. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 9: 235-245.

Juárez D., Salas S., García T., Chávez M. (2017). Síntesis de nano-hidroxiapatita por los métodos sol-gel y co-precipitación. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química. ISSN: 2448-6663.

Kim H., Lee H., Knowles J. (2016), Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapaite/poly(lactic acid) for bone regeneration. *Journal of Biomaterials*. A: 643-649.

Lee D., Pai Y., Chang S., Kim DH. (2016). Microstructure, physical properties, and bone regeneration effect of the nano-sized β-tricalcium phosphate granules. *Materials Science and Engineering*. 58: 971-976.

Londoño S., Ramirez C., Real A., Rubio E., Rodriguez M. (2016). Study of bovine hydroxyapatite obtained by calcination at low heating rates and cooled in furnace air. *Journal of Materials Science*. 51: 4431-4441

Luo J., Chen J., Wenzhao L., Zhiliang H., Chen C. (2015). Temperature Effect on Hydroxyapatite Preparation by Co-precipitation Method under Carbamide Influence. *EDP Sciences*. 26: 1004-1007

Narayanan G., Vernekar V., Kuyinua E., Laurencin C. (2016). Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopedic regenerative engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 107: 247–276.

Owen R., Dard M., Larjava H. (2017). Hydoxyapatite/beta-tricalcium phosphate biphasic ceramics as regenerative material for the repair of complex bone defects. *Journal of medical Materials*. doi: 10.1002/jbm.b.34049.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Estudio de las condiciones de síntesis de geopolímeros con escoria de cobre, por activación con hidróxido de sodio

Hernández Guillén Gisel*, García Mejía Tania Ariadna, Vázquez Soto Yang Alfonso, González Quiñonez Ana Patricia, Chávez García María de Lourdes

Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de química inorgánica y nuclear. Av. Universidad Nº 3000, Coyoacán, Cuidad de México. C.P 04510. México.

*Autor para correspondencia: intragisel636@hotmail.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
4/agosto/2018

Palabras clave:
Activación alcalina, geopolímeros, escoria de cobre

Keywords:
Alkaline activation, geopolymers, copper slag

RESUMEN

El objetivo de este estudio es evaluar la susceptibilidad de la escoria de cobre (EC) a ser activada, con NaOH 12 M en la obtención de geopolímeros, GPs-EC; para su uso en la producción de materiales de construcción. Por medio del cálculo del *índice de basicidad, la*s relaciones Si:Al y H_2O:Na_2O y, el módulo Na:Al. Para las condiciones de síntesis, se variaron la temperatura y el tiempo para la reacción; así como, las condiciones de precurado y de curado en un ambiente húmedo. La caracterización se siguió con FRX, DRX, FTIR y Microscopía Óptica. La consolidación de GPs-EC se obtuvo con un tiempo de reacción a 22°C, por 20 min y vibración de 10 min; precurado de 24 h y curado a 70°C por 24 h, en un ambiente húmedo. Los GPs-EC desarrollaron una resistencia a la compresión de 11 MPa similar a la de los paneles de construcción.

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate the susceptibility of copper slag to be activated with sodium hydroxide at concentration of 12 M to obtain geopolymers, GPs-EC; for its use as construction materials. Through the calculation of its basicity index, the Si:Al and H_2O:Na_2O ratios and Na:Al module. In the conditions of synthesis were varied the temperature and time of the alkaline reaction. The precuring and curing conditions were developed in a humid environment. Finally, the compression resistance was evaluated. The characterization was followed with XFR, XRD, FRX FTIR, and Optical Microscopy. The consolidation of GPs-EC was obtained with a reaction time at 22°C, for 20 min and, vibration of 10 min; time of precuring at 24 h, in close molds and, the curing conditions at 70°C for 24h, in a humid environment. The GPs-EC developed a compressive resistance of 11 MPa, similar to panels of construction.

Introducción

La industria del cemento Portland ordinario (CPO) es una fuente de contaminación a nivel mundial, debido a los efectos negativos asociados a su consumo energético y a sus efectos ambientales (Torres-Carrasco y Puertas, 2017). La producción de una tonelada de CPO libera alrededor una tonelada de CO_2, la cual contribuye con un aproximado del 5 %–8 % en peso de CO_2 antropogénico total; por lo que, se ha incentivado el desarrollo de materiales con un efecto ambiental bajo, dentro de los cuales están los geopolímeros (GPs) (Neupane, 2016).

Joseph Davidovits acuñó el término ***geopolímero*** en 1979 para designar a polímeros inorgánicos sintéticos, con base en aluminosilicatos que proceden de la reacción química conocida como geopolimerización (Davidovits, 1994); en la cual, se emplea un activador alcalino que promueve una o varias reacciones a temperatura ambiente, sobre un sólido de origen inorgánico natural, como son los caolines y las puzolanas; o, artificial, como son las escorias y las cenizas volantes. Los cementos alcalinos se consolidan, con resistencias similares a las de los cementos y concretos, a temperaturas no mayores a los 90 ℃ (Chen *et al.*, 2016; Neupane, 2016).

Las variables para la consolidación de los GPs, se describen a continuación: a) la concentración del álcali, por su función en la disolución de los elementos que formarán la red geopolimérica. b) La relación H_2O:Na_2O que proporcionará el control sobre la trabajabilidad de la pasta (Duxson *et al*, 2007). c) La relación Si:Al de 2:1, en función de los precursores; esta relación proporciona la estructura, del tipo polisialato-siloxo, funcional para la formación de cementos de rendimiento alto, con resistencias a la compresión, aproximadas de 30 MPa, similares a las del CPO(Davidovits, 1994). De forma similar, la relación Si:Al de 3:1 se ha mencionado que proporciona resultados con resistencias de 38 MPa; (Davidovits, 1994; Bernal *et al.,* 2012). d) La relación Na/Al ayuda en la neutralización de las cargas del GP, debido a la sustitución del Si^{4+}, por el Al^{3+}, en los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 (Davidovits, 1994). e) las condiciones de reacción: la temperatura y el tiempo. Y finalmente, f) las condiciones de curado que para el trabajo presente se consideraron: la temperatura, el tiempo y la humedad.

El índice de basicidad de una escoria proporciona la relación de los constituyentes básicos y ácidos, presentes en ella; indica su predisposición a la activación alcalina y, se calcula con base en su composición química, según la relación $(CaO+MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3)$. Cuando la relación proporciona un valor mayor a 1, la escoria se clasifica como básica, proclive a la activación; y, con un valor menor o igual a 1, se considera ácida, menos propensa a la activación (Al-Jabri *et al.*, 2009; Nazer *et al.,* 2016).

Los cementos alcalinos iniciaron su producción, con las escorias de acero a partir de 1960, obteniendo resistencias a la compresión a 28 días, de 50 y hasta 120 MPa; en comparación, con las del CPO, de 30 a 50 MPa. Al mismo tiempo, los GPs proporcionan ventajas, con respecto al CPO, por el empleo de subproductos industriales; la síntesis se realiza a temperatura ambiente, con un gasto energético menor; y, presentan resistencia mayor, a los ataques químicos de ácido nítrico y acético (Torres-Carrasco y Puertas, 2017).

Otras escorias, dentro de las que se citan las de cobre, se han investigado en la ciencia de los materiales, con relación al concreto auto compacto y los cementos especiales, como son los alcalinos, con dos décadas de desarrollo (Oluwasola *et al.*, 2014; Fadaee *et al.*, 2015). La EC se ha empleado en la sustitución parcial del CPO, como agregado fino, en un porcentaje de 5% hasta 50% en peso; en este último caso se obtuvo una resistencia a la compresión promedio de 43.7 MPa, a 28 días en comparación con la de CPO (Nazer *et al.,* 2016; Ganesh *et al.*, 2017*)*.

Los estudios de la EC, en el efecto sobre el remplazo parcial o total del CPO y, la durabilidad del concreto no son suficientes o no están disponibles. Por ello, el interés de este estudio es evaluar la susceptibilidad de la escoria de cobre a ser activada con NaOH para su uso en la producción de materiales cementantes, con valores iguales o mayores a los del CPO a los 7 y 14 días (Standard, A.S.T.M, 2002). Para lo cual, se propone el desarrollo de las pruebas preliminares y, con base en éstas, las definitivas para obtener los factores que afectan la síntesis de los GPs-EC en sus propiedades de resistencia a la compresión. Para el desarrollo del estudio de las condiciones de la activación de la EC, con NaOH, se obtuvieron las relaciones Si:Al, Na:Al y H_2O:Na_2O, la velocidad y el tiempo de reacción; así como, las condiciones de precurado y curado: la temperatura y el tiempo, en un ambiente húmedo. Algunas de los condiciones se establecieron, con base en un estudio previo realizado por este grupo de trabajo (Cortés Salmerón, 2016) y en la literatura consultada (Davidovits, 1994; Duxson *et al*, 2007; Al-Jabri *et al.*, 2009; Nazer *et al.,* 2016; Ganesh *et al.*, 2017). La caracterización de los precursores y los productos se analizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR) y microscopía óptica (MO).

Metodología

Reactivos

Escoria de cobre

Hidróxido de sodio: NaOH 98.4% pureza, J.T.Baker.

Agua destilada

Aluminato de sodio: $NaAlO_2$ 65%, NaOH 15-20%, J.T.Baker.

Técnicas de caracterización

Espectrometría de fluorescencia de rayos X

El análisis químico elemental se obtuvo en un espectrómetro X Siemens SRS 3000 con cátodo de Cu y ventana de Au.

Difracción de rayos X de polvo

La caracterización de las fases de los precursores y los productos se realizó, en un difractómetro Bruker D8 con filtro de Ni, y radiación Cu Ka1 a λ= 1.5406 Å, con un tamaño de paso de 0.02° y tiempo de paso 0.06s, en el intervalo de 10-80° de 2Θ.

Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier. Los grupos funcionales de los precursores y los productos se analizan en un espectrofotómetro de infrarrojo Spectrum 400 Perkin Elmer, en el infrarrojo medio (4000 a 400 cm-1), con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR) en modo transmisión.

Microscopía óptica (MO)

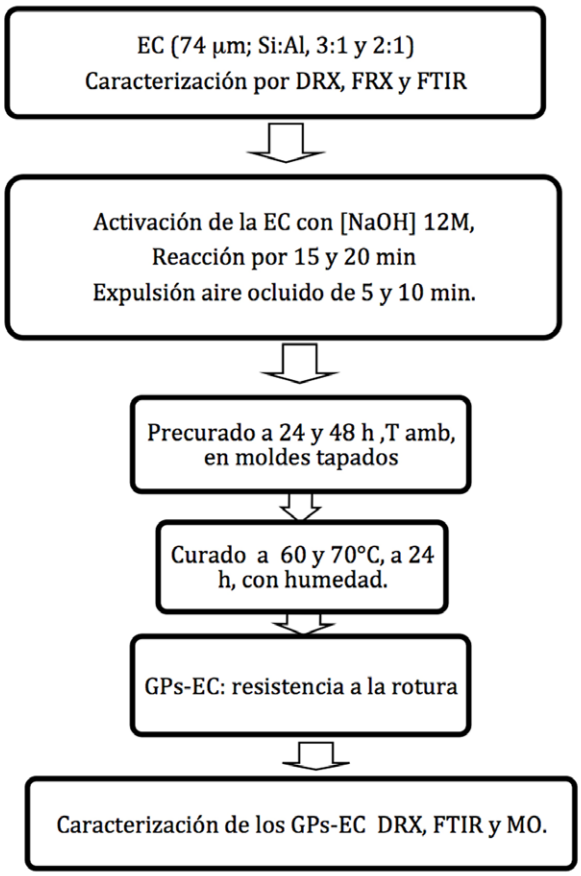
La inspección superficial de los GPs-EC se realizó en un microscopio óptico estereográfico marca Carl Zeiss.

Desarrollo experimental de la síntesis de GPs-EC

Síntesis de los GPs-EC

Pruebas preliminares

La síntesis de los GPs-EC partió de la EC con un tamaño de partícula de 74 mm y con la relación Si:Al de 3:1 y 2:1. La concentración del hidróxido de sodio de 12 M. La reacción se llevó a cabo de acuerdo, con el Esquema 1.



Esquema 1. Procedimiento de la síntesis de los GPs-EC (pruebas preliminares).

La molienda mecánica se realizó en un mortero de ágata a 22 °C, con periodos de tiempo de a 10 y 20 min, hasta tener una pasta homogénea y manejable, la cual se trasladó a moldes para su vibración en vortex a 5 y 10 min, para liberarlos del aire ocluido. El tiempo de precurado se probó a 24 y 48 h a 22°C, con moldes cerrados. Las condiciones de curado fueron a 60 y 70°C; a 24 h en un ambiente húmedo. A los 7, 14 y 28 días, se finalizó con las pruebas de resistencia a la rotura. En este estudio se diseñaron los moldes de silicón para las probetas cilíndricas con una longitud igual al doble de su diámetro (Standard, A.S.T.M, 2006).

Pruebas finales

Los GPs-EC se consolidaron de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares. El ensayo de resistencia a la compresión se realizó a los 7 y 14 días.

Resultados y discusión

Escoria de Cobre

Fluorescencia de rayos X

El análisis químico elemental de la EC se obtuvo mediante fluorescencia de rayos X. Los componentes principales determinados fueron el Fe, Si y Ca, en su forma de óxido (Tabla 1).

Tabla 1. Fluorescencia de rayos X.

Óx.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO
% p	33.12	0.22	4.67	45.46	0.39	0.42

Óx.	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	P.P.C*	Total
% p	11.68	2.64	0.77	0.10	0.53	99.47

Óx. - Óxidos
% p. - % peso
*P.P.C- Pérdidas por calcinación

Índice de basicidad

El índice de basicidad (Ib) para la EC, con base en su análisis de FRX, proporcionó un valor de 0.32; la cual es clasificada como ácida (Al-Jabri *et al.*, 2009; Nazer *et al.,* 2016).

$$Ib = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

$$Ib = \frac{11.68 + 0.42}{33.12 + 4.67} = 0.32$$

Cálculo de las relaciones Si:Al, Na:Al y H_2O:Na_2O obtenidos a partir de FRX

Tabla 2. Relaciones de los elementos de la EC.

Relación	Valor
Si:Al	6
Na:Al	0.96
H_2O: Na_2O	0.06

La relación Si/Al de la EC calculada, a partir de los datos de FRX, proporcionó un valor de 6, por lo que se ajustó para trabajar, con las relaciones molares deseadas de Si:Al, 2:1 y 3:1, por medio de la adición de $NaAlO_2$ (Tabla 3).

Tabla 3. Relaciones para la síntesis de los GPs-EC.

Relación	Valor
Si:Al	3:1 y 2:1
Na:Al	1
H_2O: Na_2O	0.35

Difracción de rayos X en polvo

En la caracterización de la EC, por DRX, se identificó, como fases en proporción mayor, a la hedenbergita, fayalita y magnetita; como, menores a la cristobalita, alúmina, enargita y silicio (Tabla 4); y una fase amorfa, la cual se muestra, por la desviación de la línea base, el ruido de fondo y, el halo amplio que cubre el difractograma (Figura 1).

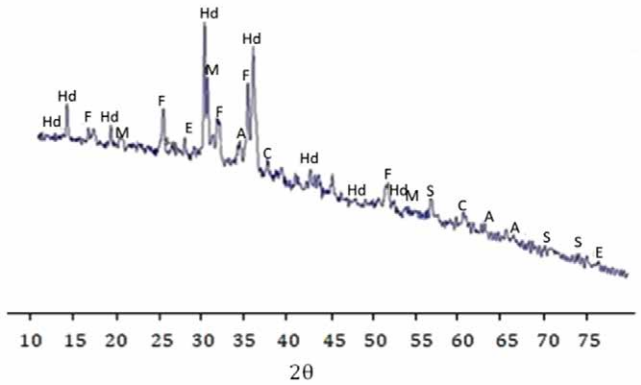


Figura 1. Difracción de rayos X de la EC.

Tabla 4. Fases presentes en la EC.

Fase	Fórmula
Alúmina (A)	Al_2O_3
Cristobalita (C)	SiO_2
Enargita (E)	Cu_3AsS_4
Fayalita (F)	Fe_2SiO_4
Hedenbergita (Hd)	$CaFeSi_2O_6$
Magnetita (M)	Fe_3O_4
Silicio (S)	Si

FTIR

La EC por FTIR (Figura 3; Tabla 5), registró actividad en el intervalo de 625 a 1048 cm^{-1}. En donde las señales

en 1048 cm^{-1}, 948 cm^{-1} y 876 cm^{-1}, se atribuyeron a los enlaces Si-O, asociadas a las fases silicatadas, como son la cristobalita (SiO_2), la hedenbergita ($CaFeSi_2O_6$) y a la fayalita (Fe_2SiO_4); la banda en 804 cm^{-1} correspondiente al enlace Al-O, relacionada al Al_2O_3 presente (Al-Jabri *et al.*, 2009; Nazer *et al.,* 2016). La identificación corroboró las fases identificadas, por DRX (Figura 1).

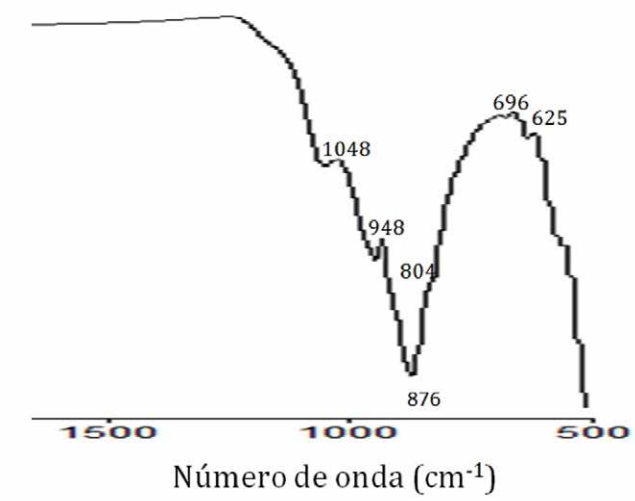


Figura 2. Espectro FTIR de la EC.

Tabla 5. Bandas FTIR de la EC (Nazer *et al.,* 2016).

cm^{-1}	Enlace
1048	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O.
948	Extensión asimétrica de Si-O del modo u_3 en SiO_4.
876	Extensión asimétrica de Si-O del modo u_3 en SiO_4.
804	Enlaces Al-O.
696	Vibraciones de flexión Si-O-Si, siendo característico de las cadenas de silicatos (SiO_3).
625	Enlaces Al-O.

Geopolímeros- Escoria de cobre (GPs-EC)

Pruebas preliminares: Parte A

Los resultados de la reacción de la EC, con [NaOH] 12 M, a 22°C, junto con sus pruebas de resistencia de rotura se muestran en la Tabla 5. En este trabajo la resistencia a la rotura de los GPs-EC, se realizó de forma manual a los 7, 14 y 28 días de curado. Para lo cual, se consideró una resistencia a la rotura baja, cuando se rompe fácilmente; una media, cuando la rotura se obtiene, con la aplicación de una fuerza mayor y, alta cuando no fue posible romperla.

Para una relación Si:Al de 3:1, la variación de los factores fueron: un tiempo de reacción de 10 a 20 min; de vibración en vortex a 5 y 10 min; las condiciones de precurado a 24 y 48 h; y, las de curado a temperatura de 60 y 70°C, a 24 h, en un ambiente húmedo (Tabla 6).

Las condiciones para la relación Si:Al de 2:1 se realizaron con base, en los resultados obtenidos de la relación 3:1; para lo cual, se mantuvieron constantes el tiempo de reacción a 20 min, y vibración a 10 min, la temperatura de curado se llevó a 70°C, por 24 h; este ajuste se debió a los efectos del cambio del equipo (Tabla 6).

Tabla 6. Resultados preliminares.

N.M.	Si/Al	T.R.	T.A.	T.P.	T.C.	R.R.
EC1-01.0	3:1	20	10	48	60	M
EC1-01.1	3:1	20	10	24	60	A
EC1-01.2	3:1	15	5	48	60	B
EC1-01.3	3:1	15	5	24	60	B
EC1-02.0	3:1	10	10	24	60	M
EC1-03.1	3:1	10	10	48	60	M
EC1-02.1	3:1	20	10	48	60	A
EC1-03.0	3:1	20	10	24	60	A
EC1-04.0	2:1	20	10	24	60	M
EC1-05.0	2:1	20	10	48	60	A
EC1-04.1	2:1	20	10	24	70	M
EC1-05.1	2:1	20	10	48	70	A
EC1-06.0	2:1	20	10	24	70	A
EC1-06.1	2:1	20	10	48	70	M

N.M- Número de muestra.
Si/Al- Relación de Si/Al.
T.R- Tiempo de reacción (min.)
T.A- Tiempo de agitación en vortex (min.)
T.P- Tiempo de precurado (h.)
T.C- Temperatura de curado (°C)
R.R- Resistencia a la rotura.
B: Baja, M: Media, A: Alta

Pruebas preliminares: Parte B

Los resultados obtenidos en las pruebas preliminares de la síntesis de GPs-EC, tuvieron un efecto, en la disminución de las variables del sistema, de acuerdo con las pruebas de rotura (Tabla 5). Por lo cual, se decidió realizar una serie de pruebas denominadas B, antes de realizar las pruebas finales. Para las cuales, sus condiciones de síntesis fueron: el tiempo de reacción a 22°C, por 20 min y, con una vibración de 10 min para expulsar el aire ocluido; y, las condiciones de curado a 70°C por 24 h, con la variación del tiempo de precurado a 24 y 48 h (Tabla 7).

Tabla 7. Resultados preliminares B.

N.M.	Si/Al	T.P (h.)	R.R.
EC1-01.2	3:1	48	A
EC1-01.2.1	3:1	24	B
EC1-03.0.1	3:1	24	A
EC1-03.1	3:1	48	A
EC1-04.0.1	2:1	24	A
EC1-04.1.1	2:1	24	A
EC1-05.0.1	2:1	48	A
EC1-05.0.2	2:1	48	M

N.M- Número de muestra.
Si/Al- Relación de Si/Al.
T.P- Tiempo de precurado (h.)
R.R- Resistencia a la rotura.
B: Baja, M: Media, A: Alta

Los GPs-EC se sintetizaron, con base en los resultados, de las pruebas preliminares B (Figura 3). De tal forma que, se fijaron la temperatura de reacción a 22°C; con vibración durante 20 min, y 10 min; condiciones de curado a 70°C, por 24 h, en un ambiente húmedo (Tabla 8). Finalmente, los GPs-EC consolidados fueron ensayados para evaluar su resistencia a la compresión (Figuras 8 y 9).

Figura 3. Probeta de los GPs-EC para ser sometida a los ensayos de compresión.

Tabla 8. Resultados finales de los GPs-EC.

Muestra	Relación Si/Al	Resistencia a la rotura
EC1-07.0	3:1	Alta
EC1-07.0.1	3:1	Media
EC1-07.1.0	3:1	Alta
EC1-07.1.1	3:1	Alta
EC2-2.0	2:1	Alta
EC2-3.1	2:1	Alta
EC2-3.1.1	2:1	Alta
EC2-3.1.2	2:1	Alta

B: Baja, M: Media, A: Alta

Microscopía óptica

Los GPs-EC, con relaciones Si:Al, 2:1 y 3:1, por MO presentaron una superficie homogénea, con defectos propios del molde (Figura 4).

Figura 4. Micrografía óptica de la muestra de GPs-EC, Si:Al, 2:1 y 3:1 .

Difracción de rayos X

Los GPs-EC fueron analizados por DRX, a los 7 y 14 días de curado. Los resultados muestran la persistencia de las fases hedenbergita, fayalita y cristobalita, con disminución de su intensidad; mientras que las fases alúmina, enargita y magnetita desaparecieron y, la fase amorfa disminuyó, indicada por la disminución de la línea base del difractograma, quedando un halo ligero. Los difractogramas para las relaciones Si:Al (3:1 y 2:1) no mostraron cambios significativos entre ellos. Los resultados para los 14 días de curado se presentan en la Figura 5 y la Tabla 9.

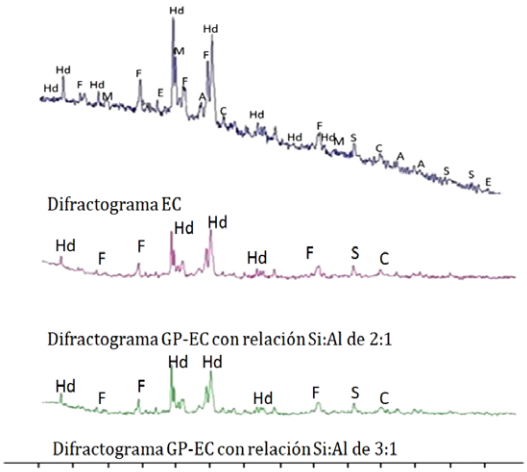


Figura 5. Difracción de rayos X de los GPs- EC, a 14 días de curado.

Tabla 9. Fases presentes en los GPs-EC para relaciones Si:Al, 2:1 y 3:1.

Fase	Fórmula
Hedenbergita (Hd)	$CaFeSi_2O_6$
Fayalita (F)	Fe_2SiO_4
Silicio (S)	Si
Cristobalita (C)	SiO_2

FTIR

Los GPs-EC fueron analizados por FTIR, a los 7 y 14 días de curado. El espectro mostró señales similares a las de la EC con desplazamientos ligeros. Y, señales nuevas situadas, en el 1438 cm^{-1}, 1413 cm^{-1}, 863 cm^{-1} y 823 cm^{-1}, relacionados a los enlaces O-C-O; y, la banda en 943 cm^{-1}, se asoció al enlace Si-O. Los espectros de GPs-EC no mostraron cambios significativos en cuanto a la relación Si:Al (3:1 y 2:1). Los resultados para la relación 2:1 se presentan en la Figura 6 y Tabla 10, a los 14 días.

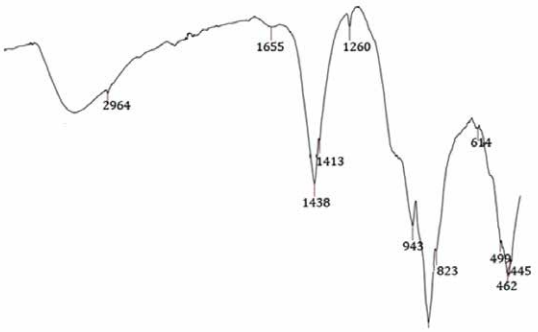


Figura 6. Espectro FTIR de los GPs- EC, Si:Al, 2:1.

Tabla 10. Bandas FTIR de los GPs-EC (Allahverdi *et al.,* 2010; Horgnies *et al.,* 2013; Nazer *et al.,* 2016).

cm^{-1}	Enlace
2964	-OH del agua
1655	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O
1438	Vibraciones de deformación de los enlaces O-C-O debido a productos de carbonatación
1413	Vibración de flexión del grupo OH^-
1260	Extensión simétrica y asimétrica de Si-O
943	Extensión asimétrica de Si-O del modo u_3 en SiO_4
863	Vibraciones de flexión fuera del plano $\upsilon 2[CO_3]^{2-}$
823	Vibraciones de flexión fuera del plano $\upsilon 2[CO_3]^{2-}$
614	Enlaces Al-O
499	División degenerada de υ_4 vibraciones de flexión asimétricas de Si-O
462	División degenerada de υ_4 vibraciones de flexión asimétricas de Si-O
445	Vibraciones de flexión de Si-O/Al-O

Resistencia a la compresión

Los GPs-EC obtenidos, de las pruebas definitivas, a los 14 días de curado, fueron ensayados por compresión (Figura 7). Las gráficas de los GPs-EC mostraron un incremento en la deformación de los GPs-EC al aumentar el esfuerzo aplicado, hasta a la rotura de las probetas a 11 MPa (Figuras 8 y 9).

Figura 7. Muestra representativa de una probeta GPs- EC después del ensayo de compresión.

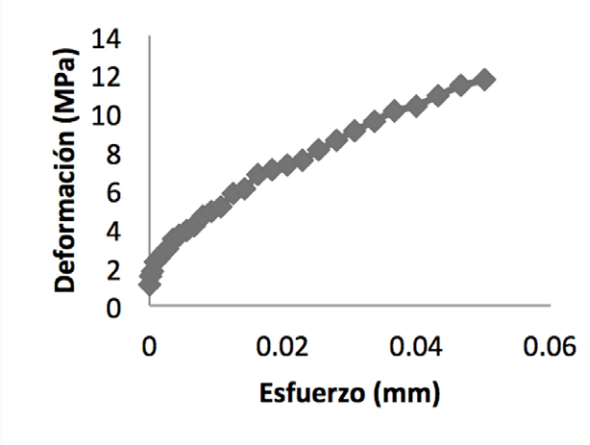


Figura 8. Gráfica del ensayo de la compresión, para el GPs-EC (Si:Al 3:1), a los 14 días de curado.

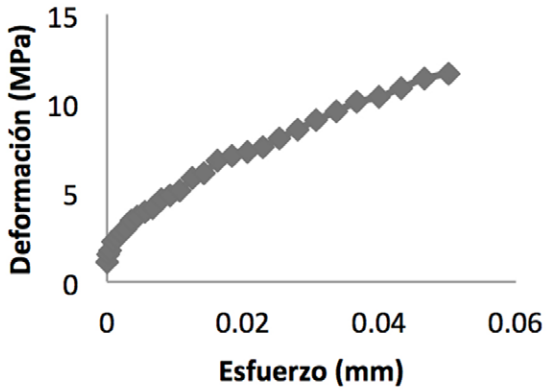


Figura 9. Gráfica de la deformación, con respecto al esfuerzo para el GPs-EC (Si:Al 2:1), a los 14 días de curado.

La caracterización de la EC, por FRX y DRX, permitió la predicción de su comportamiento, para ser susceptible a su activación. El índice de basicidad de la EC de 0.32, la clasificó, como ácida, de reactividad y susceptibilidad bajas a la activación (Al-Jabri *et al.*, 2009). La EC constituida, por las fases cristalinas con hedenbergita, fayalita y magnetita en proporción mayor; en menor de cristobalita, alúmina, enargita; con una fase amorfa adicional, la cual se considera termodinámicamente inestable, reactiva y, susceptible para la activación alcalina (Nazer *et al.,* 2016).

La síntesis de los GPs-EC, en las pruebas preliminares y finales, en la preparación de las pastas, presentaron trabajabilidad, debido a su fluidez y sin apelmazamientos; lo que ayudó a la consolidación de los GPs-EC, después de los procesos de precurado y curado, para lo cual, su inspección visual no mostró agrietamiento. El análisis de los GPs-EC a 14 días, por DRX expuso la persistencia de las fases relacionadas a la hedenbergita, la fayalita, la cristobalita y el silicio, con una disminución ligera en su intensidad, lo que indicó una reacción parcial de las mismas; la fases de la alúmina, enargita y magnetita, no persistieron lo que sugirió su reacción casi completa, de acuerdo con varias publicaciones (Duxson *et al.*, 2007; Al-Jabri *et al.,* 2009; Chen *et al.*, 2016; Nazer *et al.,* 2016). Así como, la disminución de la línea base, en el difractograma debida a la fase amorfa, quedando sólo un halo ligero, lo que indicó su reacción casi por completo, como lo indican algunos autores (Fadaee *et al.,* 2015; Nazer *et al.,* 2016).

El análisis del GPs-EC, por FTIR, mostró señales nuevas, con relación a la EC, situadas en el intervalo de 3274 a 445 cm^{-1}: en 1438 cm^{-1}, 1413 cm^{-1}, 863 cm^{-1} y 823 cm^{-1}, relacionados a los enlaces O-C-O, indicativos de la presencia de los carbonatos en el GP. La banda en 943 cm^{-1}, correspondió al enlace Si-O del SiO_4, lo cual hace suponer la formación de productos de hidratación, del tipo C-S-H, una de las fases presentes en el CPO; la responsable de proporcionarle propiedades de resistencia alta (Allahverdi *et al.,* 2010; Horgnies *et al.,* 2013).

La resistencia a la compresión de los GPs-EC (Si:Al 2:1 y 3:1) se evaluó a los 7, 14 y 21 días; con resultados similares. Las figuras 8 y 9 de esfuerzo vs. deformación, se muestran a los 14 días de curado. El valor de la resistencia a la compresión promedio fue de 11.68 MPa; con un desempeño menor en comparación con los 20 MPa, relacionado a la resistencia mínima para el CPO (Standard, A.S.T.M, 2004). Este valor sugirió la necesidad de mejorar los tiempos de reacción de la EC con el hidróxido de sodio, para evitar la carbonatación, al exponer las muestras al ambiente. La resistencia que presentan los GPs-EC es similar a los materiales usado como páneles de construcción (Luna *et al.,* 2015).

Conclusiones

Se consolidaron GPs-EC, con resistencia a la compresión de 11 MPa, para lo cual se obtuvieron las condiciones para la reacción alcalina de la EC (Si:Al de 3:1 y 2:1) con NaOH a 12 M. Las cuales fueron a una temperatura de reacción de 22°C, durante 20 min; con vibración en vórtex durante 10 min; con unas condiciones de precurado a 22°C y 24 h; y de curado a 70°C y 24 h, en un ambiente húmedo.

Los GPs-EC presentaron una resistencia a la compresión de 11.6 MPa, similar a la, que presentan los páneles de construcción. Para mejorar la geopolimerización de la EC se eliminará la carbonatación al exponerse al ambiente, a través mejorar los tiempos de reacción, lo que favorecerá, al mismo tiempo, la resistencia a la compresión.

Agradecimientos

Al financiamiento del proyecto PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM. Las autoras agradecen las facilidades del Laboratorio del Dr. David Díaz de la Facultad de Química, UNAM; a la M en C. Cecilia Salcedo (USAI, Facultad de Química, UNAM).

Referencias

Al-Jabri K. S., Hisada M., Al-Oraimi S. K., and Al-Saidy A. H. (2009). Copper slag as sand replacement for high performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, *31*: 483-488.

Allahverdi B. Shaverdi, and E. Najafi Kani. (2010) Influence of sodium oxide on propierties of fresh and hardened paste of alkali-activated blast-furnace slag, *Int. J. Civ. Eng.*, 4: 304-314.

Bernal S. A., Rodríguez E. D., de Gutiérrez R. M., Provis J. L., and Delvasto S. (2012). Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash. *Waste and Biomass Valorization*, *3*: 99-108.

Chen L., Wang Z., Wang Y., and Feng J. (2016). Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials*, *9*: 767.

Cortés O. F (2016). *Síntesis de geopolímeros por activación alcalina de escoria de acero*. Tesis para optar por el grado de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

Davidovits J. (1994). Properties of geopolymer cements. In *First international conference on alkaline cements and concretes* Vol. 1: 131-149.

Duxson P. S. W. M., Mallicoat S. W., Lukey G. C., Kriven W. M., and Van Deventer J. S. J. (2007). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *292*: 8-20.

Fadaee M., Mirhosseini R., Tabatabaei R., and Fadaee M. J. (2015). Investigation on using copper slag as part of cementitious materials in self compacting concrete.

Ganesh B., Bhaskara Rao C., and Rajesh K. (2017). Experimental Study on Lime Stone Powder & Copper Slag on Strength Properties in Concrete with Partial replacement Cement and Fine Aggregate. *International Journal of Mechanical Engineering and Computer Applications*, *5*: 025-028.

Luna Y., Cornejo A., Leiva C., Arenas L. V., and Pereira C. F. (2015). Properties of fly ash and metakaolín based geopolymer panels under fire resistance tests. *Materiales de construcción*, 319: 3.

M. Horgnies, J. J. Chen and C. Bouillon. (2013). Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials. *WIT Transactions on Engineering Sciences*, 77: 251-262.

Nazer A., Payá J., Borrachero M. V., and Monzó, J. (2016). Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices. *Journal of environmental management*, *167*: 115-123.

Neupane K. (2016). Fly ash and GGBFS based powder-activated geopolymer binders: A viable sustainable alternative of portland cement in concrete industry. *Mechanics of Materials*, *103*: 110-122.

Oluwasola E. A., Hainin M. R., Aziz M. M. A., Yaacob H., and Warid M. N. M. (2014). Potentials of steel slag and copper mine tailings as construction materials. *Materials Research Innovations*, *18*: S6-250.

Puertas F., García-Díaz I., Palacios M., Martínez-Ramírez S., Barba A., Gazulla M. F., and Goméz M. P. (2007). Empleo de residuos cerámicos como materia prima alternativa para la fabricación de clínker de cemento portland. *Cemento y Hormigón*, *907*: 20-34.

Standard, A. S. T. M. C 150-04 (2004). *Standard Specification for Portland Cement," ASTM Annual Book of Standards*, *4*.

Standard, A. S. T. M. C 39/C 39M (2002). *Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. ASTM International.*

Standard, A. S. T. M. 31/C 31M-06 (2006). *Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Field, ASTM International, West Conshohocken, PA*.,2.

Torres-Carrasco M., and Puertas F. (2017). Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement: alkali activated cements or geopolymers. *revista Ingeniería de Construcción*, 32: 05-12.

Síntesis de un cemento por el método de activación alcalina de un aluminosilicato

García Mejía Tania Ariadna*, Chávez García María de Lourdes, Carreto Cortés José Martín Enrique

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Depto. Química Inorgánica y Nuclear. Circuito Escolar s/n, Ciudad Universitaria. Del. Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: mctaniagm@comunidad.unam.mx

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
30/julio/2018

Palabras clave
Activación alcalina, cementos álcali activados, geopolímeros

Keywords
Alkaline activation, activated alkali cements, geopolymers

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de un cemento por el método de activación alcalina de un aluminosilicato: metacaolinita. El cemento obtenido por activación de metacaolinita con KOH 12M exhibió una resistencia a la compresión entre 19 y 21 MPa, que es una resistencia comparable con el cemento Portland ordinario (20 MPa). Mientras que el obtenido con NaOH presentó resistencia entre 8 y 9 MPa. Difracción de rayos X indicó la formación de una nueva fase amorfa debido al levantamiento de línea base entre 20-35° de 2θ, diferente a la mostrada por la metacaolinita de 15-30°. Por microscopía electrónica barrido, se observó una superficie homogénea y compacta para el cemento producido con KOH. A diferencia de la activación con NaOH que promovió la formación de poros. Los resultados sugieren que este material podría sustituir al cemento Portland ordinario en morteros y concretos.

ABSTRACT

The present paper shows the synthesis of a cement by the alkaline activation method of an aluminosilicate: metacaolinita. The cement obtained by activation of metakaolinite with 12 M KOH exhibited a compressive strength between 19 and 21 MPa, which is a comparable strength with ordinary Portland cement (20 MPa). While the one obtained with NaOH showed resistance between 8 and 9 MPa. X-ray diffraction indicated the formation of a new amorphous phase due to the baseline survey between 20-35 ° of 2θ, different from that shown by 15-30 ° metakaolinite. By scanning electron microscopy, a homogeneous and compact surface was observed for cement produced with KOH. Unlike activation with NaOH that promoted the formation of pores. The results suggest that this material could replace ordinary Portland cement in mortars and concretes.

Introducción

La síntesis de nuevos cementos por el método de activación alcalina de silicoaluminatos ha permitido obtener materiales con propiedades similares o incluso superiores a las mostradas por el cemento Portland ordinario (CPO), con la ventaja de que se obtienen a temperatura.

La industria del cemento contribuye hoy en día con el 5 al 8% de las emisiones totales de dióxido de carbono que se emiten a la atmósfera. Al incrementarse de forma exponencial la demanda global de concreto, se estima que su producción presente el mismo comportamiento y por tanto, el aumento de las emisiones de CO_2 (Uwasu el et al., 2014; Kajaste y Hurme, 2016). Esto, es lo que ha permitido el desarrollo de una nueva generación de materiales, conocidos como cementos álcali activados (CAA) o geopolímeros (GP) (Provis y Van Deventer, 2014). Desde este punto de vista, resulta importante el desarrollo de nuevos materiales que puedan dar soluciones a los problemas ambientales, relacionados con la producción del cemento.

La activación alcalina de precursores con un contenido alto de sílice y alúmina (Si/Al≥1), como son la metacaolinita, las escorias y las cenizas volantes (precursores), ha permitido obtener materiales con propiedades físicas, químicas y mecánicas iguales o superiores a las del CPO (Pacheco-Torgal et al., 2015). Su síntesis representa una alternativa viable con una ventaja económica y ambiental, al disminuir significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono, el consumo de energía eléctrica y la extracción de recursos naturales (roca caliza y arcillas). La activación química de los precursores (amorfos a semicristalinos), a temperatura ambiente, con hidróxidos, (MOH), silicatos ($MSiO_3$) o carbonatos (MCO_3) de metales alcalinos o alcalinotérreos (principalmente M= Na^+, K^+, Ca^{2+}) promueve su disolución, mediante la ruptura de enlaces covalentes (Si-O y Al-O); lo que da lugar a silicatos y aluminatos. Seguido de la condensación de las especies disueltas hasta la formación de un gel. El producto obtenido es un sólido de naturaleza amorfa a semicristalina, conformado por una red de tetraedros de $[SiO_2]^{4-}$ y $[Al_2O_4]^{5-}$, que se unen alternadamente por átomos de oxígenos. Los iones alcalinos o alcalinotérreos compensan la carga negativa, que se genera por la sustitución de silicio por aluminio dentro de la red (Provis y van Deventer, 2014; Zhang et al., 2015; Hounsi et al., 2014). Las propiedades mostradas por el producto final dependerán del tipo de precursor y activador empleado, la relación Si/Al, Si/M, L/S (activador/precursor), y las condiciones de curado (temperatura, humedad relativa y tiempo); de tal forma que su aplicación es diseñada a propósito. Por lo que, no sólo se obtienen materiales con resistencia mecánica potencialmente notable (20-100 MPa) a tiempos cortos (desde horas a unos cuantos días), sino también, con resistencia térmica (1000 -1200 °C) y química (ataque de ácidos, sulfatos y cloruros) (Lemougna et al., 2016).

El presente trabajo tiene como objetivo establecer la relación de la resistencia a la compresión del cemento obtenido por activación alcalina de metacaolinita con NaOH y KOH.

Metodología

El precursor seleccionado para llevar a cabo la activación química es la metacaolinita, MK (Al_2O_3:$2SiO_2$), un material puzolánico con una composición química donde predomina la sílice (50-55%) y la alúmina (40-45%) amorfa (fase reactiva); que se obtiene por calcinación de caolín a 500-900°C. Como activador alcalino se emplearon disoluciones alcalinas de NaOH y KOH (Meyer, ≥98%) a una concentración 12M. La elección del precursor y los activadores, a además sus propiedades y características químicas, presentan la ventaja de ser ampliamente disponibles y de bajo costo.

Síntesis de los cementos álcali activados

El trabajo fue diseñado en tres etapas. En la primera se llevó a cabo la obtención de la metacaolinita (MK) por calcinación del caolín a 550°C, 3h en una mufla, y la preparación de las disoluciones de hidróxido de sodio y potasio 12M. En la segunda etapa se caracterizó la MK por espectroscopía de absorción infrarroja (FT-IR), difracción de rayos X de polvos (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). En la última etapa se llevó a cabo la síntesis de los cementos, la determinación de la resistencia a la compresión a 7 días de curado y su caracterización por DRX, FT-IR y MEB.

Procedimiento experimental

La síntesis de los cementos álcali activados se realizó por el método de activación alcalina de la metacaolinita (5 g) con NaOH y KOH 12M (5 mL), en un mortero de ágata durante 10 min hasta obtener una pasta homogénea. Posteriormente la pasta se colocó en un molde cilíndrico de PCV de 13x26 mm, el cual se vibró en un vortex por 10 min para eliminar el aire atrapado y la formación de burbujas. Finalmente, el molde se colocó en reposo a condiciones ambientales (25±3°C y humedad relativa 50±10%) por 7 días. Esto permitió desmoldar las

probetas para los ensayos de resistencia a la compresión. Los fragmentos obtenidos después de los ensayos fueron empleados para su caracterización por las diferentes técnicas.

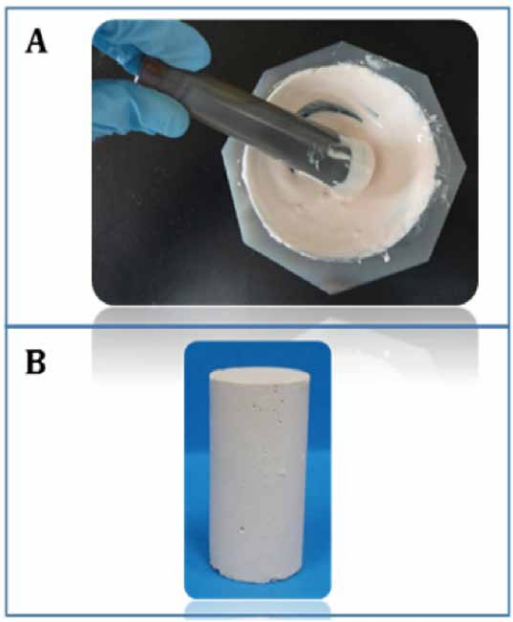


Figura 1. A. Pasta obtenida de la mezcla de la metacaolinita con la disolución de KOH 14M. **B.** Probeta cilíndrica.

Las disoluciones alcalinas se prepararon con agua destilada, las cuales se dejaron reposar a temperatura ambiente por 24 h.

Resistencia mecánica a la compresión

Los ensayos de resistencia mecánica a la compresión (RMC) se realizaron en una máquina universal de velocidad variable HUMBOLDT HM-2800 (Figura 2. A), aplicando la carga constante a una velocidad de 0.5 mm/min, hasta la fractura de la probeta. Los resultados del ensayo corresponden al valor medio de tres probetas para cada experimento.

Técnicas de caracterización

La caracterización por DRX se realizó en un difractómetro de polvos Brucker AXS Advance DAVINI a 40 kV y 30 mA con radiación Cu k_{α}, filtro de Ni, detector Lynx eye y una configuración vertical θ-θ, un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 1°/min. Para la adquisición de los datos se empleó el software DIFFRAC. Evaluation. El análisis por FT-IR se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer 400 con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada, en el infrarrojo medio, una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de barrido de 5 Hz. La morfología de los cementos se determinó por MEB en un microscopio Jeol JSM 5600 LV a 20 kV.

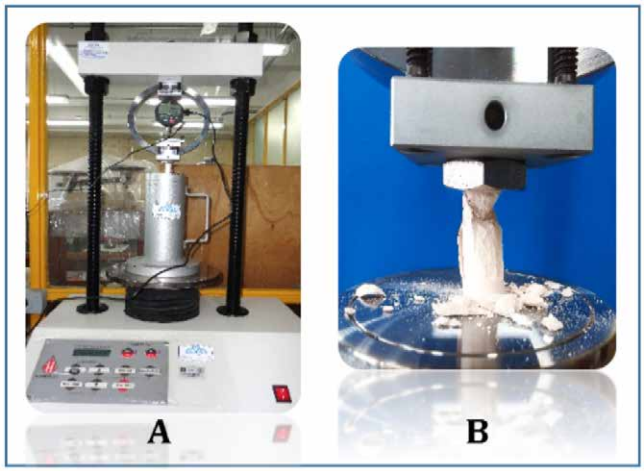


Figura 2. A. Máquina universal empleada en los ensayos de resistencia mecánica. **B**. Fractura de una de las probetas después del ensayo.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción obtenidos para el caolín, la MK y los cementos obtenidos. El difractograma del caolín muestra las señales de difracción definidas e intensas, características de la caolinita, las cuales fueron corroboradas con la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD-PDF) con número de tarjeta 058-2001. Otras señales fueron identificadas, las cuales pertenecen a cuarzo (046-1045), microclina (022-0675) e illita (058-2015). Después del tratamiento térmico del caolín a 550°C se observa la desaparición de las señales de la caolinita, así como el levantamiento de la línea base entre 15 y 30° de 2θ, que indica la formación de una fase amorfa; consecuencia de la deshidratación y posterior deshidroxilación la caolinita, lo que da lugar a la MK. Mientras que las señales de cuarzo, illita y microclina disminuyen en intensidad.

Los difractogramas obtenidos para los cementos indican que éstos están constituidos por una fase amorfa en mayor proporción, en donde las señales de cuarzo, illita y microlina persisten después de la activación química. El halo amplio difuso, presente en la MK de 15 a 30°, se desplaza hacia la derecha de 20 a 35° (2θ) después de la activación, lo que sugiere la formación de una nueva fase amorfa de silicoaluminato (Figuras 3. B, 3. C y 3. D). Lo que está asociado a la formación del gel geopolimérico,

principal responsable de las propiedades cementantes en los materiales sintetizados (Zhang et al., 2011).

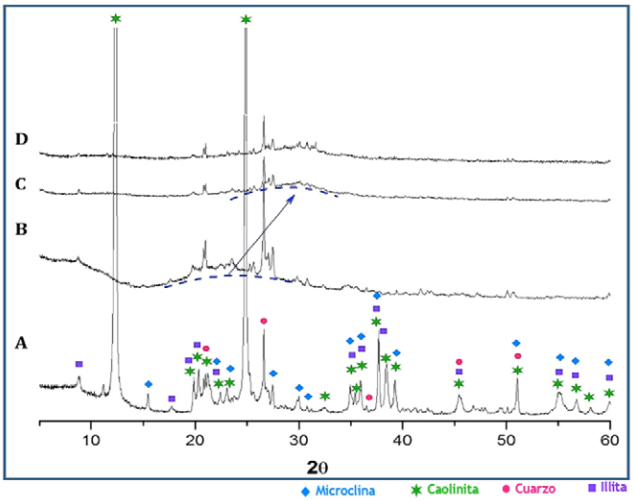


Figura 3. Patrones de DRX de polvos para: **A.** Caolín, **B.** Metacaolinita, **C.** Cemento obtenido con KOH, **D.** Cemento obtenido con NaOH.

Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 4. A se muestra la morfología característica de la caolinita, placas hexagonales, las cuales se apilan para conformar pequeños aglomerados con espesores de 6 a 10 µm. Después de la calcinación del caolín se observa la presencia de pequeños conglomerados en forma de escamas (bordes no definidos e irregulares), que confirman el cambio en la microestructura de la caolinita (Figura 4. B).

En las Figuras 4. C y 4. D, se presentan las micrografías de las superficies de los fragmentos obtenidos después de los ensayos. El cemento obtenido KOH es un material amorfo con una superficie homogénea y compacta, donde es posible observar placas (hexagonales) aisladas de caolinita embebidas en la matriz, aún sin reaccionar después del tratamiento térmico y químico. Mientras que el cemento obtenido con NaOH presenta una superficie heterogénea con poros.

Espectroscopía de absorción Infrarroja

Mediante la espectroscopía de adsorción infrarroja fue posible confirmar los resultados de DRX, donde se observan las señales características de la caolinita: estiramiento de grupos OH externos en 3690 y 3650 cm^{-1}, grupos OH internos en 3620 y 3511 cm^{-1}, enlaces O-H en 3480 cm^{-1} y la deformación de H-O-H en 1650 cm^{-1}. En la región de bajas frecuencias se encuentran los estiramientos asimétricos de Si-O en 1100 cm^{-1}, la deformación del enlace Al(VI)-OH en 912 cm^{-1}, las bandas localizadas en 791, 750 y 641 cm^{-1} están asociadas al estiramiento simétrico de Si-O en el cuarzo (Prud´homme et al., 2013; Liew et al., 2012), y la flexión de los enlaces T(IV)-O con T= Si o Al en 460-420 cm^{-1} (Madejová, 2003). Después de la calcinación, se corroboró la pérdida de grupos OH y agua, observándose solo las señales debidas al estiramiento asimétrico y de flexión de los enlaces Si-O, y la vibración del enlace Al-O (Figura 5).

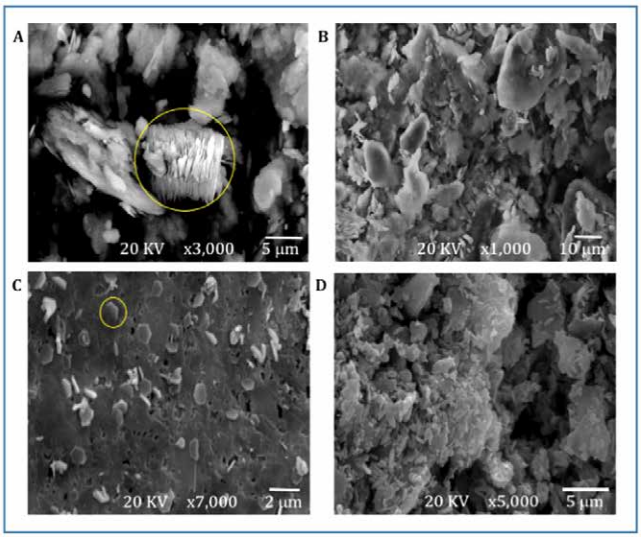


Figura 4. Micrografías obtenidas por MEB con electrones secundarios para: **A**. Caolín, **B**. Metacaolinita, **C.** Cemento obtenido con KOH, **D.** cemento obtenido con NaOH.

Los cementos álcali obtenidos exhiben las bandas correspondientes a la vibración de –OH de 3400-3200 cm^{-1} y la flexión de los enlaces O-H-O de 1640 a 1660 cm^{-1}, que indican la presencia de agua estructural o de humedad (Peyne et al., 2011). Uno de los cambios más importantes que se exhiben en los espectros, es el desplazamiento a números de onda más bajos de la banda correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T (T=Si, Al), de 1100 a 980-950 cm^{-1}; siendo mayor el desplazamiento observado para el cemento obtenido con KOH. El corrimiento de esta banda se ha relacionado, con la sustitución parcial de silicio por aluminio, y la consecuente formación del enlace débil Al-O; debido a la disolución del precursor durante la geopolimerización y su posterior reincorporación en la red, que modifica el ambiente químico local del enlace Si-O-T. El cambio progresivo de esta banda a números de onda más bajos, indica la ruptura de la red de la metacaolinita, conformada por tetraedros TO_4 (T= Si, Al) unidos a través de oxígenos puente, conocidos como BO (bridging oxygen), y su posterior reorganización por condensación, para la formación de la nueva red geopolimérica (Liew et al., 2012; García y Chávez, 2017). De tal forma que, la

banda localizada, de 980-950 cm^{-1}, se ha relacionado a la vibración de estiramiento de los sitios de oxígeno no puente, conocidos como NBO (non-bridging oxygens) en los enlaces Si-O-K (Zhang et al., 2012). Así también, la disminución en la intensidad de las bandas en 460-420 cm^{-1}, correspondientes a la vibración flexión de TO_4, sugiere cambios en la red por la ruptura de la estructura de la MK.

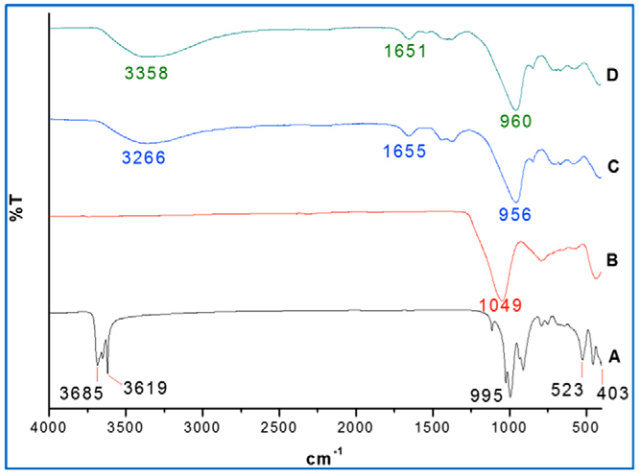


Figura 5. Espectros de FT-RE: **A.** Caolín, **B.** Metacaolinita, **C.** Cemento obtenido con KOH, **D.** Cemento obtenido con NaOH.

Resistencia mecánica a la compresión

En la Tabla 1 se muestran los valores de la resistencia mecánica a la compresión a 7 días de curado de los cementos obtenidos con NaOH y KOH 12M. La diferencia entre los valores de la resistencia mecánica se atribuye a que los iones K^+ presentan un mayor tamaño (1.33 Å), en comparación con Na^+ (0.95 Å), lo que permite la formación de oligómeros grandes (dímeros y trímeros) al enlazarse con $Al(OH)_4^-$ (Gharzouni et al., 2016). De tal forma, que sodio y potasio modifican el grado de condensación del gel, lo que se refleja en su resistencia mecánica. Los cementos obtenidos con KOH exhiben una resistencia entre 19 y 21 MPa, que es una resistencia comparable con la del CPO (20 MPa). Por tanto, se podría emplear como material de reemplazo o sustituto del cemento en la elaboración de concretos y morteros. Mientras que los obtenidos con NaOH presentan resistencias entre 9 y 12 MPa.

Se recomienda realizar experimentos complementarios donde se lleve a cabo la sustitución parcial o total de los cementos obtenidos en mezclas de concreto o mortero, y evaluar su resistencia mecánica y durabilidad.

Tabla 1. Valores de resistencia a la compresión de los cementos álcali activados.

Activador	Valores de RMC a 7 días de curado [MPa]*		
NaOH	9.45	10.38	11.86
KOH	19.23	20.68	20.90

*Valor promedio de tres probetas por cada experimento.

Conclusiones

La resistencia a la compresión de 19 a 21 MPa del cemento obtenido con KOH es una resistencia comparable con el cemento Portland ordinario. Por lo que, la activación con hidróxido de potasio promueve la formación de un material amorfo con una superficie homogénea y compacta; debido a la formación de oligómeros grandes en comparación con el sodio. El cual promueve la formación de una superficie heterogénea con poros.

La caracterización del precursor (metacaolinita) y de los cementos álcali activados por las diferentes técnicas permitió corroborar los cambios en la microestructura después de la activación alcalina, como consecuencia de la disolución de la metacaolinita, la condensación de los aluminatos y silicatos disueltos para dar lugar a la formación del gel geopolimérico hasta la formación de un sólido compacto.

La caracterización de los cementos álcali activados obtenidos por otras técnicas de análisis como son adsorción de nitrógeno para la determinación del área superficial específica o análisis térmico, permitirá relacionar su microestructura con las propiedades fisicoquímicas para su aplicación en otros campos.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento otorgado por el proyecto PAPIME PE207718, DGAPA UNAM.

El trabajo analítico de la M en C. Ma. Cecilia Salcedo Luna, y Q. Marisela Gutiérrez Franco de la USAII, Facultad de Química, UNAM. Así como, al Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, M. en C. Manuel Aguilar Franco y Dr. Tehuacanero Cuapa del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física.

Referencias

García-Mejía, T. and de Lourdes Chávez-García, M. (2016). Compressive Strength of Metakaolin-Based Geopolymers: Influence of KOH Concentration, Temperature, Time and Relative Humidity. *Mater Sci Appl.*, 7: 772-791.

Gharzouni, A., Samet, B., Baklouti, S., Joussein, E., Rossignol, S. (2016). Addition of low reactive clay into metakaolin-based geopolymer formulation: Synthesis, existence domains and properties. *Power Techn*., 288: 212-220.

Hounsi, A. D., Lecomte-Nana, G. L., Djétéli, G., Blanchart, P. (2013). Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process. *Constr Build Mater*., 42: 105-113.

Kajaste, R., Hurme, M. (2016). Cement industry greenhouse gas emissions - Management options and abatement cost. *J Clean Prod.*, 112: 4041–4052.

Lemougna, P. N., MacKenzie, K. J. D., Chinje, U. F. (2011). Synthesis and thermal properties of inorganic polymers (geopolymers) for structural and refractory applications from volcanic ash. *Ceram Int*., 37: 3011-3018.

Liew, Y. M., Kamarudin, H., Al Bakri, A. M., Luqman, M., Nizar, I., Ruzaidi, C. M. Heah, C. Y. (2012). Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder. *Constr Build Mater*., 30: 794-802.

Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc*., 31: 1-10.

Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A., Chindaprasit, P. (2015). Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. p.1-43, 777-801.

Peyne, J., Gautron, J., Doudeau, J., Rossignol, S. (2017). Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers:A thermal and FTIR spectroscopy study. *Constr Build Mater*., 152: 794-803.

Provis, J. L., Van Deventer, J. S. J. (2014). Alkali Activated Materials. Springer, p.11-42.

Prud´homme, E., Autef, A., Essaidi, N., Michaud, P., Samet, B., Joussein, E., Rossignol, S. (2013). Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties. *Appl Clay Sci*., 73: 26-34.

Uwasu, M., Hara, K., Yabar, H. (2014). World cement production and environmental implications. *Environ Dev.*, 10: 36–47.

Zhang, H.Y., Kodur, V., Qi, S.L., Wu, B. (2015). Characterizing the bond strength of geopolymers at ambient and elevated temperatures. *Cement Concrete Comp*., 58: 40-49.

Síntesis de nano-semiconductores de SnO_2 por combustión de geles con adición de iones Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}

Margarita Chávez Martínez[1*], Salcedo Luna María Cecilia[2], Leonardo Martínez Hernández[1], Goñi Cedeño Hermilo[1], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1], Soto Téllez María de la Luz[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Difracción de Rayos-X de Polvos, A. Universidad No. 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C. P. 04510, México

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

Recibido:
15/abril/2018

Aceptado:
04/agosto/2018

Palabras clave:
Nano-semiconductores, SnO_2, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, CO sol-gel

Keywords:
Nano-semiconductors, SnO_2, Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, CO sol-gel

RESUMEN

Se sintetizaron por sol-gel y combustión de geles nanosemiconductores de SnO_2 con adición de 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+}. Los cuales mostraron sensibilidad en la detección de CO, que es uno de los gases tóxicos mayormente generados en el ambiente, producido por la combustión de otros gases, gasolina, queroseno, carbón, petróleo, tabaco, madera, estufas, calentadores, calefactores, motores encendidos, entre otros. El CO es un gas incoloro e inodoro, por lo que es necesario contar con nuevos materiales para sensores que muestren la concentración de este gas. Por DRX, las fases cristalinas correspondieron con la Casiterita. Las variaciones de peso determinadas por ATD/TG, mostraron cambios en los estados de oxidación de los cationes añadidos. La detección de CO en la superficie del nanosemiconductor, fue determinada por la disminución o caída de la resistencia eléctrica.

ABSTRACT

We synthesized by sol-gel and gels combustion nanosemiconductors of SnO_2 with addition of 10% Al^{3+}, 5% Ga^{3+} y 2% In^{3+}. This showed sensitivity in the detection of CO, which one of the most generated toxic gases in the environment, produced by the combustion of other gases, gasoline, kerosene, coal, oil, tobacco, wood, stoves, heaters, motors lit, among others. CO is colorless and odorless gas, so it is necessary to have new materials for sensors that show the concentration of this gas, which is high risk in health. By XRD, the crystalline phases corresponded with the Casiterite. The weight variations determined by ATD/TG showed changes in the oxidation states of the added cations. The detection of CO on the nanosemiconductor surface was determined by the decrease or fall of the electrical resistance.

Introducción

Los estudios de detección de contaminantes, tales como, gases tóxicos, gases refinados y combustibles, son importantes para lograr procedimientos y controles en la protección del ambiente y la salud. Existen muchos estudios de dispositivos para la detección de gases nocivos a la salud, como lo es el monóxido de carbono, CO, que es un gas incoloro y altamente tóxico, causante de muerte cuando se respira niveles elevados (Katzung, et al., 2014). El CO se produce por la combustión de otros gases, gasolina, queroseno, carbón, petróleo, tabaco, madera. Muchos aparatos domésticos queman combustibles, por ejemplo las estufas, calentadores de agua, calefactores, y todos los vehículos con motores encendidos producen este gas (Matheson, 2016). El valor límite TLV para el CO, Threshold Limit Value, es de 50 ppm de acuerdo a la OSHA, Occupational Safety and Health Administration. Esto es, la concentración a un día normal de 8 horas en la que una persona puede estar expuesta sin mostrar efectos adversos a su salud (Teitelbaum, 2009). Un nivel de 1200 ppm, es el valor asignado por la NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health, es de inmediato peligroso para la salud o la vida IDLH, Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (NIST69, 2017).

Los sensores y principios de medición de gases tóxicos y vapores, son transductores que utilizan ciertas propiedades de los gases para la conversión en una señal eléctrica adecuada. En la detección de gases, se utilizan tres tipos de sensores básicos: electroquímicos, infrarrojos y de perla catalítica (Dräger, 2009). Brevemente aquí solo se describen los sensores electroquímico y de gases de óxidos semiconductores.

El sensor electroquímico es un micro-reactor, que con la presencia de gases reactivos produce electrones exactamente como se producen en una batería, así este flujo de electrones es una corriente eléctrica muy baja pero medible. Este tipo de sensor tiene dos electrodos, electrodo de medida y contra electrodo, que tienen el contacto eléctrico de dos formas: el electrolito que es el medio conductivo que transporta iones; y por otro lado un circuito de corriente eléctrica externa, que es un cable de cobre para transportar electrones (Fong, et al., 2012). La figura 1 muestra un ejemplo de sensor electroquímico. Los electrodos de este sensor están fabricados de un material con características catalíticas para que ocurran las reacciones químicas en las tres fases, donde hay presencia de gas, catalizador sólido y electrolito líquido. El recolector de electrones del oxígeno necesario para esta reacción proviene del aire del ambiente. Existen otros recolectores de electrones, como cloro, flúor, ozono, o dióxido de nitrógeno. Por lo que la corriente de estos sensores fluye en dirección inversa. La corriente se puede medir con un microamperímetro.

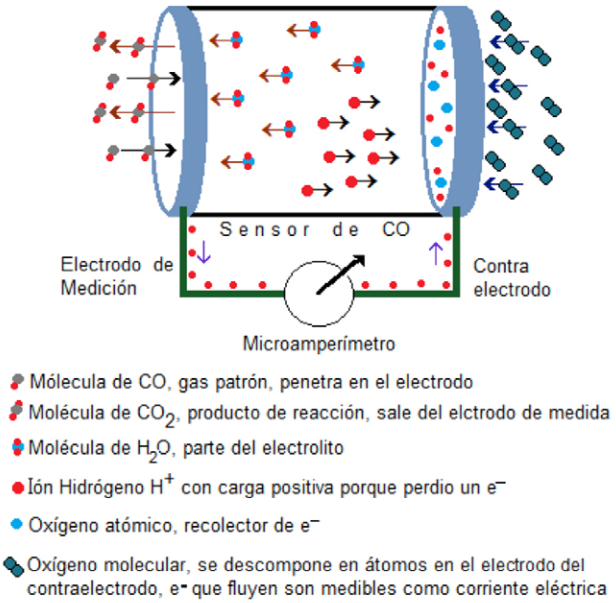


Figura 1. Esbozo para explicar un sensor electroquímico.

A principios de este siglo XXI, los sensores de gases de óxidos semiconductores comenzaron a ser estudiados, por algunas ventajas económicas y fáciles de fabricar, pequeños que pueden ser diseñados para funcionar en condiciones variadas detectando diferentes gases simultáneamente y detectar concentraciones bajas. Uno de los semiconductores utilizado en los sensores de gases, es el SnO_2, el cual tiene muy buenas características de alta sensibilidad, se puede trabajar a bajas temperaturas, facilidad de diseño de sensores y costo bajo de fabricación. Así en los últimos años, se ha mejorado mucho la detección de gases empleando semiconductores de SnO_2 de tamaño nano y añadiendo otros iones metálicos para mejorar su funcionamiento. En realidad se ha incrementado su sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta. El fenómeno físico que ocurre en estos sensores, es que el SnO_2 es un semiconductor tipo-*n*, cuya conductividad cambia en contacto con un gas determinado. Esto es, la conductividad aumenta en presencia de un gas reductor como el CO; y disminuye en presencia de un gas oxidante como el NO_2. (Aguilar et al., 2012).

El funcionamiento de la detección de gases reductores u oxidantes se puede explicar por el cambio que sufre la resistencia eléctrica superficial del SnO_2 cuando es expuesto a una atmósfera reductora u oxidante. Este cambio de resistencia es precisamente por la reacción

química entre el oxígeno superficial con los gases atmosféricos, atrapando electrones libres en la superficie del SnO_2, ocasionando un cambio en la resistencia superficial. En la figura 2 se muestra un esquema del funcionamiento de un sensor de SnO_2 para detectar gases reductores, tales como, H_2 y CO.

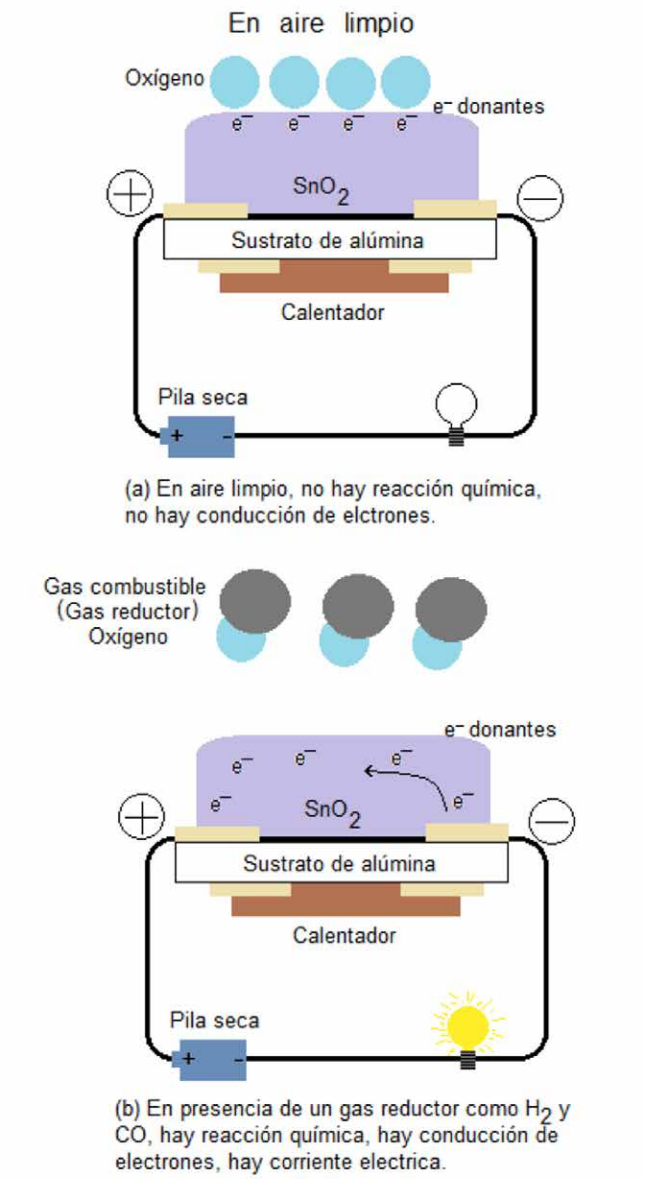


Figura 2. Esquema que explica el funcionamiento de un sensor de SnO_2 (a) En presencia de aire limpio y (b) En gas reductor.

En el presente trabajo se logró la síntesis de nanosemiconductores de SnO_2 puro y dopado con Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}. El aporte de este trabajo es que fue posible obtener SnO_2 mas los dopantes con tamaños de cristalitos a niveles nanométricos. Las mediciones de gases se lograron a temperaturas más bajas.

Metodología

Los reactivos utilizados fueron grado analítico de 99.99% de pureza marca Aldrich. 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. La preparación del sol de SnO_2 se realizo mezclando 00.1 mol de ter-butóxido de estaño, y 0.86 mol de etanol anhidro, el cual fue agregado por goteo a una velocidad de 1.0ml/0.5 min, luego la mezcla estuvo en agitación 30 minutos, en una parrilla con agitación y calentamiento Thermolyne SP 131325/03407-10 con intervalo de temperatura ambiente a 60 °C. Después para la reacción de hidrólisis se añadieron 2 moles de agua desionizada a iguales velocidad y agitación. El sol se convirtió en gel después de un día, se lavó con agua desionizada a 60°C y se dejó así para posteriormente mezclarlo con los geles dopantes. La obtención de este gel se realizó por triplicado.

Para la obtención de geles dopantes Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}, se utilizó acetatos de Aluminio, Galio e Indio $Al(CH_3COO)_3$, $Ga(CH_3COO)_3$ e $In(CH_3COO)_3$. La preparación de las soluciones fueron: (1) $Al(CH_3COO)_3$, agua destilada y ácido nítrico; (2) $Ga(CH_3COO)_3$, agua y etilenglicol $C_2H_6O_2$; (3) $In(CH_3COO)_3$, agua y ácido cítrico $(COOHCH_2C(OH)COOHCH_2COOHH_2O$. Las soluciones (1) y (2) se agitaron a temperatura ambiente, en tanto, la solución (3) se aplicó un tratamiento térmico de 70°C hasta la disolución completa de las partículas. Para la precipitación de estas soluciones se utilizó hidróxido de amonio NH_4OH, agregándolo gota a gota, hasta alcanzar el pH de precipitación. Cada uno de los geles obtenidos se mezcló con el gel de SnO_2. La proporción de las mezclas fue de 99% mol de SnO_2 y 1% mol de los dopantes.

Se adicionó Urea CH_4N_2O en una proporción de 1:2.5, es decir, una parte del gel, por 2.5 partes de urea, lo que resulto adicionar 3.5 gramos de urea. La reacción de combustión de geles se realizó en un vaso de precipitados de 400 mL. En este procedimiento se utilizó como fuente energética el calor liberado por la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenido (Zhang et al., 2012). En algunos casos fue preciso activar el proceso ya que la entalpia de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el proceso se autopropague, Esto se puede realizar de varias formas, una de las cuales es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de síntesis, en este caso fue la urea.

Posteriormente a la combustión de geles, todos los sólidos se molieron en mortero de ágata de 100 mm de diámetro con pistilo, marca SUPPLIES. Después se llevó a un tratamiento térmico de temperatura ambiente a

100°C durante una noche, luego a 500°C 12 horas y por último a 650°C una hora. Nuevamente fueron molidos y pasados por malla # 325, con un tamiz marca FIICSA para ser analizados y estudiados mediante DRX, ATD/TG, MEB y propiedades dieléctricas.

Los polvos sintetizados se sometieron a Análisis Térmico Diferencial/Térmico gravimétrico (ATD/TG), con un equipo SHIMADZU DTA-50, TGA-50 para la determinación de la temperatura de formación de la fase SnO_2. Por otra parte, el producto obtenido se caracterizó por Difracción de Rayos-X de Polvos (DRX) con 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.

El polvo obtenido se mezcló con u poco de glicerol hasta formar una pasta. Luego la pasta se colocó en substrato de γ-alúmina, a este substrato se le colocaron electrodos de oro. Posteriormente se sometió a un tratamiento térmico de 500°C. La morfología de la microestructura de la muestra se observó con un Microscopio Electrónico de Barrido marca SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 100 y 10 000 X aumentos o de magnificencia. Para acelerar los electrones se utilizaron diferencias de potencial de voltajes bajos, y altos de 20 kV.

Las mediciones eléctricas de resistencia vs. Tiempo, se realizaron con un equipo Óhmetro CROPICO modelo D06. Para las mediciones fue necesario estabilizar la resistencia en el vacío a 10^{-4} mmHg en un intervalo de temperatura de 150 a 450 °C, y así obtener las curvas de resistencia vs tiempo, precisamente en el momento de cambiar a oxígeno a 8.5 mmHg o a monóxido de carbono CO a 45 mmHg, nuevamente se pasó a vacío.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos – X

Los patrones de difracción de Rayos -X obtenidos experimentalmente, exhibieron las tres principales señales características de difracción 3.35_x, 2.64_8 y 1.77_7 correspondieron a una estructura tipo Casiterita que es el nombre mineral del óxido de estaño SnO_2, reportada en la tarjeta 41-1445 del International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File (ICDD-PDF, 2013).

Los iones dopantes Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+} fueron seleccionados por su estado de oxidación similar al Sn^{4+} y O^{2-}; pero también por su radio iónico respecto al sitio que van a ocupar. En la tabla 1 se muestran los valores de los radios de estos iones (Shannon y Prewitt, 1969).

Tabla 1. Valores de los radios iónicos de los cationes.

Ion	radio iónico (Å)	Ion	radio iónico (Å)
Al^{3+}	0.54	In^{3+}	0.80
Ga^{3+}	0.62	Sn^{4+}	0.69

En la figura 3 se muestran los patrones de difracción del óxido de estaño puro, identificado como Casiterita con la base de datos (ICDD-PDF 2013), cuya tarjeta es ICDD-PDF: 41-1445; así como las fases de SnO_2 dopadas con iones Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}.

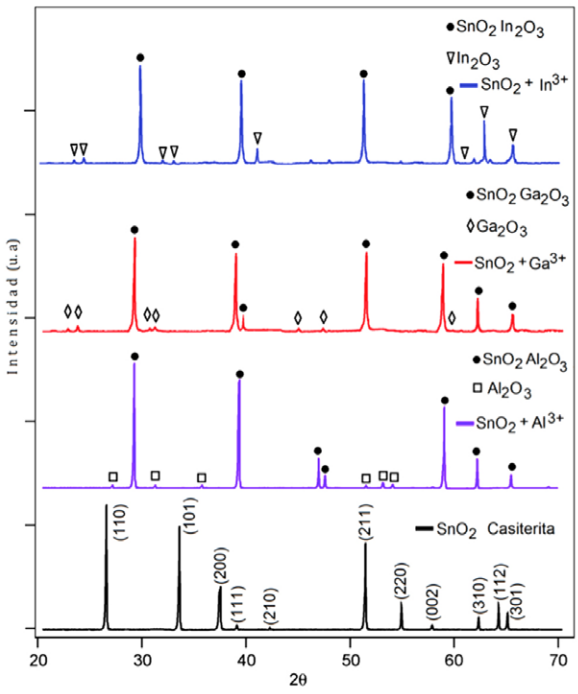


Figura 3. Patrones de difracción de rayos – X de las muestras de SnO_2 puro correspondiente a la fase Casiterita, y dopado con 99% de SnO_2 y 1% mol de los dopantes.

De los patrones de difracción, se podría inferir que se formaron soluciones solidas parcialmente cuando el SnO_2 fue dopado con In^{3+} y Ga^{3+}, ya que las tres señales más intensas del SnO_2 permanecen, con un pequeño corrimiento en el ángulo de incidencia y muy poca disminución en la intensidad de las señales. En tanto, cuando se adicionó Al^{3+} el patrón de difracción fue diferente, por la inminente formación de Al_2O_3.

Análisis Termico Diferencial y Termico Gravimétrico

En la figura 4 se muestran las curvas de ATD/TG de las muestras obtenidas por sol-gel y combustión de geles. En la muestra dopada con Al^{3+}, se observa una señal

endotérmica, asociada a una pérdida de peso a los 250°C, debido a la posible descomposición de compuestos oxi-hidróxidos que son el resultado de la hidrólisis de las especies acuo de estaño. Luego a 315°C aproximadamente se obsrva una señal endotérmica pequeñita que podría estar asociada al aumento de peso por la transición de estado de oxidación del aluminio de Al_2O a Al_2O_3. Cerca de los 400°C se observa una señal exotérmica grande debido a la cristalización de SnO_2 Casiterita y a la oxidación del acetato.

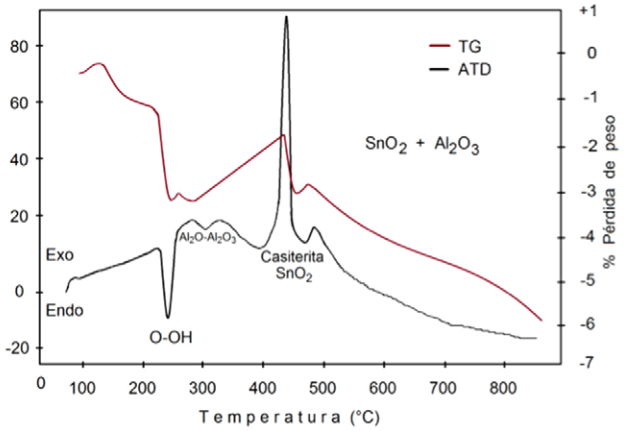


Figura 4. Gráfica de TG/ATD de SnO_2 99% + Al_2O_3 1%.

La figura 5 exhibe las curvas de ATD/TG para la muestra SnO_2 + Ga_2O_3. Se puede apreciar una señal exotérmica muy pronunciada en 450°C aproximadamente debido al cambio de estado de oxidación del galio, es decir, Ga_2O a Ga_2O_3.

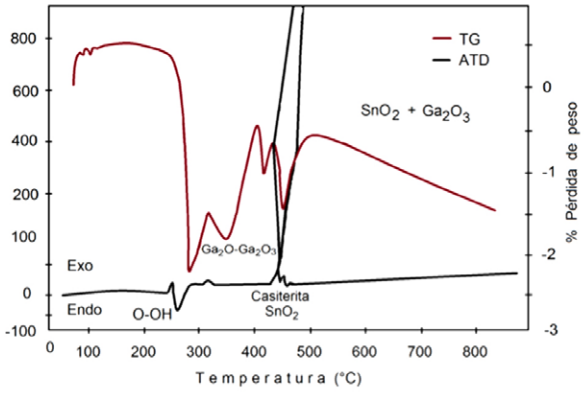


Figura 5. Gráfica de TG/ATD de SnO_2 99% + Ga_2O_3 1%.

Las curvas de TG/ATD de SnO_2 99% + In_2O_3 1% de la figura 6, demuestra una señal exotérmica menos pronunciada a 450°C posiblemente debida al cambio de estado de oxidación del In_2O a In_2O_3.

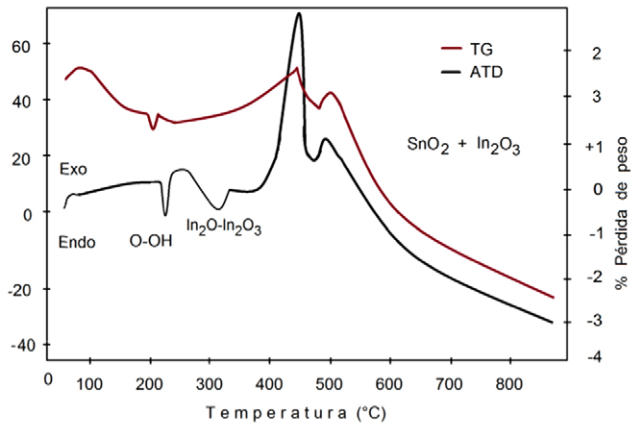


Figura 6. Gráfica de TG/ATD de SnO_2 99% + In_2O_3 1%.

Propiedades Dieléctricas. Resistencia vs. Tiempo

En la figura 7 se presentan las curvas de resistencia vs. tiempo de exposición, a una atmósfera de oxígeno y a una atmosfera de monóxido de carbono con las nuevas fases cristalinas obtenidas de SnO_2 e impurezas de los iones trivalentes Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+} adicionados. Cuando se trabajo con una atmósfera de oxígeno, la resistencia se incrementó al inicio, luego bajo muy poco. En tanto, cuando las muestras fueron expuestas a CO, se observó un rápido aumento en la resistencia, debido a la adsorción de CO en la superficie de los nanogranos, posteriormente la resistencia comenzo a descender por la reacción química del CO con el oxígeno previamente adsorbido en la superfice de los mismos granos. Luego la resistencia se estabilizó y bajo un poco más debido a la remoción de oxígeno adsorbido.

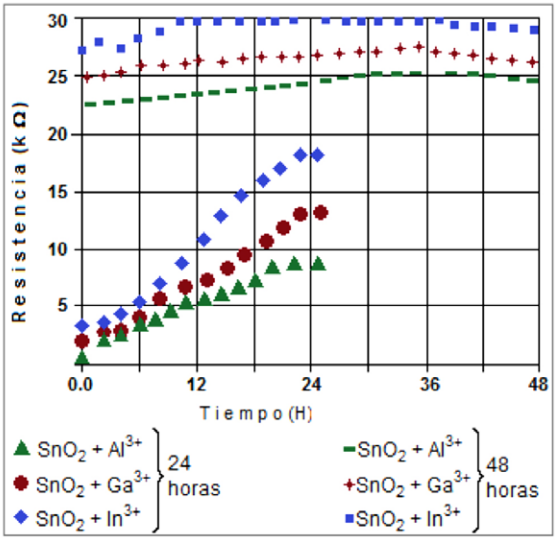


Figura 7. Medición de resistencia contra tiempo de los nanosemiconductores de estaño SnO_2 dopados al 1.0% con Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3.

Los sensores de gases construidos con SnO_2 puro y dopado pueden detectar gases por la variación de la resistencia superficial, debido a que este nanosemiconductor cerámico reacciona con el oxígeno del aire en sus formas diversas como lo son O^-, O_2^- y O^{2-}; siendo el O^- el más reactivo; con los que se forman adsorbatos, cubriendo la superficie y los bordes de los granos que reaccionan de 300 a 450°C (Garzon et al., 2016). La reacción química podría quedar representada por la ecuación (1):

$$\tfrac{1}{2}\, O_2\,(g) + 2e^- = 2O^- \qquad \text{ec. (1)}$$

Una vez que el SnO_2 es dopado con Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}, se comporta como un semiconductor tipo-*n*, así que cuando el adsorbato se forma genera un espacio de carga pobre en electrones, debido a la trasferencia de electrones al adsorbato (Brandt, 2003). Así la resistencia de este nanosemiconductor tipo-*n* de estaño es alta porque se forma una barrera de potencial para la conducción electrónica en cada borde de grano (Kittel, 1996).

De tal forma, que cuando los nanosemiconductores obtenidos aquí fueron probados exponiéndolos a un gas reductores como el monóxido de carbono CO, de temperatura ambiente a 450°C, el gas reaccionó con los adsorbatos de oxígeno. Los adsorbatos se consumieron en reacciones consecutivas, por lo que en el recubrimiento superficial se produjo un nuevo estado de equilibrio menor, lo cual fue confirmado por la barrera de potencial baja, y por la caída en la resistencia.

Para comprender lo anteriormente descrito, tenemos que para el monóxido de carbono:

$$CO + O^- = CO_2 + e^-$$

En donde hubo un electrón liberado y la caída de la resistencia (Δp) es porque ocurrió la detección del gas, por lo que se logró definir: $\Delta p = \#\, e^- \Delta L$; $\#\, e^-$ = número de cargas móviles en este caso electrones, y ΔL es la variación del espesor del espacio de carga.

Por otra parte existe la sensibilidad (S) que está definida por la relación de la resistencia del aire y la resistencia del aire más gas.

$$S = R_{aire}/R_{aire+gas}$$

La reactividad de los adsorbatos de O_2 está en función del tipo de gas reductor y de la temperatura del sensor. Por ejemplo, para un nanosemiconductor tipo-*n* en presencia de gases reductores como CO y H_2 la resistencia del sensor disminuye, pero para gases oxidantes, tales como O_2 o NO_2 la resistencia del sensor aumenta, como consecuencia de la quimisorción de especies con carga negativa sobre la superficie o bordes de los granos. Por lo tanto, la sensibilidad está íntimamente relacionada con la quimisorción (Yamazoe, 2009).

Ahora bien, para nanosemiconductores tipo-*p*, los portadores de carga son agujeros (+) y la resistencia en el aire es baja debido a la formación de adsorbatos de O_2^- cargados negativamente. Así que se podría asumir que a mayor extracción de electrones aumenta la formación de agujeros en la superficie y en el borde de grano (Dobrovol, 1992).

Con los sensores fabricados con nanosemiconductores tipo-*n* de SnO_2 dopados con Al^{3+}, Ga^{3+} e In^{3+}, se logró observar una sensibilidad máxima de 30-38% a temperaturas más bajas de 300-320°C, comparada con los convencionales de 350-450°C en los que el tamaño de grano son del orden micrométrico.

Los efectos de tamaño de grano podrían ser explicados, al elegir una porción de granos y medir sus diámetros D, considerando que cada grano está unido a los otros granos por sus bordes. El área del centro del grano presento baja resistencia, en tanto la resistencia de los bordes tuvo alta resistencia. Esto se debe a que el borde de grano es mayor que el diámetro del grano, por lo que la sensibilidad S es mayor en el borde, considerado como región espacio de carga mayor. Tomando en cuenta estas consideraciones, se puede asumir que la sensibilidad del gas es mayor en un sensor cuando el tamaño de grano disminuye.

Dopado del nanosemiconductor tipo-*n*

Se realizó un dopaje al agregar impurezas al nanosemiconductor tipo-*n* de SnO_2 con Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} para determinar su comportamiento dieléctrico y poder proponerlo como un material utilizado como sensor de monóxido de carbono CO. La hipótesis fue que al reducir la concentración de portadores e^- la variación del espesor (L) aumentará, y por lo tanto aumentará la respuesta del nanosemiconductor como sensor. Pero también habría que encontrar la cantidad de Al^{3+} a emplear y también probar si el dopado podría contribuir a aumentar la sensibilidad de detección de ciertos gases.

Cuando se trabajó con SnO_2 puro la sensibilidad máxima S_{max} fue de 7.5 y dopada con un 1% de Al^{3+}, la S_{max} fue de 16 que más o menos coincide con lo reportado (Cabezas, et al., 2007). La figura 9 representa la respuesta del sensor del gas de SnO_2 puro y dopado al 1% de Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} contra la temperatura para 215 ppm de CO en aire.

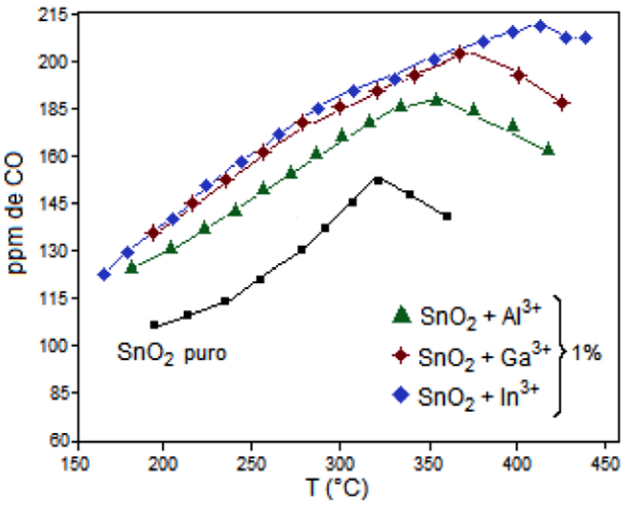


Figura 9. Respuesta del nanosemiconductor de SnO_2 puro y dopado con Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} al 1%, a una concentración de 215 ppm de CO en aire.

Para todo el intervalo de temperatura que se trabajó, se logró comparar la respuesta de los sensores de SnO_2 puro y dopado SnO_2/Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}. Determinando así que el sensor de SnO_2 dopado con Al^{3+} y Ga^{3+} en un 1% exhibió una detección de CO mayor a una temperatura de 350°C. Con In^{3+} la detección máxima fue a 415°C. Lo que significa que a esa temperatura se formaron los absorbatos de O^- por adición de Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} a la red de SnO_2 y por consiguiente se redujo el tamaño de grano. Así mismo puede asumirse que al continuar aumentando la concentración de Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} se podría disminuir aún más el tamaño de grano y la temperatura también.

Luego el nanosemiconductor de SnO_2 puro se dopo con Ga^{3+} e In^{3+}, con lo que se logró una sensibilidad mayor S_{max} = 34% y 36% respectivamente, igualmente el tamaño de cristalito de SnO_2 disminuyo al agregar estos dos dopantes. La temperatura disminuyo a 260°C. Para estos dos nuevos dopantes en el nanosemiconductor de SnO_2 fue necesario realizar un tratamiento térmico de 700°C durante 4 horas para adsorción máxima de monóxido de carbono.

Para las determinaciones de sensibilidad y respuesta de los sensores puros y dopados, se realizaron con monóxido de carbono disuelto en agua de 0 a 600 ppm. La figura 10 muestra la variación de la resistencia contra el tiempo en un sensor de SnO_2 dopado con Al^{3+}/10%, Ga^{3+}/5% e In^{3+}/2%; de 0.0 a 3 días de detección.

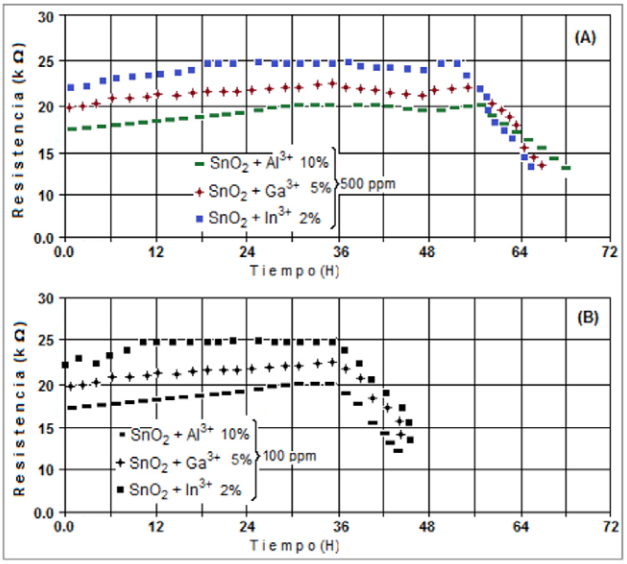


Figura 10. Resistencia contra tiempo de los nanosemiconductores de estaño SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+} expuestos a (A) 500 y (B) 100 ppm de CO.

En la figura 11 se muestra la respuesta de los nanosemiconductores de estaño SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+} expuestos a 100 y 500 ppm de CO burbujeado en agua. Aunque la solubilidad del CO es 2.3 cc/100 mL de agua, puede ser manteida a presion de 1 atmósfera, a presiones más bajas el CO escapa (Crana, 2014).

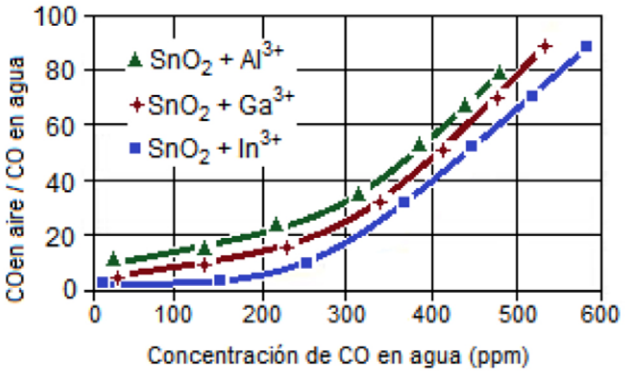


Figura 11. Variación de los semiconductores de SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+} expuestos a 600 ppm de CO en agua, ante la relación de CO en aire/CO en agua.

La fabricación de los sensores con nanosemiconductores de SnO_2 se realizó con un circuito calefactor, con control de temperatura máxima de 700°C. La pasta conductora fue de Au y el nanosemiconductor de SnO_2, ambos se depositaron por serigrafía sobre un sustrato de Al-Si-Mg, el cual tenía dos electrodos. La sensibilidad de detección es representada en la gráfica de la figura 12.

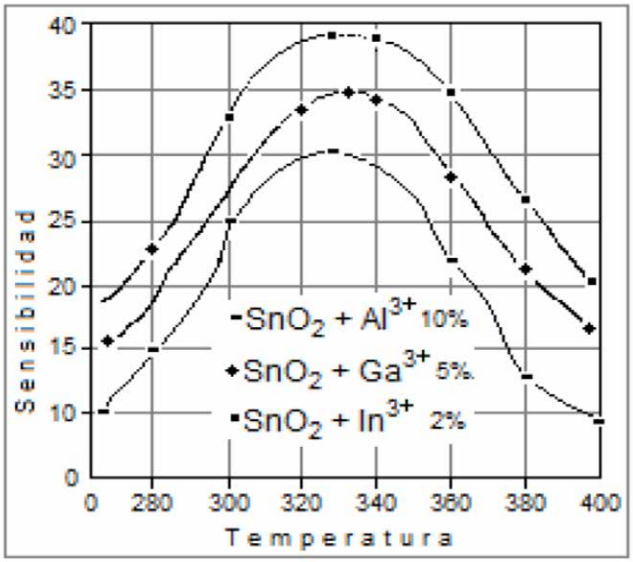


Figura 12. Sensibilidad de los nanosemiconductores de SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+}.

Microscopía Electrónica

La morfología y tamaño de grano fue determinado por MEB. Las figuras 13, 14, y 15 son las micrografías que muestra que se formaron inminentemente algunos granos del tamaño en promedio de 20 y 30 nm.

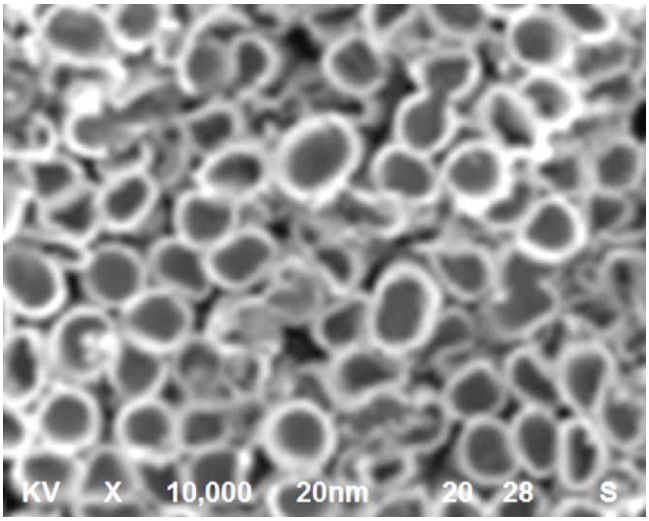


Figura 13. Micrografía que muestra el tamaño de grano promedio de 20 a 30 nm de SnO_2 dopado con Al_2O_3 al 10%.

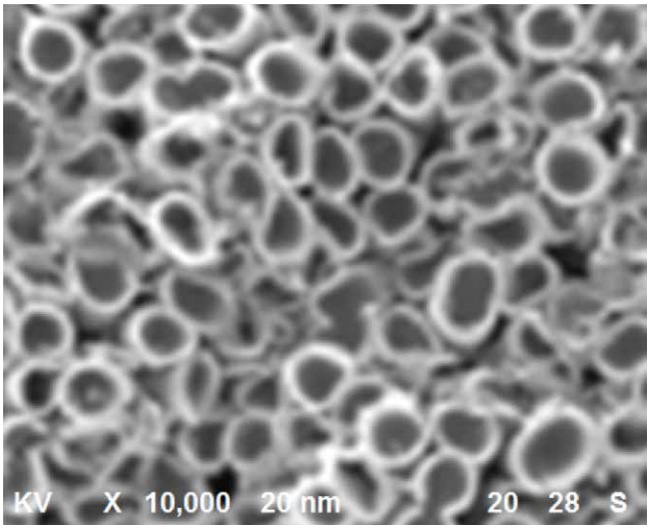


Figura 14. Micrografía que muestra el tamaño de grano promedio de 20 a 30 nm de SnO_2 dopado con Ga_2O_3 al 5%.

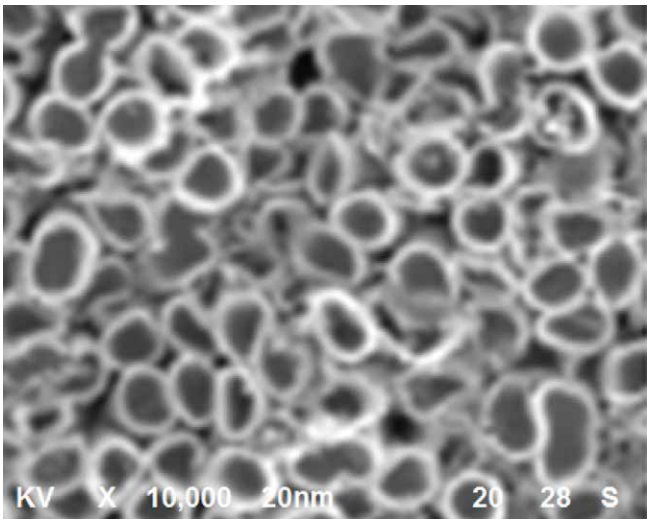


Figura 14. Micrografía que muestra el tamaño de grano promedio de 20 a 30 nm SnO_2 dopado con In_2O_3 al 2%.

El tamaño de cristalito o grano fue determinado por la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio de la señal máxima de difracción y al coseno del ángulo de la señal máxima, conforme a la ecuación 2.

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{B\,\mathrm{Cos}(\theta)} \qquad \text{ec. (2)}$$

Se consideró un factor de forma $K = 1.0$, $\lambda = 1.5406$, B es el ancho medio de la señal para el cálculo y θ_B es el ángulo correspondiente con el máximo de la señal más intensa ($2\theta_B$). Los cálculos se realizaron a partir del patrón de difracción experimental y mediante el uso de la ecuación de Debye-Scherrer.

Por otra parte, se diseñó un equipo para los estudios preliminares para la fabricación de películas delgadas, que se pretende mejorar para la realización de estudios posteriores. Aquí solo se describe brevemente parte del estudio con resultados favorables que se lograron. Para la formación de películas se trabajó con un magnetrón marga LG 2n246 y potencia de 6324W. Este dispositivo transforma la energía eléctrica en energía electromagnética en forma de microondas. Se utilizó como cámara un desecador marca PYREX para alto vacío, con capacidad de 2500 mL. Se trabajó a 200 voltios para 50, 75 y 100 watts de potencia, en tiempos de 10 a 20 minutos. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Crecimiento promedio de los granos del material policristalino.

Propiedad	Valores obtenidos		
Potencia Tiempo Tamaño	100W 20 min 10 nm	100W 15 min 10 nm	100W 10 min 8 nm
Potencia Tiempo Tamaño	75W 20 min 11 nm	75W 15 min 9 nm	75W 10 min 9 nm
Potencia Tiempo Tamaño	50W 20 min 12 nm	50W 15 min 9 nm	50W 10 min 9 nm

Así las películas obtenidas por este método fueron analizadas y estudiadas por Difracción de Rayos-X, y empleando la ecuación de Debye-Scherrer se obtuvieron tamaños de grano más pequeños. Con estos datos fue posible construir gráficas de tamaño de grano contra tiempo de formación de las mismas.

Se comprobó también que las películas cristalizaron en una estructura tipo Casiterita.

Como se puede observar en la figura 15 para las potencias menores, 75 y 50 watts, entre mayor es el tiempo de depósito se podría asumir que la película crece más uniformemente y el tamaño de grano muestra una tendencia de aumento conforme aumenta el tiempo. La gráfica que corresponde a 100 Watts se puede observar una atenuación constante en los tiempos de 15 y 20 minutos. Así en esta última parte del trabajo se muestra la posibilidad de óbtener películas de otros materiales con equipos de fabricación institucional.

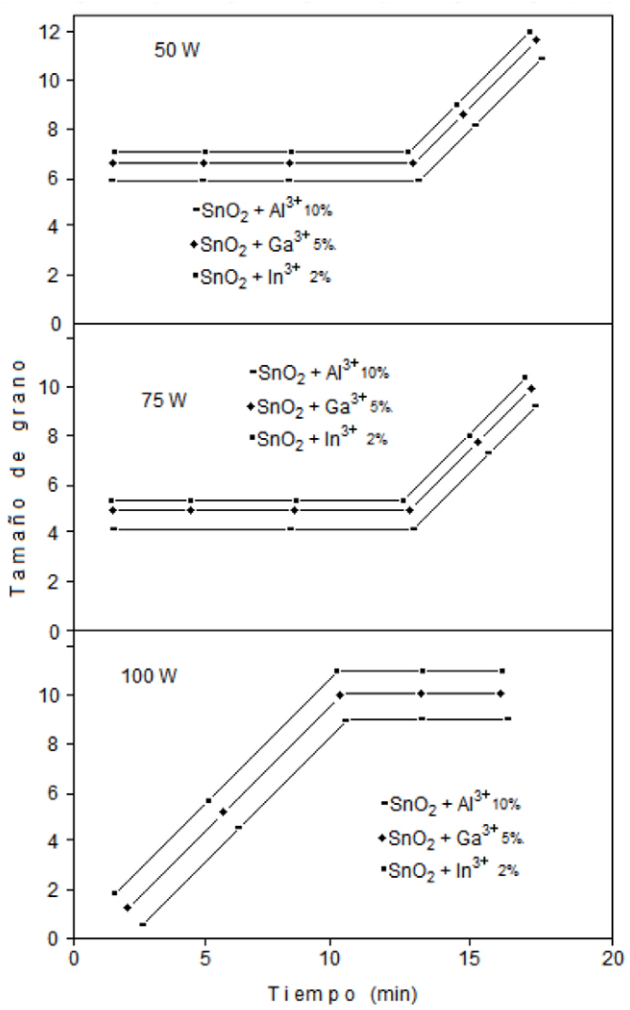


Figura 15. Tamaño de grano vs Tiempo de depósito de las capas de los nanosemiconductores de SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+}.

Conclusiones

Lo sobresaliente de estos nanosemiconductores de SnO_2, es que en magnitudes nanométricas, la sensibilidad de detección aumenta. Esto ha sido notorio, pues ya en diversas publicaciones de artículos, se menciona como varía la detección de gases en un material masivo, o de tamaño de magnitudes macroscópicas y en materiales nanométricos (Weller, 1993). Solo que en este trabajo se logró sintetizar y realizar estudios de DRX, ATD/TG, MEB y propiedades dieléctricas de los nanosemiconductores de SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+}, los cuales mostraron sensibilidad al CO en el aire y CO en agua, ya que se quería demostrar que fueran eficientes en ambientes húmedos.

Así mismo, se pudo determinar que la reacción química ocurre cuando el monóxido de carbono hace contacto con el nanosemiconductor, provocando que la resistencia eléctrica caiga o disminuya. Esto es, el oxígeno del aire en forma de O^-, produce o genera adsorbatos de oxígeno en la superficie y bordes del semiconductor, los cuales al irse consumiendo llegan a un nuevo equilibrio menor, lo cual fue confirmado por la barrera de potencial baja, y por la caída en la resistencia.

Estos nanosemiconductores de SnO_2 dopados al 10% de Al^{3+}, 5% de Ga^{3+} y 2% de In^{3+} mostraron que la detección de CO varía con la temperatura entre 350 y 415°C. Siendo la concentración máxima detectada de 215 ppm. También podría asumirse que al continuar aumentando la concentración de Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} se podría disminuir aún más el tamaño de grano y la Temperatura también de detección también.

Se lograron fabricar películas de nanosemiconductores de SnO_2 con impurezas de Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, para aplicaciones en sensores de monóxido de carbono.

Agradecimientos

Agradecimientos al laboratorio de física de sensores del CCADET de la UNAM. Así mismo, a la USAII de la Facultad de Química de la UNAM.

Referencias

Aguilar Leyva J., Maldonado A., Olvera M. de la L. (2012). Aplicación de películas delgadas de SnO_2 y SnO_2:Ru como sensores de propano, *Superficies y Vacío*, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. 25 (2), p117-121.

Brandt R. K., Hughes M: R. Bourget L P. Truszkowsda K. Greenler R. G. (2003). The interpretation of CO adsorbrd on Pt/SiO_2 of two defferent particle size distributions, *Surface Science*, 286 (1-2), p 15-25.

Cabezas M., Baby R., Cabanillas E., Lamas D., Wlsöe de Reca N. E. (2002). Sensor construido con óxido de estaño dopado con óxido de Al, *J. of Mat. Sci.* 35 p. 5563-5567.

Crana, (2013). Centro de Recursos Ambientales de Navarra, folleto en PDF de 1.14 Mb, p. 31.

Dräger Safety AG & Co. KGaA, (2009). Marketing Communications, *Revalstrasse* 1 23560 Luebeck, Germany, www.draeger.com.

Dobrovol'skii Yu.A., Kalinnikov G. V., (1992). Oxygen chemisorption by SnO_2- based oxide electrode tin solid electrolytes, *Electrokhimiya*, 28, 10, p. 15567-1575.

Fong N. R., Berini P. and Tait R. N. (2012). Modeling and desing of hydrogen gas sensors based on a membrne supported surface plasmon waveguide, Sensor & Actuators: B. *Chemical, Elsevier* B. V.: 285-91, doi: 10.1016//j.snb.2011.10.033.

Katzung Bertram G., Masters Susan B., Trevor Anthony J. (2014). Farmacología básica y clínica, Lange Medical Book, 11ª Ed. McGraw-Hill, México, p. 987-998.

Kittel Charles, (1996). Introduction to Solid State Physics, eighth edition, chapter 8, John Wiley & Sons, Inc. p 185-218.

Matheson (2016). Gas Data Book, Lower and upper explosive limits for flammable gases and vapors (LEL/UEL), 1ª Ed. U. S. A. p 443.

NIST 69: National Institute of Standards and Technology, U. S. Departament of Commerce, Libro de la Web de química de NIST, (2017). By the U. S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. Copyright for NIST Standard reference data is governed by the Standard Reference Data Act.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969). Effective Radii in Oxides and Fluorides, *Acta Crystallography*, B 25, pp 925 -927.

Teitelbaum Daniel T. (2009). Introducción a la toxicología ocupacional y ambiental. 5ª Ed. Cap. 56, p. 135.

Yamazoe N., Fuchigami J., Kishikawa M., Seiyama T. (2009). Interactions of tin oxide surface with O_2, H_2O and H_2, *Surf. Sci.* 86, p 335-340.

Zhang L., Zhou L. U. Jizhen Z. Yang H, Han P, Chen Y, Zhang Q. (2012). Citrate sol-gel combustion preparation and Photoluminiscence properties of YAG: Ce phosphors. *Journal or Rare Earths, Elsevier*, vol. 30-4, p 289-296.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Síntesis de nanopartículas luminiscentes $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$

Chávez Martínez Margarita[1], Salcedo Luna María Cecilia[2], Hernández Martínez Leonardo[1], Ávila Jiménez Miguel[1], Monsalvo Hernández Alberto[3], Soto Téllez María de la Luz

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Laboratorio de Rayos-X, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

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

Recibido:
30/abril/2018

Aceptado:
4/agosto/2018

Palabras clave:
$Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, luminiscencia, coprecipitación

Keywords:
$Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, luminiscene, coprecipitation

RESUMEN

Se realizó la síntesis de nanopartículas luminiscentes de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ por coprecipitación. De los datos de difracción de rayos X y mediante un refinamiento de Rietveld se logró dilucidar la estructura tipo Esfalerita con parámetro de red a = 5.411 Å, ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, Z: 4, M = 97.322 g/mol, Vol = 158.43 $Å^3$, Dx = 4.063 g/cm^3, Color: blanco, SG: F 43m (216), porcentaje en peso: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08, porcentaje atómico: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00; Rwp = 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0. Los cambios térmicos en la formación de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ ocurrieron a 50, 80, 200°C y estabilidad de fase debajo de 380°C. La luminiscencia se produjo con la excitación de longitud de onda de 375 a 420 nm, ocasionando emisión de 350 a 540 nm en la zona del verde, y otra emisión en la zona del rojo anaranjado de 570 a 770 nm. La morfología fue de esferas de tamaños nanométricos de 5 a 100nm.

ABSTRACT

The synthesis of luminescent nanoparticles of $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ was carried out by coprecipitation. From the X-ray diffraction data and through a refinement of Rietveld, it was possible to elucidate a structure type Sphalerite with network parameter a= 5.411 Å, angles $\alpha=\beta=\gamma= 90°$, Z: 4, M= 97.322 g/mol, V= 158.43A^3, Dx= 4.063 g/cm^3, Color: white, SG: F 43m (216), percent by weight: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08, atomic percent: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00, Rwp = 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0. The thermal changes in the formation of $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ occurred at 50, 80, 200°C, and phase stability below 380°C. The luminescence occurred when the excitation was at a wavelength of 375 a 420 nm, causing emission of 350 at 540 nm in the green zone, and another emission in the orange-red zone of 570 at 770 nm. The morphology was of spheres of nanometric sizes from 5 to 100 nm.

Introducción

En el estudio y desarrollo de materiales del orden nanométrico, el tamaño de una nanopartícula-aceptado actualmente está comprendido entre 1 y 100 nanómetros. Lo cual indica que el tamaño nano (prefijo latino *enanus*) indica que es mil millones de veces menor en cualquier tipo de unidad, tales como, tiempo, longitud, tamaño, etc. La nanotecnología es la exploración de un cosmos en miniatura (Acosta, 2016).

En 1857 uno de los trabajos de Michael Faraday relacionado con las propiedades ópticas del oro, dieron como resultado que al variar el tamaño de las partículas de una sal de oro produjo varios colores, su trabajo concluyo con una frase: "Una nueva variación de tamaño diminuto de las partícula de las sales de oro produjeron varios colores", refiriéndose a sus estudios de partículas coloidales de oro con tamaños nanométricos. Así es como surgió el nombre de nanopartículas, con el postulado: "El control del tamaño de un material puede llevar a nuevas propiedades". Esto fue demostrado con la temperatura de fusión de nanopartículas de oro de 427°C, comparada con la temperatura de fusión del oro en bulto de 1064°C (Drexler, 2012).

Tuvieron que pasar más de cien años para continuar con el legado de Michel Faraday. En 1965 Richard Feynman obtuvo el Premio Nobel de Física, quien hizo referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología con su trabajo: "En el fondo hay espacio de sobra". La charla fue en 1959 sobre nanotecnología con enfoques arriba-abajo llamada "There´s plenity of room at the bottom" (Feynman, 1979).

Hasta finales del siglo XX pasado y comienzos del siglo XXI actual, en el que la nonotecnología por fin dio el paso decisivo. Se mencionara un acontecimiento novedoso ocurrido en 2007 para ejemplificar una contribución a nanoescala. Angela Belcher y colegas (Belcher et al., 2007; Yun et al., 2009) construyeron una batería de iones litio mediante un procedimiento de bajo costo, no maligno para el medio ambiente, con la misma capacidad y rendimiento de energía como las baterías recargables con tecnología de última generación, las cuales se utilizan en computadoras portátiles, smartphones, teléfonos celulares principalmente. También están las pilas de litio de botón que se utilizan en relojes, motherboards, calculadoras entre otros equipos electrónicos (Meador, 2010).

Así que, al dar inicio a la era de la nanotecnología, es como se tienen expectativas en avances en la medicina, en materiales más inteligentes y más ligeros, en sistemas energéticos más limpios, en dispositivos electrónicos más rápidos y eficientes, en materiales avanzados que sean más inteligentes y multifuncionales, con mayor adaptabilidad por mencionar algunos (Allhoff, 2010).

Existen artículos en los que se reporta la eficiencia de nano-partículas cristalinas de sulfuro de zinc dopadas con manganeso, que presentan propiedad luminiscente del 18% y tiempo de vida corto. (Bhargava et al., 2004). La luminiscencia y el tiempo de decaimiento se encuentra que aumenta conforme decrece el tamaño de partícula. Este resultado sugiere que sistemas nanocristalinos de ZnS:Mn pueden formar una nueva clase de material luminiscente.

Se podría asumir que existen dos retos principales en el desarrollo de nanopartículas: primero, como obtener y caracterizar de manera correcta y adecuada las nanopartículas, y segundo, como utilizar sus propiedades para crear objetos macrométricos a partir de unidades nanoescalares.

Así que el presente trabajo muestra la síntesis y estudio de nanopartículas de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ para conocer el comportamiento de emisión luminiscente. Para lo cual se partió de varias composiciones con impurezas de manganeso dentro de la relación (1:1) de Zn-Mn, hasta que se encontró (0.95:0.05) respectivamente, a temperatura ambiente para la fotolumniscencia relacionada con el ión Mn^{2+} en la región UV, así como las energías correspondientes de excitación de los mismos en la región visible.

Para dar una explicación a este fenómeno se propuso explicarlo por centros o puntos de emisión llamados Quantum dot o punto cuántico. Esto es, una nanoestructura cristalina que puede transformar la luz mediante una absorción y emisión de luz y cuando lo hacen lo manifiestan en luces de colores. Las aplicaciones pueden ser variadas por su brillo y pequeño tamaño en equipos electrónicos, por ejemplo, en aumentar la resolución de diversas pantallas en de tv, cpus, teléfonos, de ultrasonidos, de microscopios, entre otros.

Metodología

Para la síntesis de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ se utilizaron reactivos grado analítico con pureza del 99.99% marca Aldrich. Se realizaron los cálculos estequiométricos para la síntesis de 2 g del compuesto nanoluminiscente. Las cantidades calculadas se pesaron en una balanza analítica OERTLING modelo NA 114 con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. El material de vidrio empleado fue marca pyrex. Se preparó una solución (A) con 1.623 g

de sulfuro de sodio nonahidratado $Na_2S{\cdot}9H_2O$ en 50 mL de metanol CH_3OH. Por otra parte, se preparó otra solución (B) con 4.28 g de acetato de zinc dihidratado $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, y 0.252 g acetato de manganeso tetrahidratado, $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ en 50 mL de metanol. Ambas soluciones se agitaron por separado durante 20 min o hasta que se disolvieran las substancias; cubriendo los vasos con un vidrio de reloj para evitar la evaporación del metanol, para lo que se utilizó una parrilla con agitación y calentamiento Thermolyne SP 131325/03407-10. A esta última solución se adicionaron 0.2 g de ácido tartárico $C_4H_6O_6$ continuando con la agitación durante 5 minutos más. El pH de esta solución fue de 3.7. Para las mediciones de pH se utilizó un Phmetro marca OHAUS S T 20 Ph 0-14/A. A la solución (B) se le añadió poco a poco la solución (A) formándose un precipitado blanco, el pH de precipitación fue de 8.2. El precipitado formado se separó por centrifugación a 4000 R.P.M. durante 10 minutos en una centrifuga marca SOLBAT con reostato de 5000 R.P.M. y capacidad de 16 tubos de 20 mL. El producto obtenido así, se colocó en un embudo de filtración por gravedad provisto de papel filtro WHATMAN grado 5, se lavó tres veces con metanol. Este sólido fue colocado en una navecilla de alúmina marca LAUKA y se llevó a secar a 50°C durante 24 horas en un horno de secado FELISA FE-293. Una vez seco se molió en mortero de ágata de 100 mm de diámetro con pistilo, marca SUPPLIES. Luego se pasó por malla # 325, con un tamiz marca FIICSA para poder ser analizados y estudiados mediante DRX, ATD/TG, MEB y propiedades luminiscentes. Antes de ser analizado y estudiado, el producto fue llevado a una cámara de luz ultravioleta PURIKOR Pkuv-3-aav-pk, para ver la región en que se observará luminiscencia.

El nuevo compuesto sintetizado se sometió a Análisis Térmico Diferencial/Térmico gravimétrico (ATD/TG), con un equipo SHIMADZU DTA-50, TGA-50 para la determinación de la temperatura de formación de la fase $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$. Por otra parte, el producto obtenido se caracterizó por Difracción de Rayos-X de Polvos (DRX) con 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. Con una parte del polvo se elaboran pastillas de 0.25 g para la caracterización óptica.

Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) se realizaron con un espectrofotómetro marca Jovin-Yvon, modelo U1000, acoplado a un fotomultiplicador de GaAs con un sistema de recuento de fotones convencional. Se utilizó un láser de Argón con radiación excitante máxima de 488nm de longitud de onda y potencia de salida de 200mW. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

Síntesis

Las reacciones de obtención del $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ ocurrieron rápidamente y secuencialmente. Primero ocurre solvatación con los acetatos metálicos y el metanol. Posteriormente al añadir un agente precipitante como lo es el sulfuro de sodio, Na_2S igualmente en presencia de metanol, el cual tiene un pH neutro, es no oxidante; permitió que las subsecuentes reacciones de solvatación o disolución, y precipitación no llegaran a colores obscuros, es decir, impidió la oxidación. El proceso por el cual una sal se disuelve en agua se denomina solvatación. En este caso el disolvente es alcohol metílico, cuya fuerza intermolecular es dipolo-dipolo, por una parte. Por otra, los acetatos metálicos se separaron en cationes metálicos (Mn^{2+} y Zn^{2+}) y en el ión poliatómico CH_3COOH^{-}. Así los cationes interactuaron con el dipolo negativo del metanol que es el oxígeno; mientras que el anión interactuó con el dipolo positivo del metanol que es el hidrógeno. En tanto, el azufre interactuó con dipolos positivos del metanol. El sodio interactúa con los dipolos negativos del metanol y el acetato, que son los oxígenos. En la figura 1, se trata de explicar el proceso solvatación. Las ecuaciones químicas (1), (2), (3) y (4) explican el proceso de solvatación y precipitación.

$$Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O_{(s)} + CH_3OH_{(líq)} \rightarrow CH_3OMnHOOCCH_3{\cdot}4H_2O{\downarrow}_{(gelatinoso)} \quad \text{ec. (1)}$$

$$Zn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O_{(s)} + CH_3OH_{(líq)} \rightarrow CH_3OZnHOOCCH_3{\cdot}2H_2O{\downarrow}_{(gelatinoso)} \quad \text{ec. (2)}$$

$$Na_2S{\cdot}9H_2O_{(s)} + CH_3OH_{(líq)} \rightarrow CH_3ONaHS + NaOH + 8H_2O + 1/2H_{2(g)}{\downarrow}_{(gelatinoso)} \quad \text{ec. (3)}$$

$$CH_3OMnHOOCCH_3{\cdot}4H_2O{\downarrow}_{(gelatinoso)} + CH_3OZnHOOCCH_3{\cdot}2H_2O{\downarrow}_{(gelatinoso)} \xrightarrow{\Delta} Zn_{0.95}Mn_{0.05}S_{(s)} \quad \text{ec. (4)}$$

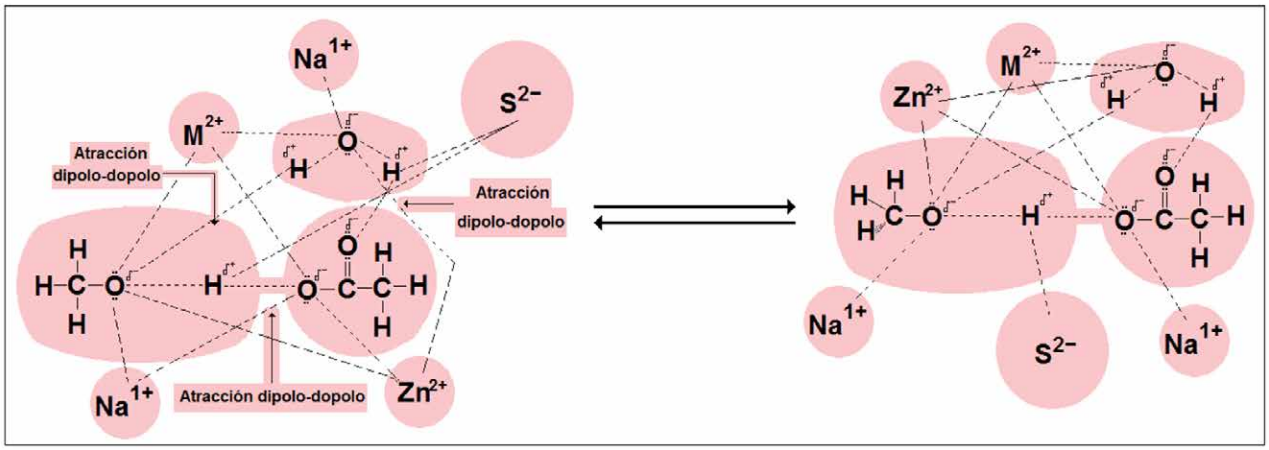


Figura 1. Interacciones de especies químicas involucradas en la solvatación para la obtención de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$.

Cálculos estequiométricos

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
219.15 g/mol → 100% → 4.323 g
64.409 g/mol → 29.34% → 1.275 g

$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
244.938 g/mol → 100% → 0.254 g
54.398 g/mol → 22.429% → 0.057 g

$Na_2S \cdot 9H_2O$
78.065 g/mol → 100% → 1.626 g
32.065 g/mol → 41.075% → 0.608 g

Difracción de Rayos - X

El patrón de difracción de rayos – X obtenido experimentalmente, mostró ruido de fondo fuerte o grueso característico de muestras que contienen manganeso. Se logró identificar la fase de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, utilizando la base de datos del Powder Diffraction File, International Centre for Diffaction Data (PDF – ICDD, 2018), correspondiente a la tarjeta 04-004-0204. Los valores de 2θ obtenidos de la muestra: 24.5487x, 1.913080_5 y 1.631480_3 corresponden a las señales de mayor intensidad cuando los rayos –X se difractaron en la muestra. La estructura determinada es tipo Esfalerita. La figura 2, muestra el difractograma del nanocompuesto luminiscente $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, con los índices o hkl correspondientes a cada señal difractada. En tanto, la figura 3 muestra el refinamiento de la estructura por el método de Rietveld. Por el análisis de DRX se logró determinar que las muestras son monofásicas hasta una concentración de Mn = 0.05. Así mismo el tamaño de celda disminuyó a medida que la concentración de Manganeso aumentó. A concentraciones mayores se comprobó pierde la simetría cubica.

La masa molecular es de 96.92 g/mol; el volumen es 158.43 Å; la densidad es 4.063 g/cm^3. El color de la muestra es blanco, pero que al ser comparado con el sistema de colores CPK, convención química de colores corresponde a un amarillo muy pálido o amarillento. El sistema de colores fue desarrollado por Robert Corey, Linus Pauling y Walter Koltun; (Corey and Pauling, 1953), (Koltun, 1965).

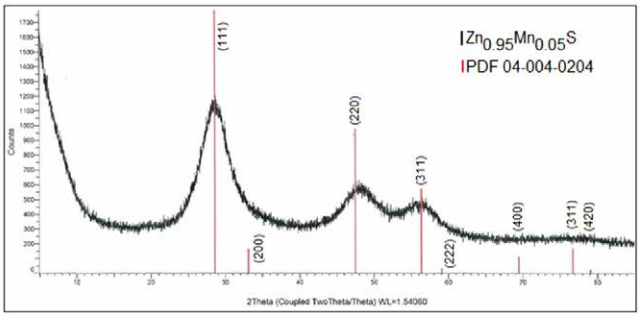


Figura 2. Identificación de la fase $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ de acuerdo al Powder Diffraction File, International Centre for Diffaction Data (PDF, ICDD). Se obtuvo una sola fase cristalina correspondiente a $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$.

El grupo espacial es el de una celda cubica F43m (216). El parámetro de la celda: a = 5.411Å, presentando una estructura tipo Esfalerita ZnS. El tamaño promedio del cristal es de 290 Å y la Microdeformación es 9.54 %.

Para el refinamiento por el método de Rietveld se tomó como modelo la Esfalerita. Los valores de esta fase son los que se insertaron en el programa Full Prof. Para el refinamiento, los parámetros aplicados para el difractograma fueron el fondo (background) (polinomios C1, C2, C3 e C4) y dislocamiento. Para esta fase los parámetros refinados fueron: Factor de escala, dimensiones de la celda unitaria, parámetros del perfil

CTH (desactivados los campos Eta, V, W) y textura. Para evaluar el curso del refinamiento, si es correcto o no, se usaron los indicadores estadísticos GoF (Goodness of fit, precisión de ajuste), Rpw (weighted profile R-factor), Rexp (expected R factor), y constante observación de la calidad del gráfico diferencial (espectro observado y calculado), generados durante la iteración de los cálculos que es la llamada convergencia. Así fueron calculados un conjunto de parámetros variables que son refinados con relación a los datos digitalizados del difractograma ellos son: (A) Factor de escala: corresponde a la corrección de proporcionalidad entre patrón de difracción calculado y observado. (B) Línea base (background): corregida por medio de los datos colectados en el propio difractograma y de la interpolación entre esos puntos. Es necesario el conocimiento de la línea base, pues la misma proporciona información sobre fases amorfas que pueden ser incluidas en una rutina de cuantificación de fases involucradas. (C) Perfil de señal, que es el conjunto de funciones analíticas que modelan los efectos relacionados al perfil. (D) Parámetros de celda corregidos por la ley de Bragg ($\lambda = 2d\ \text{sen}\theta$). La indexación de las señales puede ser realizada tomando en cuenta los parámetros de celda y la intensidad calculada. (E) Factor de estructura, en donde, los parámetros variables de este factor incluyen posiciones atómicas, factores de temperatura isotrópica o anistrópica y número de ocupación. (F) Dislocamiento, que son los parámetros de corrección de dislocamiento debido a la fuga del punto focal óptico del difractómetro. (G) Orientación preferencial, corrige problemas generados en el montaje de la muestra. Los indicadores de convergencia fueron: Rwp 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0.

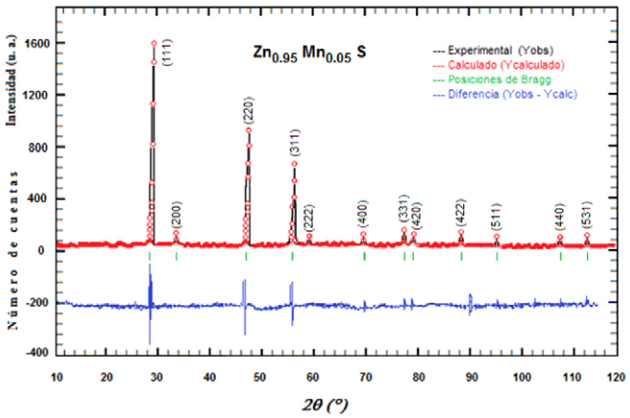


Figura 3. Patrón de difracción de Rayos – X con refinamiento por el método de Rietveld del material luminiscente $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$.

La tabla 1 muestra los datos de Difracción de Rayos-X de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$. La señales difractadas experimentalmente fueron ocho, pero después del refinamiento resultaron 16 señales indexadas. Así mismo, aparecen los valores del ángulo de incidencia 2θ, distancias interplanares, Intensidades de las señales difractadas, y los factores de estructura hkl.

Tabla 1 Datos de Difracción de Rayos-X para $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ Radiación $CuK\alpha_1$ (λ = 15406 Å)

Señal	2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl	Señal	2θ(°)	d (Å)	I/I_0	hkl
1	28.5487	**3.124040**	**99.9**	111	9	88.4358	1.104520	9.7	422
2	33.0829	2.705500	8.8	200	10	95.4107	1.041350	5.4	511
3	47.4865	**1.913080**	**52.7**	220	11	107.2743	0.956539	2.8	440
4	56.3460	**1.631480**	**31**	311	12	114.7422	0.914626	5.1	531
5	59.0931	1.562020	1.8	222	13	117.3269	0.901833	0.4	600
6	69.4193	1.352750	6.1	400	14	128.4027	0.855554	4.1	620
7	76.7065	1.241370	9	331	15	137.9680	0.825170	2.0	533
8	79.0815	1.209940	1.4	420	16	141.5639	0.815739	0.2	622

La tabla 2 exhibe los datos cristalográficos de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, tales como, las tres señales de difracción más intensas, sistema cristalino, parámetro de red y ángulos de la celda, grupo espacial, posiciones atómicas de Wyckoff, coordenadas atómicas, ocupación atómica, porcentajes atómicos y en peso, número fórmula, tipo de estructura y clasificación mineral, masa molecular, volumen, densidad atómica, color e indicadores de convergencia (Tablas internacionales de cristalografía, 2010).

Tabla 2. Datos cristalográficos de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$

d	**3.124040**	**1.913080**	**1.631480**	Coordenadas atómicas						
I	99.9	52.7	31							
Sistema: Cúbico		a = 5.411 Å		Átomo	Núm.	Posiciones Wyckoff	Simetría	x	y	z	Ocupación atómica
SG: F 43m (216)		$\alpha = \beta = \gamma = 90°$		Mn	1	4c	4,3m	0.25	0.25	0.25	0.05
Relación a/b = 1; c/b = 1				Zn	2	4c	4,3m	2.0	0.0	0.0	0.95
Rwp 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0				S	3	4a	4,3m	0.25	0.25	0.25	1.0
% en peso: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08 % Atómico: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00				Z: 4 M = 97.322 g/mol Vol.: 158.43 $Å^3$ D_x: 4.063 g/cm^3 Color: blanco				Estructura tipo Esfalerita Clasificación mineral: tipo diamante (súper grupo) 2C- grupo Calcogenoide		

La figura 4 exhibe la estructura cristalina del $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, se observa que los iones Mn^{2+} sustituyen los sitios del Zn^{2+} sin modificar la estructura cristalina. Debido a que radio iónico del Zn es de 0.74 Å y el del Mn es de 0.83 Å. Se podría asumir, que de acuerdo al porcentaje de manganeso agregado a la estructura el parámetro de red aumento un poquito respecto a la estructura original de la esfalerita con *a* = 5.406 Å (ICDD-PDF 2018).

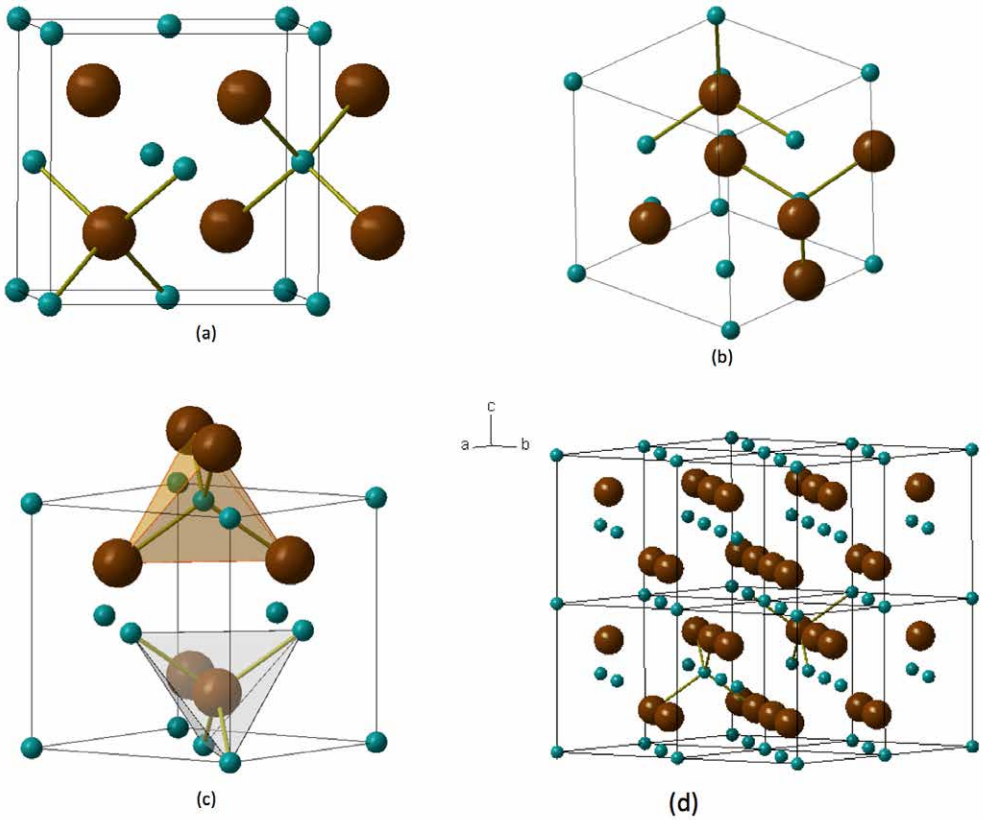


Figura 4. (a), (b), (c) y (d) modelos estructurales que presenta el $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$. Los átomos pequeños en azul representan el azufre y los átomos grandes color café a los átomos de Zn-Mn los cuales ocupan huecos tetraédricos alternados en una estructura de Bravais FCC. Todos los átomos están tetracoordinados, en (d) al duplicar los parámetros de red se obtiene un modelo de 8 celdas unitarias para observar la secuencia atómica y de apilamiento.

Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Térmico Gravimétrico ATG

El resultado de análisis térmico gravimétrico comprendió las pérdidas de peso al elevar la temperatura en una muestra cruda de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ El estudio realizado por TGA y DTA, es mostrado en el termograma de la figura 5. La curva de ATG, proporcionó información correspondiente a las temperaturas en que se detectaron cambios en la muestra de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$. Las señales en las temperaturas de cambio fueron: 50°C, 80°C y 200°C; esto puede asumirse a la pérdida por deshidratación de la muestra. Esto quiere decir, que hay pérdida de peso, se pierden moléculas de agua. En tanto en la curva de ATD, mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, en este caso Al_2O_3, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. En este caso las señales muestran procesos endotérmicos debidos a las temperaturas de fusión de los acetatos de zinc y manganeso, así como la del sulfuro de sodio. Estas temperaturas mostraron un retraso precisamente respecto a la muestra de referencia. La temperatura de formación de la fase es a 50°C. La señal de 380°C muestra la descomposición de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$, significa que la estabilidad térmica está por debajo de 380°C.

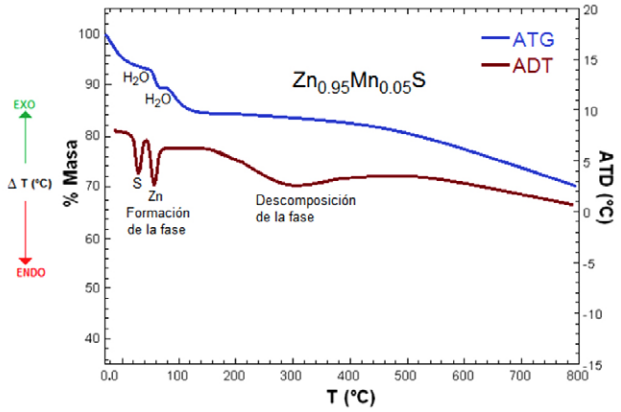


Figura 5. Gráfica DTA/TGA, pérdida de peso y cambios térmicos de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La figura 6 exhibe la micrografía de nanopartículas de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ de 5 mμ de tamaño, con magnificencia 3000 aumentos, apreciándose morfología esférica a 2 kV. En el espectro de EDS las señales más intensas fueron para azufre y zinc, también aparece la de manganeso y la señal inminente de carbono.

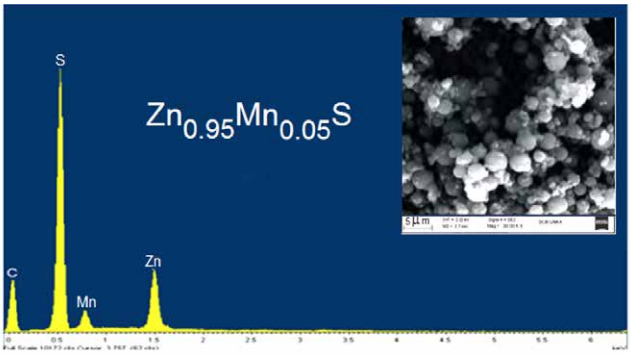


Figura 6. Espectro de EDS y morfología de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ con tamaño de 5 μm y morfología esférica.

Mediante EDS también fue posible determinar y confirmar la cantidad de elementos químicos contenidos en la muestra de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ la cual corresponde con la estequiometría de la muestra.

Propiedades luminiscentes

El $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ fue llevado a una cámara de luz ultravioleta PURIKOR Pkuv-3-aav-pk, para ver la región en que se observa luminiscencia. Se observó luminiscencia bajo luz UV de longitud de onda larga, ésta característica se atribuye a las impurezas del Mn. El espectro de la región del UV de longitud de onda larga es de 315 a 400 nm, de tal manera que la región del ultravioleta cercano es de 300 a 400 nm. Este fenómeno ocurre cuando la energía de excitación en forma de luz ultravioleta es dirigida hacia un material luminiscente. Esta luz es absorbida por centros luminiscentes excitando sus estados electrónicos emitiendo radiación visible durante el proceso de desexcitación electrónica. En el equipo de medición un rayo de luz que proviene de una lámpara de xenón pasa a través de rejillas y espejos a una longitud de onda definida para excitar la muestra. La emisión de luz del material luminiscente es detectada por un fotomultiplicador, el cual registra el espectro de luminiscencia del material.

Se fabricaron pastillas de 7 mm de diámetro. El equipo para medir luminiscencia fue un espectrofotómetro marca Spectra Pro 2300i con una cámara de xenón modelo XS-432, con empleo de luz blanca en el monocromador 1. La incidencia sobre la muestra fue a un ángulo de 45° respecto al plano de la pastilla. La luz que emitió el material fue dirigida hacia el monocromador-2 y finalmente la señal fue detectada por un fotomultiplicador y enviada a la PC.

El espectro de la figura 7, indica que la excitación provocada fue a 420 nm, con radiación UV con la cual se manifestó luminiscencia a 650 nm precisamente en el intervalo de la luz visible en el que fue observado el color verde.

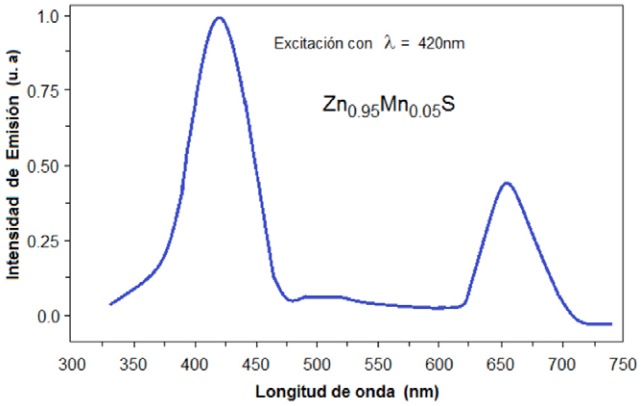


Figura 7. Espectro de excitación con longitud de onda de 420nm ocasionando luminiscencia de color verde-amarilla a 650 nm.

El espectro que se presenta en la figura 8 muestra excitación a 375 nm con radiación UV límite entre UV medio y UV cercano provocando luminiscencia verde-amarilla-naranja. Se nota un corrimiento a la derecha conforme se aumentó la concentración de impurezas de manganeso, pero al aumentar la concentración de Mn^{2+} la luminiscencia disminuyó. La emisión de luminiscencia para cada una de las muestras dopadas en concentraciones de 0.05%, 0.1%, 1.0%, 2.0% y 5.0% de Mn^{2+} fue 570, 585, 590, 600 y 620 nm respectivamente.

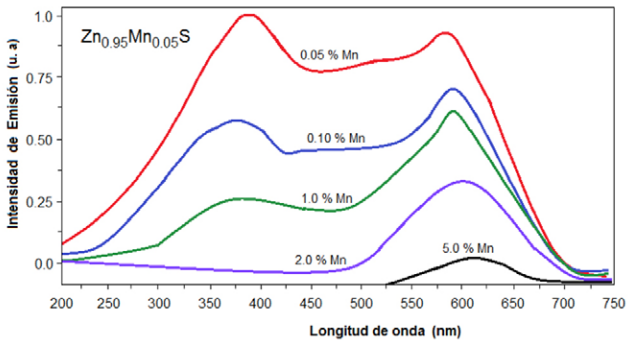


Figura 8. Espectro de excitación con longitud de onda de 375nm en el que se aprecia que a mayor porcentaje de impurezas de Mn^{2+} disminuye la luminiscencia. Se apreciaron colores verde-amarillo-naranja.

En la figura 9 se exhibe el espectro de emisión luminiscente centrado con la disminución de la escala, es decir, más cerrada, en la que se confirma luminiscencia en 572 nm de color verde para la muestra dopada con impurezas de Mn^{2+}. Pero en este espectro se observan señales en forma de hombro muy significativas de menor intensidad en el intervalo de 650 a 770 nm manifestándose luminiscencia naranja- roja, siendo la más intensa en la concentración 0.05% de Mn^{2+}.

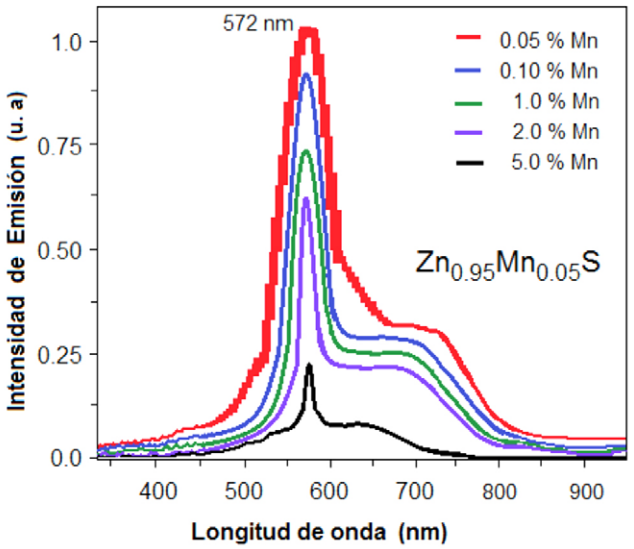


Figura 9. Espectro de emisión luminiscente en 572 nm del $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ en diferentes porcentajes de impurezas de Mn.

El conjunto de estas bandas espectrales correspondientes al Mn^{2+} las cuales son asociadas a la transición electrónica $d \rightarrow d$, del nivel 3D. Estas transiciones son de baja energía y aparecen en la región visible del espectro, lo que explica que muchas sustancias químicas con metales de transición presenten color.

La luminiscencia del manganeso se produjo por los iones Mn^{2+}, cuando la excitación fue a una longitud de onda de 420 nm, ocasionando emisión en la zona del verde-amarillo a 620 nm, y otra emisión en la zona del rojo anaranjado entre 650 y 770nm. La relación de intensidades de emisión de la segunda banda con respecto a la primera disminuyó al aumentar la concentración de iones Mn^{2+}, lo cual se puede apreciar en las figuras 8 y 9.

Las bandas anchas de excitación en 375 nm, que apropiadamente son 360, 375, 380, 395 y 400 nm en la zona del UV cercano para cada una de las concentraciones de Mn^{2+} corresponde a la banda de transferencia de carga (BTC) de $S^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. En este caso los electrones en el nivel 2p del azufre son promovidos al nivel 3d (Mn^{2+}). Por lo tanto la posición de la BTC depende del campo de los iones alrededor de S^{2-}, de la fuerza de unión de los aniones, del tamaño de los sitios de cationes y el número de coordinación (Chávez et al., 2016). La posición de BTC es determinada por la diferencia de energía entre la banda de valencia 2p (S^{2-}) y el nivel 3d (Mn^{2+}). Hoefdraad demostró que para óxidos en donde la coordinación del Mn^{2+} es 4, la posición de BTC está correlacionada con la distancia media del enlace Mn-S (Hoefdraad, 1995). Así, un corrimiento hacia menores energías de enlace sugiere un incremento en la longitud del enlace.

Una posible explicación del fenómeno de luminiscencia es debida a los centros o puntos de emisión llamados Quantum dot o punto cuántico. En principio, lo más importante es comprender el color tal como lo percibimos.

La estabilidad y pureza de un color depende de la precisión con la que se consiga manejar la longitud de onda que lo caracteriza. Se puede entender que a cada subpíxel le llegue la luz del color que corresponda. Por ejemplo para conseguir los componentes R y G (rojo y verde) se usan puntos cuánticos (Quantum Dots). Del tamaño que tengan esos "puntos", al incidir sobre ellas una fuente de luz y su correspondiente energía, emiten una luz con un color puro específico. Esto es, para conseguir luz de color rojo el tamaño de los Quantum Dots es de unos 6 nm; para el verde de unos 3 nm. Al incidir la luz azul sobre estas partículas brillarán con un color rojo puro y otro verde puro, sin tonalidades parásitas. Así, las triadas RGB en una pantalla Quantum Dot se compone de tres colores de gran pureza: el azul de la retroiluminación, más el rojo y el verde de los puntos cuánticos (Kolobkoba, 2012).

En la figura 10 se muestra la correspondencia de colores puros que pueden lograrse con los diferentes tamaños de partícula de los puntos cuánticos.

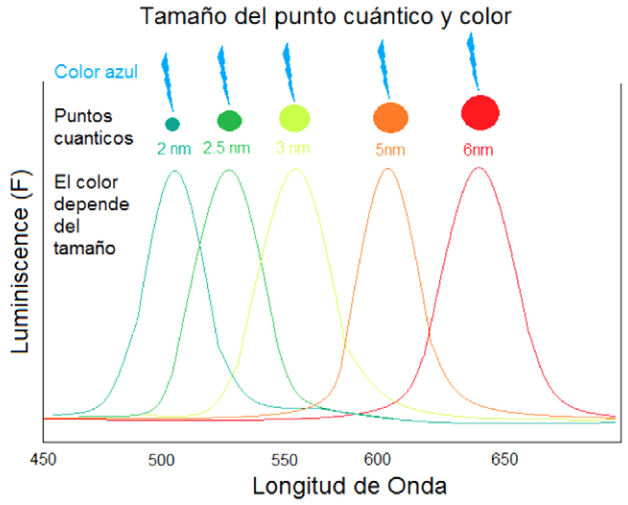


Figura 10. Tamaño de los puntos cuánticos, el color puro depende del microtamaño.

En este caso se trató de fotoluminiscencia como el resultado de singlete-singlete de relajación electrónica, en donde las transiciones de energía no involucran un cambio en el spin electrónico. El fenómeno de fluorescencia es muy sensible para analizar cambios estructurales de macromoléculas, pero su intensidad es afectada por la temperatura. Por lo que no se estudiaron cambios dependientes de la temperatura.

Conclusiones

La síntesis de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ por coprecipitación resultó un método relativamente fácil por coprecipitación de acetatos metálicos y Na_2S como precipitante. Mediante un refinamiento de Rietveld se logró dilucidar la estructura tipo Esfalerita con parámetro de red a = 5.411 Å, ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, Z: 4, M = 97.322 g/mol, Vol = 158.43 Å^3, Dx = 4.063 g/cm^3, Color: blanco, SG: F 43m (216), porcentaje en peso: Mn = 2.83; Zn = 64.08; S = 33.08, porcentaje atómico: Mn = 2.50; Zn = 47.5; S = 50.00; Rwp = 35.6; Rexp 8.4; GoF 4.0. Los cambios térmicos en la formación de $Zn_{0.95}Mn_{0.05}S$ ocurrieron a 50, 80, 200°C y estabilidad de fase debajo de 380°C. La luminiscencia se produjo con la excitación de longitud de onda de 375-420 nm, ocasionando emisiones de 570 a 650 nm manifestándose lumniniscencia en 570, 585, 590, 600 y 620 nm de colores verde-amarilla-naranja-roja, para las concentraciones de impurezas de Mn^{2+} de 0.05%, 0.1%, 1.0%, 2.0% y 5.0% respectivamente. Solo que a medida que se aumentó la concentración de Mn^{2+} la intensidad de lumniscencia disminuyó. Se podría asumir que la banda de transferencia de carga (BTC) es de $S^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. En este caso los electrones en el nivel 2p del azufre son promovidos al nivel 3d (Mn^{2+}). Cabe mencionar que los compuestos de zinc siempre presentaran termoluminiscencia amarilla muy intensa. Por otra parte, la morfología fue de esferas de tamaños nanométricos de 5 a 100nm.

Este tipo de materiales luminiscentes podrían tener aplicaciones diversas no solo en el campo de los dispositivos electrónicos mencionados en la introducción, sino que podrían ser marcadores de tumores, eliminación de microorganismos parasitarios perjudiciales en la salud, como candida albinanis u otras especies de hongos, potabilización de agua, preservación de alimentos, entre otros.

Agradecimientos

Se agradece ampliamente a la Dra. Elizabeth Garfías del Departamento de Energía de UAM Azcapotzalco por los estudios de MEB y EDS.

Referencias

Acosta Antonio J. (2016). La nonotecnología: explorando un cosmos en miniatura. Barcelona RBA Coleccionables, ISBN 978-84-473-8382-5, p 304-307.

Allhoff Fritz, Lin Patrick, moore Daniel, (2010). What is nanotechnology and why does it matter?: from science to ethics. John Wiley and Sons, ISBN 1-4051-7545-1, p 3-5.

Belcher Angela M., Yun Jung Lee, Hyunjung Yi, Woo-Jae Kim, Kisuk Kang, Soo Yun Dong, Strano Michael S, Ceder Gerbrand, (2007). Virus-built battery could power cars electronic devices. *Time*, mayo, 2007, p. 25-28.

Bhargava, R. N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. (2004). Chemical bath deposition of Mn-doped ZnS thin films using greener complexing agents: Effect of Mn-doping on the optical properties. *Physics Review Letters*, 72, p. 416-4119.

Drexler, K. Eric, (1992). Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Coputatin, New York, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-57547-X.

Feynman Richard Phillips, (1979). Entrevista a Feynman en la *revista Omni*, mayo 1979, p. 17-20.

Hoefdraad, H.E. (1995). The charge-transfer absorption band of Eu^{3+} in oxides, *Journal of solid state chemistry*, volume 15, issue2, p. 175-177.

ICDD (2018). International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (PDF) contains 778, 883 unique material data sets. ISO 9001:2018 Certification, Newton Square, Pa, U.S.A. 19073-3273.

International crystallography Tables, (2010). Uninon Internacional de cristalografía (IUCr), vol III, Birming Kynoch (Present distributor D. Reidel, Dordrecht, p. 771-789.

Kolobkoba E. V., Nikonorov, N. V., Aseev V. A. (2012). Optical Technologies silver nanoclusters influence on formation of Quantum Dots in fluoride phosfates gasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, mechanics and optics*, 5 (12), p. 453-457.

Meador, Michael A., Bradley Files, Jing Li, Harish Manohara, Dan Powell, Emilie J. Siochi, (2010). Draft Nanotechnology Roadmap, Techhnology Area 10, National, Aeronautics and Space Administration (NASA), TA10-1-TA10-23.

Wyckoff Ralph Walter Graystone, (1995). La estructura de los cristales, *Acta Cristalográfica*, A51, 649-650, p. 323-325.

Yun Jung Lee, Hyunjung Yi, Woo-Jae Kim, Kisuk Kang, Dong Soo Yun, Michael S. Strano, Gerbrand Ceder, and Angela M. Belcher, (2009). Fabricating Genetically Engineered High-Power Lithium Ion Batteries Using Multiple Virus Genes. *Science*, DOI: 10.1126/science.1171541, p. 115-119.

Cristalografía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Estructura cristalina del nuevo semiconductor cuaternario $CuVInSe_3$

Heras Sumoza Julio César[1*], Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio[1], Quintero Miguel[2], Grima-Gallardo Pedro[2,3], Marroquín Gustavo[4]

[1]Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Cristalografía. Av. Alberto Carnevalli, Mérida 5101. Venezuela.

[2]Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Centro de Estudio de Semiconductores. Av. Alberto Carnevalli, Mérida 5101. Venezuela.

[3]Centro de Investigaciones de Astronomía, Centro Nacional de Tecnologías Ópticas. Av Alberto Carnevalli, Mérida 5101. Venezuela.

[4]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, México DF 07730, México.

*Autor para correspondencia: jheras529@gmail.com, gerzon@ula.ve

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Rietveld, $CuVInSe_3$, adamantano

Keywords:
Rietveld, $CuVInSe_3$, adamantane

RESUMEN

La estructura cristalina del compuesto cuaternario $CuVInSe_3$ que pertenece al sistema $(CuInSe_2)_{1-x}(VSe)_x$ con x = 0.5, se analizó usando datos de difracción de rayos X en muestras policristalinas. Este material cristaliza en el grupo espacial tetragonal, $P\bar{4}2c$ (Nº 112), con parámetros de celda unidad a = 5.7909(4) Å, c = 11.625 (1)Å, V = 389.84(5) Å^3. El refinamiento Rietveld de 25 variables instrumentales y estructurales condujo a los factores de confiabilidad Rexp = 6.6%, Rp = 8.7%, Rwp = 8.8% y S = 1.3 para 4501 intensidades y 153 reflexiones independientes. Este compuesto tiene una estructura de tipo adamantano normal y es isoestructural con el cuaternario $CuFeInSe_3$.

ABSTRACT

The crystal structure of the quaternary compound $CuVInSe_3$ belonging to the system $(CuInSe_2)_{1-x}(VSe)_x$ with x= 0.5, was analyzed using X-ray powder diffraction data. This material crystallizes in the tetragonal space group $P\bar{4}2c$ (Nº 112), with unit cell parameters a = 5.7909(4) Å, c=11.625(1)Å, V=389.84(5)Å^3. The Rietveld refinement of 25 instrumental and structural variables led to R_{exp} = 6.6 %, R_p = 8.7 %, R_{wp} = 8.8 % and S = 1.3 for 4501 step intensities and 153 independent reflections. This compound has a normal adamantane structure and is isostructural with $CuFeInSe_3$.

Introducción

La adición de un binario II-VI a estructura calcopirita del tipo I-III-VI_2, produce aleaciones con composición $(I\text{-}III\text{-}VI_2)_{1-x}(II\text{-}VI)_x$. Todas las fases posibles cumplen las reglas para la formación de compuestos adamantano que proporcionan materiales con comportamiento semiconductor, que pertenecen a las familias de compuestos derivados del binario II-VI (Parthé 1995). Recientemente, se ha observado que cuando x = ½ se obtiene la formación de aleaciones con la composición I-II-III-VI_3 (Grima-Gallardo *et al*., 2001a; 2001b, 2002, 2007a, 2007b, 2015). En un trabajo realizado recientemente sobre el material de $CuFeInSe_3$ se encontró que este compuesto cristaliza en una estructura tetragonal primitiva con el grupo espacial $P\bar{4}2c$ (Mora *et al*., 2007) conocido como *P*-calcopirita (Höenle *et al*., 1988). Este resultado contrasta con el grupo espacial $I\bar{4}2d$ de la estructura de calcopirita I-III-VI_2 relacionada, lo que indica una degradación de la simetría pero manteniendo el volumen casi inalterado.

Este tipo de materiales han recibido últimamente considerable atención principalmente porque pueden ser útiles por sus potenciales aplicaciones en la fabricación de celdas solares de bajo costo y sus grandes efectos magneto-ópticos que se observan cuando II son átomos paramagnéticos (Shapira *et al*., 1988; Katagiri *et al*., 2009).

Actualmente estamos investigando la síntesis y caracterización estructural de las familias de compuestos calcogenuros adamantados (Delgado *et al*., 2008; 2009; 2010; 2014; 2015), y como parte de los estudios en curso, en este trabajo reportamos la síntesis y caracterización cristalográfica del nuevo compuesto cuaternario $CuVInSe_3$, que pertenece al sistema $(Cu\text{-}InSe_2)_{1-x}(VSe)_x$ donde x = ½. El estudio estructural se llevó a cabo mediante el refinamiento por el método Rietveld utilizando datos de difracción de rayos-X en polvo.

Metodología

Síntesis

Los materiales de partida (Cu, In, V y Se) con una pureza nominal de (al menos) 99,99% en peso en la relación estequiométrica se mezclaron en un tubo de cuarzo vacío y sellado con las paredes internas previamente carbonizadas. Se prepararon lingotes policristalinos de aproximadamente 1 g por la técnica habitual de fusión y recocido, bajando la temperatura de 1500 a 850 K a una velocidad de 20 K/h, manteniendo esta temperatura durante 30 días y finalmente enfriando a temperatura ambiente a una velocidad de 10 K/h.

Recolección de datos de rayos X en polvos

Una pequeña cantidad de la muestra se trituró en un mortero de ágata y se colocó sobre un porta muestra de cero background cubierto con una capa delgada de vaselina. Se utilizó un difractómetro de polvo Siemens D5005 para la recolección de datos con las condiciones dadas en la Tabla 1.

Resultados y discusión

El patrón de difracción de $CuVInSe_3$ se muestra en la Figura 1. En esta gráfica es posible observar también pequeñas cantidades de una segunda fase, que se identificó como V_3Se_4, PDF N ° 84-2431 (ICDD, 2013).

Las posiciones de las reflexiones de la fase principal ($CuVInSe_3$) se indexaron usando Dicvol04 (Boultif y Louër, 2004), que dieron una solución única en una celda tetragonal con *a* = 5,798 (2) Å y *c* = 11,630 (2) Å. Al analizar las características cristalográficas de $CuVInSe_3$ con las de otros compuestos de la familia I-II-III-VI_3, se encuentra que este material es isomorfo con $CuFeInSe_3$ el cual cristaliza con una estructura de P-calcopirita (Mora *et al*., 2007). Por lo tanto, para refinar los parámetros estructurales de $CuVInSe_3$, el grupo espacial $P\bar{4}2c$ (N° 112) y los parámetros de posición atómica de $CuFeInSe_3$ se tomaron como los valores iniciales.

Tabla 1. Parámetros experimentales para la recopilación de datos del compuesto $CuVInSe_3$.

difractómetro	Siemens D5005
Radiación	CuKα
ajustes instrumentales	40kV, 30mA
longitud de onda de $CuK\alpha_1$	λ= 1.54056 Å
monocromador	grafito
modo de escaneo	2θ/θ (reflección)
Intervalo 2θ	10-100°
tamaño de paso	0.02° (2θ)
Tiempo de conteo	40 s
rotación del espécimen	15 r.p.m.
patrón externo	cuarzo
temperatura	298(1) K

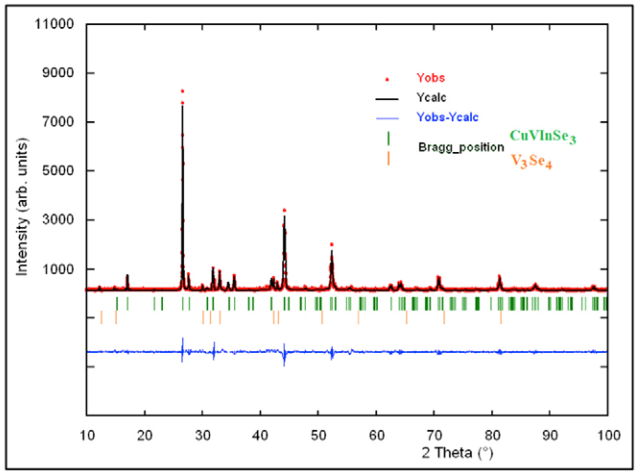


Figura 1. Gráfico final de Rietveld del $CuVInSe_3$.

El refinamiento Rietveld se realizó utilizando el programa Fullprof (Rietveld, 1969; Rodríguez-Carvajal, 1993). La celda unidad indexada se tomó como parámetros de inicio. Las posiciones atómicas del binario V_3Se_4 (Kallel y Boller, 1984) se incluyeron como fase secundaria en el refinamiento. La dependencia angular del ancho máximo del pico a la mitad del máximo (FWHM) se describió mediante la fórmula de Cagliotti (Caglioti *et al*., 1958). La función parametrizada del perfil pseudo Voigt de Thompson-Cox-Hastings (Thompson *et al*., 1987) se utilizó para la simulación del perfil de las reflexiones. El background de los datos de XRD se refinó con un polinomio con seis coeficientes. El movimiento térmico de los átomos fue descrito por un factor de temperatura isotrópico global. Las figuras de mérito finales para 25 variables instrumentales y estructurales fueron: R*exp* = 6.6%, R*p* = 8.7%, R*wp* = 8.8%, S = 1.3, para 4501 intensidades de paso y 153 reflexiones independientes.

La Figura 1 muestra el perfil observado, calculado y la diferencia para el ciclo final del refinamiento de Rietveld. El trazo inferior es la curva de diferencia entre los patrones observados y calculados. Las reflexiones de Bragg están indicadas por barras verticales. Los parámetros de celda unitaria, las coordenadas atómicas, el factor de temperatura isotrópico, las distancias de enlace y ángulo se muestran en la Tabla 2.

La información adicional que se puede extraer de este estudio basado en el método de Rietveld es un análisis semi-cuantitativo de las dos fases presentes en el patrón de difracción de rayos X (Hill y Howard, 1987). El refinamiento final convergió a los siguientes porcentajes de fracción en peso: $CuVInSe_3$ (95.3%) y V_3Se_4 (4.7%).

El $CuVInSe_3$ cristaliza con una estructura tipo P-calcopirita en un compuesto normal de estructura de adamantano (Parthé, 1995). En este compuesto cuaternario, la introducción de vanadio (V) en la composición de calcopirita $CuInSe_2$ produce un efecto de dilución que deja el volumen de la celda casi sin cambios, con una degradación de la simetría de la estructura que va de calcopirita $I\bar{4}2d$ a la estructura P-calcopirita $P\bar{4}2c$. Los aniones de Se forman una disposición compacta donde cada anión se coordina mediante cuatro cationes ubicados en las esquinas de un tetraedro ligeramente distorsionado. Todos los cationes están coordinados de manera similar por cuatro aniones. La Figura 2 muestra una vista poliédrica de la estructura cristalina con los cuatro tipos de tetraedros $CuSe_4$, VSe_4, $InSe_4$ y MSe_4 centrados en átomos donde todos los poliedros están orientados en la misma dirección y están conectados por los vértices.

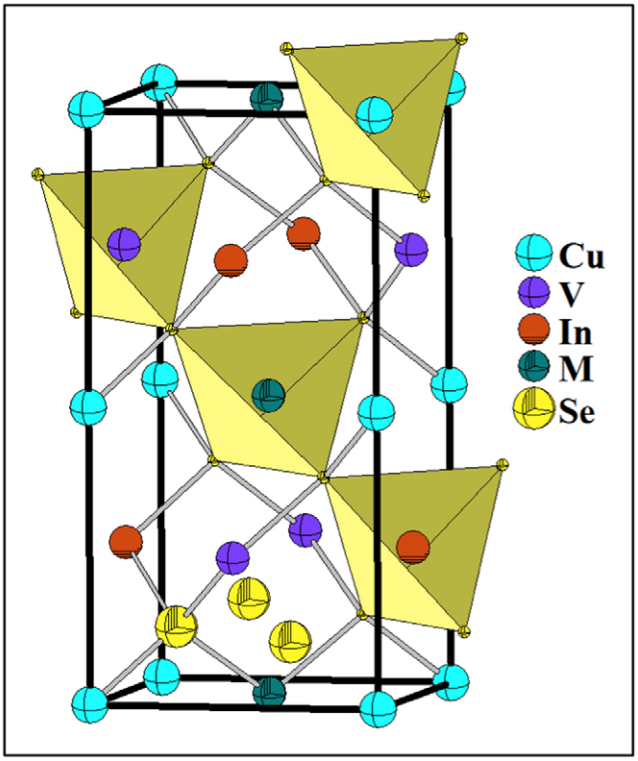


Figura 2. Diagrama de la celda unidad para el calcogenuro cuaternario $CuVInSe_3$ (selenuro de cobre vanadio e indio), que muestra los tetraedros alrededor de los cationes.

Tabla N°2 . Celda unidad, coordenadas atómicas, factores de temperatura isotrópicos, distancias de enlace(Å) y ángulos (°) para $CuVInSe_3$, derivados de M = (Cu1 + V1 + In1).

Grupo espacial , Z= 2.667 (8/3),

a = 5.7909(4) Å, c = 11.625(1) Å, V = 389.84(5) Å^3.

Atomo	Ox.	Posición	*x*	*y*	*Z*	foc	B (Å^2)
Cu	+1	*2e*	0	0	0	1	0.4(4)
V	+2	*2d*	0	½	¼	1	0.4(4)
In	+3	*2b*	½	0	¼	1	0.4(4)
		2f	½	½	0	⅓	0.4(4)
M		*2f*	½	½	0	⅓	0.4(4)
		2f	½	½	0	⅓	0.4(4)
Se	-2	*8n*	0.2553(5)	0.2572(5)	0.1231(3)	1	0.4(4)

Cu-Se	2.518(3)	V-Se	2.540(3)	In-Se	2.530(3)	M-Se	2.456(3)

Se^{iii}-Cu-Se^{iv}	108.1(1)	Se^{iii}-Cu-Se^{v}	112.1(1)	Se^{iii}-Cu-Se	108.3(1)
Se^{iv}-Cu-Se^{v}	108.3(1)	Se^{iv}-Cu-Se	112.1(1)	Se^{v}-Cu-Se	108.1(1)
Se-V-Se^{xii}	108.5(1)	Se^{x}-V-Se^{xi}	108.5(1)	Se^{x}-V-Se	108.5(1)
Se^{x}-V-Se^{xii}	111.4(1)	Se^{xi}-V-Se	111.4(1)	Se^{xi}-V-Se^{xii}	108.5(1)
Se-In-Se^{i}	107.9(1)	Se-In-Se^{viii}	111.9(1)	Se-In-Se^{ix}	108.7(1)
Se^{viii}-In-Se^{i}	108.7(1)	Se^{viii}-In-Se^{ix}	107.9(1)	Se^{i}-In-Se^{ix}	111.9(1)

Códigos de simetría: *(i) 1-x, y, 0.5-z; (ii) 1-x, 1-y, z; (iii) -x, 1-y, z; (iv) -x, y, 0.5-z; (v) x, 1-y, 0.5-z; (vi) y, 1-x, -z; (vii) 1-y, x, -z; (viii) x, -y, 0.5-z; (ix) 1-x, -y, z; (x) -y, x, -z; (xi) -x, -y, z; (xii) y, -x, -z.*

Conclusiones

Un nuevo calcogenuro cuaternario ha sido sintetizado y caracterizado estructuralmente. Los cristales de $CuVInSe_3$ pertenecen al sistema tetragonal con el grupo espacial $P\bar{4}2c$. Este material, un nuevo compuesto de la familia de semiconductores I-II-III-VI_3, tiene una estructura adamantano y consiste en una disposición tridimensional de tetraedros $CuSe_4$, VSe_4 e $InSe_4$ ligeramente distorsionados conectados por esquinas comunes.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por CDCHT-ULA y FONACIT (Subvenciones LAB-97000821, PEII-1697 y proyecto N ° 2011001341).

Referencias

Boultif, A.,Louer, D. (2004). Powder pattern indexing with the dichotomy method, *J. Appl. Cryst.* 37, 724-731.

Cagliotti, G., Paoletti, A., Ricci, F.P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nucl. Instrum*., 3, 223.

Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Quintero, M. (2008). Crystal structure of $CuFe_2InSe_4$ from X-ray powder diffraction, *J. Alloys Comp*., 454, 306-309.

Delgado, G.E., Mora, A.J., Contreras, J.E., Grima-Gallardo, P., Durán, S., Muñoz, M., Quintero, M. (2009). Crystal structure characterization of the quaternary compounds $CuFeAlSe_3$ and $CuFeGaSe_3$, *Cryst. Res. Technol*., 44, 548-552.

Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Durán, S., Muñoz, M., Quintero, M. (2010). Preparation and crystal structure characterization of $CuNiGaSe_3$ and $CuNiInSe_3$ quaternary compounds, *Bull. Mater. Sci*., 33(5), 637-640.

Delgado, G.E., Quintero, E., Tovar, R., Grima-Gallardo, P., Quintero, M. (2014). Synthesis and crystal structure of the quaternary compound $AgFe_2GaTe_4$, *J. Alloys Comp*., 613, 143-145.

Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Quintero, M., Briceño, J.M. (2015). Crystal structure of the quaternary compounds $CuFe_2AlSe_4$ and $CuFe_2GaSe_4$ from X-ray powder diffraction, *Bull. Mater. Sci*., 38(4), 1061-1064.

Grima-Gallardo, P., Cárdenas, K., Quintero, M., Ruiz, J., Delgado, G.E. (2001). X-ray diffraction (XRD) studies on $(CuAlSe_2)$x(FeSe)1−x alloys, *Mater. Res. Bull*., 36(5), 861-866.

Grima-Gallardo, P., Cárdenas, K., Molina, L., Quintero, M., Ruiz, J., Delgado, G.E., Briceño, J.M., (2001). A Comparative Study of $(Cu–III–Se2)_x$–$(FeSe)_{1—x}$ Alloys (III: Al, Ga, In) ($0 \le x \le 1$) by X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and Scanning Electron Microscopy, *phys. stat. sol. (b)*., 187(2), 395-406.

Grima Gallardo, P., Durán, S., Quintero, M., Muñoz, M., Delgado, G.E., Briceño, J.M., Romero, H., Ruiz, J. (2002). X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), and Scanning Electron Microscopy (SEM) of $(CuInSe_2)_{1—x}(VSe)_x$ Alloys ($0 \le x \le 0.5$), *phys. stat. sol. (a)*., 193(2), 217-225.

Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Delgado, G.E., Quintero, M., Ruiz, J. (2007). Preparation and investigation of the quaternary alloy $CuTaInSe_3$, *Mater. Res. Bull*., 42(12), 2067-2071.

Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Delgado, G.E., Quintero, M., Briceño, J.M., Ruiz, J. (2007)"Preparation and investigation $(Cu–III–Se_2)_{1-x}(NbSe)$ alloys (III: Ga, In) with x = 1/2" *Phys. Stat. Sol. (a)*., 204(4), 1093-1099.

Grima-Gallardo, P., Torres, S., Quintero, M., Nieves, L., Moreno, E., Delgado, G.E. (2015). Phase Diagram of $(CuInSe2)_{1-x}(FeSe)_x$ alloys, *J. Alloys Comp*., 630, 146.

Hill, R.J., Howard, J.C. (1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, *J. App. Cryst*., 20, 467-474.

Höenle, W., Kuehn, G., Boehnke, U.C. (1988). Crystal structures of two quenched Cu-In-Se phases, *Cryst. Res. Technol*., 23, 1347-1354.

International Centre for Diffraction Data (ICDD), (2013). Powder Diffraction File (Set 1-65). Newtown Square, PA, USA.

Kallel, A., Boller, H. (1984). A single-crystal structure refinement of V_3Se_4, *J. Less-Common Metals*., 102, 213-217.

Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W.S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi, A. (2009). Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*., 517, 2455-2460.

Klepp, K.O., Gurtner, D. Z (2004). Crystal structure of tricopper tetraselenidovanadate (V) Cu_2VSe_4, *Z. Krystallogr. New Cryst. Struct*., 215, 4.

Knight, K.S. (1992). The crystal-structures of $CuInSe_2$ and $CuInTe_2$, *Mater. Res. Bull*., 27, 161-167.

Mora, A.J., Delgado, G.E., Grima-Gallardo, P. (2007). Crystal structure of $CuFeInSe_3$ from X-ray powder diffraction data, *Phys. Stat. Sol. (a)*., 204(2), 547-554.

Parthé E. (1995). *Wurtzite and Sphalerite Structures*. In: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (eds), *Intermetallic Compounds, Principles and Applications*. Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, UK,.

Rietveld, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. App. Cryst*., 2, 65-71.

Rodriguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B: Cond. Matter*., 192, 55-69.

Shannon, S.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A*., 32, 751-767.

Shapira, Y., McNiff Jr., E.J., Oliveira Jr., N.F., Honig, E.D., Dwight, K., Wold, A. (1988). Magnetic properties of $Cu_2Zn_{1-x}Mn_xGeS_4$: Antiferromagnetic interactions in the wurtz-stannite structure, *Phys. Rev. B*., 37, 411.

Thompson, P., Cox, D.E., Hastings, J.B. (1987). Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3, *J. App. Cryst*., 20, 79-83.

Cristaloquímica

Estructura cristalina y molecular de un nuevo *pseudopolimorfo* del ácido 4-metilhipúrico

Guillén Guillén Marilia[1*], Mora Rodríguez Asiloé Jasmina[1], Ávila Santos Manuel[2], Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio[1]

[1]Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de cristalografía. Av. Alberto Carnevali, Mérida. C.P. 5101. Venezuela.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada, Calz Legaria 694, Col. Irrigación, Ciudad de México, C.P. 11500, México

*Autor para correspondencia: mariliag730@gmail.com, gerzon@ula.ve

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Polimorfismo,
ácido 4-metilhipúrico,
refinamiento estructural

Keywords:
Polymorphism,
4-methylhippuric acid,
structural refinement

RESUMEN

En este trabajo se presenta la estructura cristalina de un nuevo *pseudopolimorfo* de ácido 4-metilhipúrico, obtenido por molienda y reflujo en medio básico. La determinación estructural a partir de difractometría de cristal único indica que la unidad asimétrica, conformada por dos moléculas del ácido y dos moléculas de agua, cristaliza en un sistema triclínico con grupo espacial $P\bar{1}$(No.2) y parámetros de celda: a= 6.947(3)Å, b= 7.857(3)Å, c=20.114(7)Å, α=89.948(9)°, β= 83.351(1)°, γ=75.535(9)°. El empaquetamiento cristalino del ácido 4-metilhipúrico di hidratado, está estabilizado por enlaces de hidrógeno del tipo O—H···O y N—H···O, donde las moléculas de agua juegan un papel fundamental, ya que actúa como un puente entre los dímeros molécula A-molécula B del ácido a lo largo de la dirección [010]. La estructura cristalina y características del empaquetamiento de este *pseudopolimorfo* se comparan con los polimorfos I y II de ácido 4-metilhipúrico.

ABSTRACT

In this work we present the crystalline structure of a new pseudopolymorph of 4-methylhippuric acid, obtained by grinding and reflux in basic medium. The structural determination from single crystal diffractometry indicates that the asymmetric unit, formed by two acid molecules and two water molecules, crystallizes in a triclinic system with a space group $P\bar{1}$(No.2) and cell parameters: a= 6.947(3)Å, b= 7.857(3)Å, c=20.114(7)Å, α=89.948(9)°, β= 83.351(1)°, γ=75.535(9)°. The crystal packing of 4-methylhippuric di hydrated, is stabilized by of O—H···O and N—H···O hydrogen bonds type, where the water molecules play a fundamental role, as it acts as a bridge between the dimer molecule A-molecule B of the acid along the [010] direction. The crystal structure and packaging characteristics of this *pseudopolymorph* are compared with the polymorphs I and II of 4-methylhippuric acid.

Introducción

El polimorfismo forma parte de un interesante campo de investigación en estudio de materiales, y surge como consecuencia de la existencia de varias fases cristalinas producto de las distintas disposiciones espaciales que pueden adoptar las moléculas de un mismo compuesto químico en el estado sólido (McCrone, W. C., 1969; Bernstein, J., 2002); esto permite que polimorfos de un mismo compuesto exhiban propiedades físicas y químicas diferentes, tales como: solubilidad, punto de fusión, color, entre otras, propiedades de óptica no lineal y propiedades magnéticas, con importantes aplicaciones en la industria farmacéutica, alimentos, materiales e investigaciones fisicoquímicas en el estado sólido (Park. *et al* 2005). Las condiciones de cristalización (polaridad de los solventes, pH, agitación, cambios de presión, temperatura, entre otros) juegan un papel fundamental en la preparación de polimorfos; estos materiales también pueden obtenerse por molienda mecánica, reflujo, vía microondas o cambios de temperatura (Bond, A. 2009).

El polimorfismo puede dividirse en dos categorías, *polimorfismo* de *empaquetamiento* y *polimorfismo conformacional.* El primero, corresponde a las diferentes disposiciones de empaquetamiento de átomos, iones o moléculas (Lee, A., *et al* 2011), tal es el caso delas estructuras del carbono; en el diamante los átomos están unidos a una distancia C—C por enlaces simples exhibiendo una geometría tetraédrica y una estructura cúbica centrada en las caras, mientras que en el grafito, los átomos de carbono forman un sistema de anillos condensados y exhibe una estructura hexagonal compacta (Tascón, J. 2007; Cruz, A. *et al*, 2014). Por otro lado, los *polimorfos conformacionales* surgen de diferentes disposiciones espaciales que pueden adoptar las moléculas en el estado sólido debido a la rotación de los átomos unidos por enlaces sencillos (Lee, A.,*et al* 2011).

Adicional a esto, el *pseudopolimorfismo* surge como una subcategoría del polimorfismo; este término es comúnmente utilizado para describir solvatos e hidratos de un compuesto químico; es decir, compuestos en cuya red cristalina se encuentran moléculas de solvente en proporciones estequiométricas discretas (Nangia y Desirajú, 1999).

El ácido 4-metilhipúrico es un N-acilaminoácido derivado de la conjugación de *p*-xileno con el aminoácido glicina y exhibe *polimorfismo conformacional.* Se han encontrado dos formas cristalinas de este ácido, el polimorfo I cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1/c$ (No. 14) y el polimorfo II cristaliza en una celda ortorrómbica con grupo espacial $P2_12_12_1$ (No. 19). El análisis de la estructura molecular en cada polimorfo establece que cristalizan en forma neutra, la cadena lateral del anillo está conformada por un grupo amida (-CONH) unido al grupo ácido carboxílico (-COOH) a través de un átomo de carbono *no quiral* con hibridación sp^3 permitiendo la rotación alrededor del enlace C—N entre ambos grupos, permitiendo que las moléculas del ácido adopten distintas conformaciones espaciales en el estado sólido. Por otro lado, el empaquetamiento cristalino está estabilizado por interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno del tipo N—H···O y O—H···O, para el polimorfo I ambos enlaces forman anillos en el plano *ab* descritos por el grafo de segundo orden $R_4^4(20)$; mientras que en el polimorfo II se forman dímeros cíclicos ácido-amida mediante enlaces de hidrógeno del tipo O—H···O, estos dímeros se unen lo largo del eje *a* mediante enlaces de hidrógeno del tipo N—H···O (Guillén, M. *et al* 2015a, Guillén, M. *et al* 2015b).

Las distintas conformaciones que puede adoptar este N-acilaminoácido en el estado sólido permiten su estabilización en arreglos cristalinos diferentes, ya sea en forma neutra o con otras moléculas de solventes. Este trabajo tiene como objetivo presentar la determinación estructural y descripción de la estructura cristalina de un nuevo *pseudopolimorfo* de ácido 4-metilhipúrico mediante técnicas difractométricas de rayos-X en muestras policristalinas y de cristal único.

Metodología

Cristalización del ácido 4-metilhipúrico dihidratado

Se pesaron 0.0601g (0.30mmol) de ácido 4-metilhipúrico (Sigma-Aldrich co. 98% de pureza) y se aplicó molienda mecánica en un mortero de ágata por 15 minutos. El sólido obtenido se disolvió en 10mL de una mezcla metanol:etanol 1:1 y se agregó 1mL de una solución de Hidróxido de sodio 0.1M. La mezcla reactiva se colocó en reflujo durante 1 hora a 66°C con agitación magnética constante. La solución resultante se filtró y se dejó reposar. Los cristales obtenidos por evaporación lenta de solvente tienen una forma laminar. El punto de fusión medido de este cristal es de 150-152°C.

Caracterización del ácido 4-metilhipúrico dihidratado

Difracción de rayos-X en muestras policristalinas

El patrón de difracción de rayos-X en polvo se obtuvo a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens

D5005 utilizando radiación monocromática de CuKα (λ=1,54056 Å). La toma de datos se realizó en un rango de 5-50° en 2θ, con un tamaño de paso de 0,02° y tiempo de conteo de 30 segundos/paso.

Difracción de rayos-X de cristal único

La toma de datos de intensidad se realizó en un equipo Bruker AXS usando radiación de MoKα (λ=0.71073 Å) en un rango de 2.7-26.4° a temperatura ambiente (293K). Se midieron 20824 reflexiones en el siguiente rango *hkl:* −8 ≤ h ≤ 8; −9 ≤ k≤ 9; −25 ≤ l ≤ 24. La figura 1 muestra el montaje del cristal.

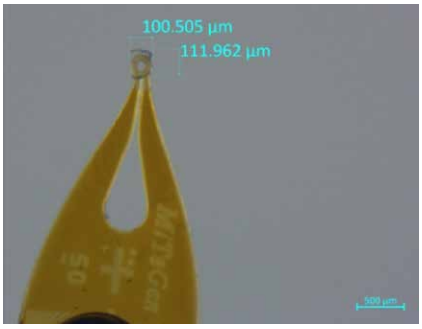


Figura 1. Montaje del cristal.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X de muestras policristalinas

La superposición de los difractogramas de polvo del material y los obtenidos previamente de los polimorfos I y II (Guillén, M. *et al* 2015a, Guillén, M. *et al* 2015b), indican la presencia de una nueva fase cristalina del ácido 4-metilhipúrico. La superposición de los patrones de difracción se muestra en la figura 2.

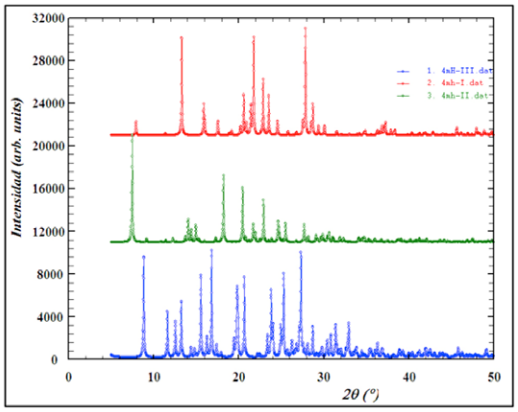


Figura 2. Superposición de los patrones de polvo polimorfo I (verde, medio), polimorfo II (rojo, arriba) y ácido 4-metilhipúrico di hidratado (azul, abajo).

El indexado de los patrones se realizó con el programa Dicvol04 (Boultif, A. y Louer, D. 2004). Esta nueva fase de ácido 4-metilhipúrico cristaliza en una celda triclínica, con parámetros de celda unidad: a=6.948(2)Å, b=7.855(8)Å, c=20.107(3)Å, α=89.93(1)°, β=83.32(2)°, γ=75.52(1)°. Las figuras de mérito del indexado son: M_{20}=47.50 y F_{20}=105.2 (0.0040, 48) (Smith y Snyder, 1979). A partir del análisis de las ausencias sistemáticas se determinó que cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico $P\bar{1}$(No.2).

La celda obtenida se refino sin modelo estructural por el método de Le Bail utilizando el programa Expo 2014 (Altomare *et al.*, 2014). La dependencia angular del ancho máximo del pico a la mitad del máximo (FWHM) fue descrito por la ecuación de Caglioti. La forma de pico se ajustó por la función de perfil pseudo-Voigt. La variación de radiación de fondo fue modelada por una función Chebyshev de 20 coeficientes. A partir de este análisis se obtiene un buen ajuste entre los patrones observado y calculado para la celda del ácido 4-metilhipúrico dihidratado, lo que indica la celda fue indexada correctamente.

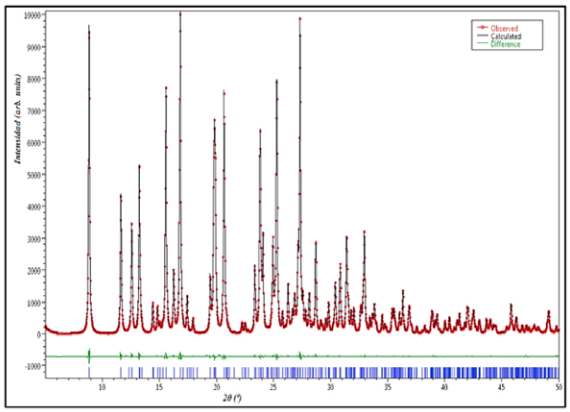


Figura 3. Ajuste entre el patrón observado y calculado sin modelo estructural para el ácido 4-metilhipúrico di hidratado.

Difracción de rayos-X de cristal único

La estructura se resolvió con una rutina de métodos directos mediante el programa Sir14 (Burla M. C., *et al* 2014) y se refinó usando el método de mínimos cuadrados con SHELXL (Sheldrick G.M. 2015). Todas las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron calculadas a través de "rinding model". En la figura 4 se muestra la unidad asimétrica del *pseudopolimorfo* de ácido 4-metilhipúrico conformada por dos moléculas del ácido en forma neutra y dos moléculas de agua.

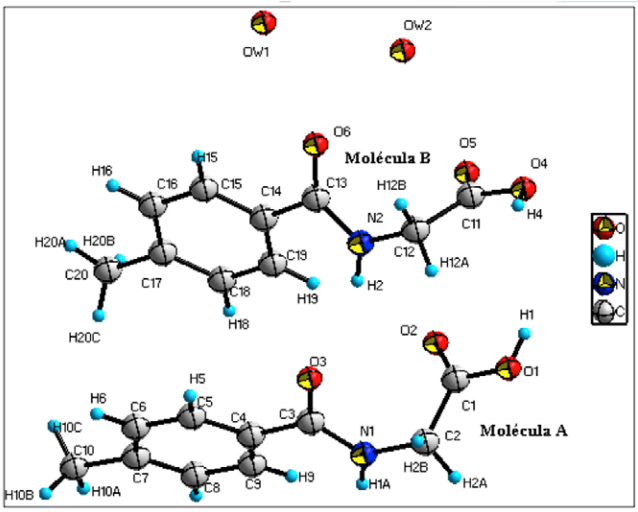


Figura 4. Unidad asimétrica del *pseudopolimorfo* de ácido 4-metilhipúrico di hidratado.

En la tabla 1 se muestran los parámetros de celda, las especificaciones en la toma de datos de intensidad y las figuras de mérito del refinamiento por el método de mínimos cuadrados. Cabe mencionar que el valor de R_{int} es alto, esto se debe a la baja calidad del cristal seleccionado para el estudio, razón por la cual se dificulta la ubicación con buena precisión de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua en el mapa de densidad de Fourier, sin embargo, las figuras de mérito convergen a valores aceptables y la bondad de ajuste (S) tiende a 1, lo que indica el buen ajuste entre el factor de estructura observado y calculado.

Las moléculas del ácido 4-metilhipúrico que comprenden la unidad asimétrica (figura 4) no se encuentran de forma plana. En la tabla 2 se encuentran los ángulos de torsión más relevantes en las moléculas del ácido. El ángulo de torsión a lo largo del enlace N1-C2 que une el grupo ácido carboxílico con el grupo amida son de -71.9(9)° para la molécula A y -81.6(9)° para la molécula B generando una disposición oblicua entre ambos grupos .

Adicional a esto, el grupo amida en cada molécula de ácido se encuentra fuera del plano del anillo aromático, cuya intersección de estos planos es de 19.93° para la molécula A y 27.78° en la molécula B.

Tabla 1. Data cristalográfica del ácido 4-metilhipúrico dihidratado

Fórmula	$C_{20}H_{44}N_2O_6x2H_2O$
Masa molecular	422.43
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$(No.2)
a [Å]	6.947(3)
b [Å]	7.857(3)
c [Å]	20.114(7)
α [°]	89.948(9)
β [°]	83.351(1)
γ [°]	75.535(9)
V [Å^3]	1055.5(7)
Z(Z´)	4(2)
ρ (calc) [g/cm^3]	1.316
μ[mm^{-1}] MoKα	0.103
F(000)	440
Uniq. (R_{int})	4303 (0.317)
[I > 2.0 σ(I)]	1604
Refinamiento	Full-matrixleast-squaresonF^2
Número de parámetros	232
R (F^2)[I> 2.0 σ(I)]	0.1192
wR2 (F^2)[I> 2.0 σ(I)]	0.3360
Bondad de ajuste en F^2	1.01
Min. and Max. Resd. Dens. [e·Å^{-3}]	-0.38, 1.00

Tabla 2. Ángulos de torsión más relevantes en las moléculas del ácido 4-metilhipurico en el *pseudopolimorfo* y su comparación con los polimorfos I y II.

Enlace	Ácido 4-metilhipúrico di hidratado (*pseudopolimorfo*)		Polimorfo I	Polimorfo II	
	Molécula A	Molécula B		Molécula A	Molécula B
O1—C1—C2—N1	176.2(6)	-173.1(6)	-169.8(2)	168.0(3)	175.4(3)
C3—N1—C2—C1	-71.9(9)	-81.6(9)	-83.4(3)	-68.3(4)	-77.9(4)
N1—C3—C4—C5	161.6(6)	153.2(7)	-169,5 (2)	-178.6(3)	147,6(3)
O3—C3—N1—C2	2.0(1)	4.7(1)	-2.3(4)	-1.9(5)	6.1(4)

El factor de empaquetamiento es de 57,3% para el *pseudopolimorfo* del ácido 4-metilhipúrico con dos espacios disponibles para moléculas de agua en las posiciones (0.114, 0.193, 0.867) y (0.886, 0.807, 0.133). El empaquetamiento cristalino está estabilizado por enlaces de hidrógeno del tipo N2—H2···O2 y N2—H2···O3, donde el grupo amida actúa como donador bifurcado generando dímeros molécula B-molécula A en el plano *ac*, este enlace puede ser descrito por el grafo $R_1^2(7)$ (Etter, M. 1990a, Etter, M. *et al* 1990b), tal como se muestra en la figura 5.

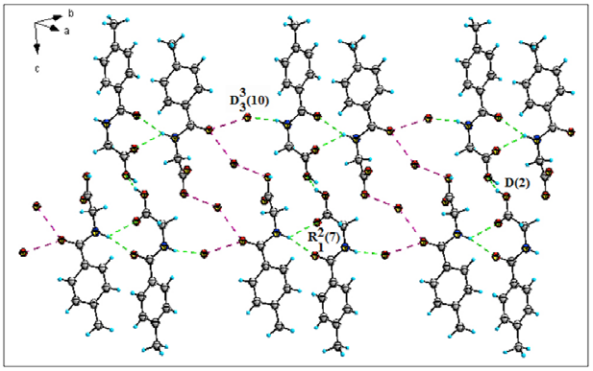


Figura 5. Unión de dímeros de las moléculas del ácido 4-metilhipúrico a través de enlaces de hidrógeno N—H···O y O—H···O donde intervienen moléculas de agua.

Las moléculas de agua juegan un papel fundamental en la estabilización de las moléculas del ácido en el estado sólido, ya que actúa como un puente entre los dímeros molécula A-molécula B a lo largo del eje *b* donde intervienen enlaces de hidrógeno del tipo N1—H1A···OW1 y OW1—H···O6 los cuales pueden ser descritos por el grafo $D_3^3(10)$.

Tabla 4. Enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en el empaquetamiento cristalino del ácdo 4-metilhipúrico dihidratado.

Enlace	D—H(Å)	H···A(Å)	D—H···A (Å)	D—H···A (°)
O1—H1···O1[(i)]	0.820	1.680	2.454(6)	156.00
N1—H1A···Ow1[(ii)]	0.860	2.100	2.940(9)	165.00
N2—H2···O2	0.860	2.540	3.167(9)	130.00
N2—H2···O3	0.860	2.270	3.000(8)	143.00
O4—H4···O4[(iii)]	0.820	1.760	2.511(8)	152.00

Códigos de simetría: [(i)]1-x,-y,1-z; [(ii)]1+x,1+y,z; [(iii)]-x,-y,1-z

Por otro lado, las moléculas del ácido se unen a lo largo de la dirección [010] mediante enlaces de hidrógeno del tipo O1—H1···O1 formando dímeros no cíclicos entre las moléculas A y pueden ser descritos por el grafo D(2) . En la figura 6 se muestra una proyección tridimensional de la celda unidad para el ácido 4-metilhipúrico di hidratado.

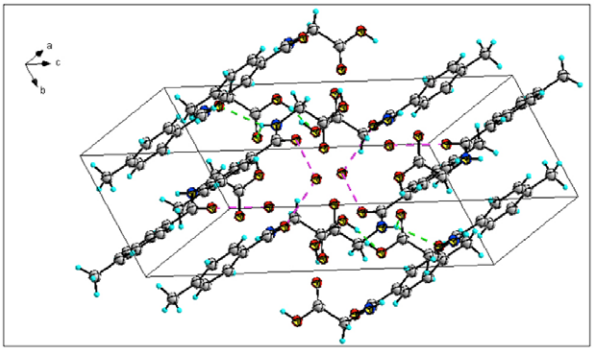


Figura 6. Proyección tridimensional de la celda unidad.

La estructura en estudio fue comparada con los polimorfos I y II del ácido 4-metilhipúrico con respecto a parámetros de celda, eficiencia del empaquetamiento cristalino, densidad y punto de fusión, ver tabla 5. De igual manera en la figura 7 se muestra la unidad asimétrica y el empaquetamiento cristalino de cada uno de los polimorfos del ácido 4-metilhipúrico, figura 7a y 7b para el polimorfo I y figura 7c y 7d para el polimorfo II. A partir de esto se encuentra que el empaquetamiento cristalino para el polimorfo I es más eficiente, esto se evidencia en que la densidad calculada del cristal y la temperatura de fusión son más altas. El empaquetamiento cristalino en este polimorfo está estabilizado por interacciones tipo enlace de hidrógeno N1—H1A···O3 que une el nitrógeno de la amida con el grupo carbonilo del ácido formando cadenas a lo largo de la dirección [100], descrito con el grafo C(5), mientras que el enlace de hidrógeno es del tipo O1—H1···O3 en la que el grupo ácido actúa como donador mientras que el grupo carbonilo de la amida actúa como aceptor formando una estructura tipo *espina de pescado* descrito por el grafo $R_4^4(20)$ en el plano *ab.*

Por otro lado, al igual que en el *pseudopolimorfo,* el ácido 4-metilhipúrico que cristaliza en la celda monoclínica (polimorfo II) exhibe la formación de dímeros cíclicos de molécula A-molécula A y molécula B-molécula B unidos mediante enlaces de hidrógeno del tipo O—H···O, dichos dímeros se estabilizan en el empaquetamiento cristalino por enlaces de hidrógeno del tipo N—H···O a lo largo del eje *b*. A partir del análisis de los patrones de enlace de hidrógeno para cada una de las estructuras se sugiere que en la formación del nuevo *pseudopolimorfo* implica la ruptura del enlace N—H···O mediante la inclusión de moléculas de agua y que estos sirvan de puente entre los dímeros del ácido.

Tabla 5. Comparación de la data cristalográfica y algunas propiedades del ácido 4-metilhipúrico dihidratado con los polimorfos I y II.

Compuesto	Polimorfo I	Polimorfo II	Polimorfo III *(este trabajo)*
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$ (No. 19)	$P2_1/c$ (No. 14)	
a [Å]	5.1732(2)	9.6313(1)	6.947(3)
b [Å]	8.286(3)	8.6587(1)	7.857(3)
c [Å]	22.264(8)	23.703(3)	20.114(7)
α [°]			89.948(9)
β [°]		94.270(3)	83.351(1)
γ [°]			75.535(9)
V [Å^3]	954.4(6)	1971.2(4)	1055.5(7)
Z(Z´)	4 (1)	8 (2)	4(2)
D(calc) [g/cm^3]	1.345	1.302	1.316
T (K)	296	293	293
Punto de fusión (°C)	163-165	160-161	150 -152
Factor de empaquetamiento (%)	69.2	66,9	67.9

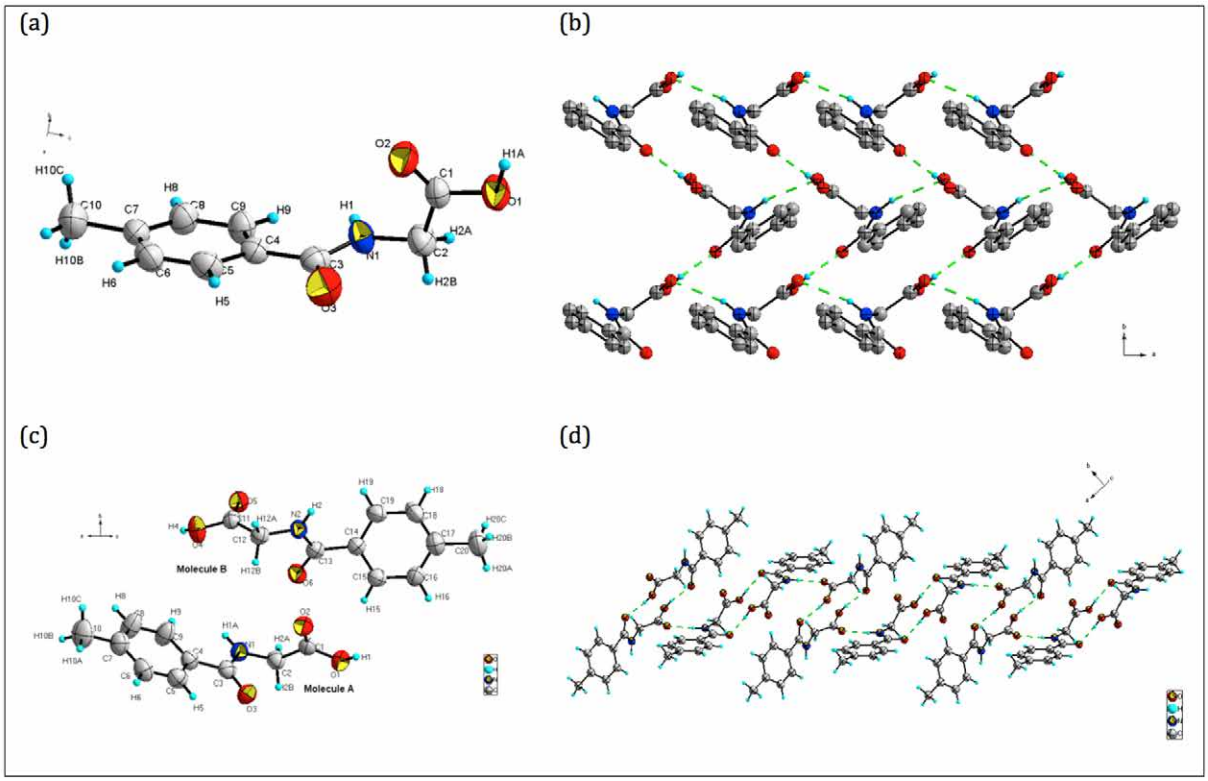


Figura 8. (a) Unidad asimétrica del polimorfo I, (b) Empaquetamiento cristalino visto desde el plano *cb*, (c) unidad asimétrica del polimorfo II, (d) Vista tridimensional de la cadena de dímeros molécula A-molécula A y molécula B-molécula B unidos por enlaces de hidrógeno del tipo N—H···O.

Conclusiones

El estudio por difracción de rayos-X en muestras policristalinas del ácido metilhipúrico, permitió identificar una nueva fase del ácido 4-metilhipúrico sistema triclínico con grupo espacial centrosimétrico $P\bar{1}$(No.2).

La determinación y refinamiento estructural por difracción de rayos-X en cristal único confirman la formación de un nuevo *pseudopolimorfo* de ácido 4-metilhipúrico (polimorfo III), cuya unidad asimétrica está conformada por dos moléculas del ácido y dos moléculas de agua.

El empaquetamiento cristalino está estabilizado por interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno del tipo O—H···O y N—H···O, donde las moléculas de agua juegan un papel fundamental en la estabilización del ácido en el estado sólido.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del CDCHTA-ULA (C-1973-16-08-B) y el FONACIT (LAB-97000821).

Referencias

Bond, A. (2009). Polymorphism in molecular crystals. *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* 13(4): 91-97.

Boultif, A.,Louer, D. (2004). Powder pattern indexing with the dichotomy method, *J. Appl. Cryst.* 37, 724-731.

Burla, M.C., Caliandro, R., Carrozzini, B., Cascarano,G. L., Cuocci, C., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A., Polidori, G. (2015). Crystal structure determination and refinement via SIR2014, J. Appl. Cryst., 48: 306–309

Cruz, A., Berstein, J. (2014). Conformational polymorphism. Chemical Reviews, 114(4): A-V.

Diamond - Crystal and Molecular Structure (2010). Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz& Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany http:// www.crystalimpact.com/diamond

Etter, M. C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds, Account of Chemical Research, 23: 120.

Etter, M. C., MacDonald, J. C.,Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. Acta crystallographica, B46: 256.

Guillén, M., Ramírez, J. W., Mora, A. J., Koteich, S., Villarroel, M., Contreras, J. E., Delgado, G. E. (2015a). Caracterización estructural de los ácidos orto, meta y para-metilhipúrico. Avances en Química, 10, 119-128.

Guillén, M., Ramírez, J. W., Mora, A. J., Delgado, G. E. (2015b). Análisis estructural de dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico, Tendencia en Docencia e Investigación en Química, 1, pp: 745-751.

McCrone, W. C. (1965). Polymorphism. In Physics and Chemistry of the Organic SolidState, Fox, D.; Labes, M. M.; Weissberger A., Eds.; Wiley-Interscience: New York, Vol. 2, pp 725-767.

Nangia, A., Desiraju, G. R. (1999). Pseudopolymorphism: Occurrencesof hydrogen bonding organic solvents in molecular crystals, Chem. Commun., 605–606.

Park, K., Evans, J. M. B. & Myerson, A. S. (2005). Determination of Solubility of Polymorphs Using Differential Scanning Calorimetry. Crystal. Growth Desing., 3, 991–995.

Sheldrick G.M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL, ActaCryst.. C71: 3–8

Spek A.L. (2009). Structure validation in chemical crystallography, ActaCryst., D65: 148-155.

Tascón, J. (2007) Materiales de carbono: estructuras y formas. Opt. Pura Apl.40 (2) 149-159.

Electroquímica

Detección electroquímica de adrenalina empleando electrodos modificados con nafión-tms

Aguilar Sánchez Rocío*, Durán Tlachino Dora Andrea, Cabrera Hilerio Sandra Luz, Gárate Morales José Luis, Cerna Cortez Jorge Raúl

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas. Av San Claudio y 22 Sur, CU, San Manuel, Puebla, C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: ras747698@gmail.com

Recibido:
11/mayo/2018

Aceptado:
12/julio/2018

Palabras clave:
Adrenalina,
Nafión-TMS,
carbón vítreo

Keywords:
Adrenaline,
Nafion-TMS,
Glassy carbon

RESUMEN

La modificación de superficies de electrodo proporciona una oportunidad única de inmovilizar catalizadores, membranas poliméricas o especies químicas en general, y por lo tanto extender la metodología electroquímica de sistemas donde se requiere un incremento de la velocidad de transferencia electrónica de reacciones redox. Diversos neurotransmisores como dopamina (DA), adrenalina (AD) y serotonina han sido estudiados empleando electrodos modificados con polímeros. En el presente trabajo estudiamos la detección de AD empleando electrodos modificados con Nafión-Trimetilsililado (Naf-TMS) el cual presenta una respuesta rápida y sensible para su posible aplicación como sensor de adrenalina en soluciones estándar. La respuesta analítica depende fuertemente del pH y los límites de detección encontrados están en el orden de concentración nanomolar en medio ácido.

ABSTRACT

The modification of electrode surfaces provides a unique opportunity to immobilize catalyst, polymeric membranes or other chemical entities, and thereby extends the electrochemical methodology to systems where promotion of charge transfer is required. Several neurotransmitters such as dopamine (DA), adrenaline (AD) and serotonin for instance, have been studied with polymer modified electrodes. In this work, we show the electrochemical properties and analytical capabilities of Nafion-trimethylsilyl (Naf-TMS) modified glassy carbon electrodes for the detection of AD in standard solutions. Detection limits in the order of nanomolar have been achieved with working ranges extending over three decades in concentration in acidic media and the analytical response strongly correlates with pH.

Introducción

Una gran variedad de fenómenos físicos y químicos involucran procesos de transferencia electrónica. Estudios experimentales y teóricos han demostrado que la transferencia electrónica puede verse afectada por el uso de superficies de electrodo modificadas (Murray, 1984). La modificación de superficies de electrodo proporciona una oportunidad única de inmovilizar catalizadores, membranas poliméricas o especies químicas en general, y por lo tanto extender la metodología electroquímica de sistemas donde se requiere un incremento de la velocidad de transferencia electrónica de reacciones redox.

Los electrodos modificados superficialmente por especies químicas inmovilizadas son diseñados deliberadamente para que la superficie despliegue, en un futuro, las propiedades químicas, electroquímicas, ópticas y/o eléctricas de la entidad química con la cual fue modificado. Es decir, el electrodo puede ser diseñado a la medida de la necesidad de alguna propiedad química o física específica. La funcionalización de una superficie de electrodo, frecuentemente proporciona mejores características de transferencia electrónica. Este fenómeno es muy atractivo desde el punto de vista de diversas aplicaciones. Un método muy versátil para modificar electrodos es a través del uso de capas poliméricas, entre las cuales el Nafión® ha sido ampliamente utilizado para insertar grandes cantidades de catalizadores y actuar como *preconcentrador* de analitos (Moore y Martin, 1986; Nagy et al., 1985). Las ventajas ofrecidas por el fenómeno de preconcentración, mediante interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas, pueden ser observadas solo al establecerse un equilibrio, el cual depende de factores como; el tamaño, carga, concentración y fuerza iónica del analito. Diversos neurotransmisores como dopamina (DA), adrenalina (AD) y serotonina han sido estudiados empleando electrodos modificados con Nafión (Özel et al., 2015). Sin embargo, la preconcentración de estas sustancias puede alcanzar el equilibrio en un periodo de tiempo de minutos. Esto puede tornarse en una desventaja cuando se requieren tiempos de respuesta muy rápidos del electrodo y el proceso de difusión lento de las especies a la matriz del Nafión, dificulta las posibles aplicaciones analíticas.

Por otro lado, los neurotransmisores son sustancias muy importantes que regulan el metabolismo en el cuerpo humano. La adrenalina AD (o epinefrina) es un neurotransmisor, producido por las glándulas suprarrenales, que regula la presión sanguínea, el ritmo cardiaco y el metabolismo de glicógeno. A pesar de regular estas funciones positivas en el cuerpo humano, su presencia también puede significar un serio problema con impactos negativos en la salud. Previamente se ha reportado que puede jugar un papel nocivo en la terapia de diversos cánceres cuando se encuentra en concentraciones tan bajas como 5 nanomol/L (Pu et al., 2012). También se han encontrado bajas concentraciones de adrenalina en enfermos de Parkinson y Alzheimer (Xu Y. et al., 2012).

Varios métodos analíticos se han reportado para la determinación de adrenalina como HPLC, electroforesis capilar y técnicas espectrofotométricas (Jenner et al., 1981; Xu X. et al., 2012), los cuales pueden presentar desventajas como: alto costo, tiempo prolongado de análisis y pretratamiento de la muestra. A este respecto, en el presente trabajo proponemos la detección de AD a partir de la modificación de electrodos con Nafión-Trimetilsililado (Murata y Noyori, 1980) (Figura 1) el cual presenta una respuesta rápida y sensible en la detección electroquímica.

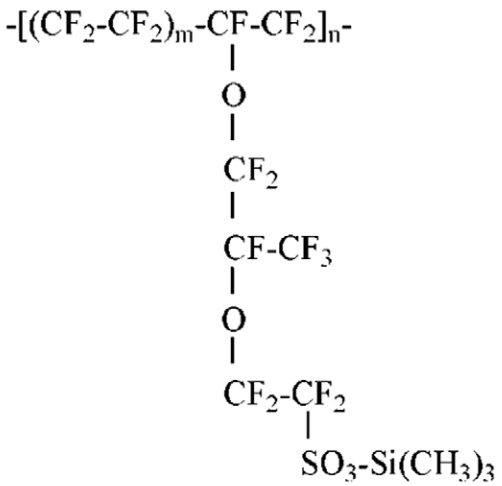


Figura 1. Estructura química del polímero Naf-TMS (Murata y Noyori, 1980).

En este trabajo empleamos el polímero Naf-TMS para modificar electrodos de carbón vítreo y estudiamos sus características electroquímicas para su posible aplicación como sensor de adrenalina en soluciones estándar.

Metodología

Reactivos y sustancias

Las sustancias Naf-TMS (sigma-aldrich), adrenalina (sigma), etanol (Baker), H_2SO_4 (Merck), $H_2NaPO_4 \cdot H_2O$ (Merck) y $HNa_2PO_4 \cdot 12H_2O$ (Merck) fueron grado reactivo y se usaron sin mayor purificación. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (Milli-Q, 18.2 MΩ) antes

de cada experimento. Las diferentes concentraciones del analito fueron preparadas por dilución. El Naf-TMS se compró como una resina en forma de perlas, las cuales fueron disueltas según se describe abajo.

Disolución de Nafión-TMS

El Naf–TMS es una resina polimérica muy resistente al ataque químico, incluso oxidantes fuertes y solventes orgánicos. Los polímeros perfluoronados interactúan muy fuertemente con sistemas binarios de solventes (Moore y Martin, 1986) a alta temperatura. En este trabajo, disolvimos el Naf-TMS en una mezcla etanol-agua (1:1) colocando la cantidad necesaria de Naf-TMS en un reactor resistente a alta presión. El reactor fue purgado con Ar y calentado a 250 °C por 2 horas. La solución obtenida fue ligeramente viscosa y transparente.

Preparación de electrodos

Se usó un electrodo de carbón vítreo (GC) como sustrato para depositar el polímero Naf-TMS. Previo a la deposición, el electrodo se pulió con alúmina de 0.1 y 0.04 mμ de diámetro, sucesivamente. Posteriormente se lavó con acetona y agua desionizada. Una vez limpio se depositó una alícuota de la solución del polímero Naf–TMS sobre el electrodo, el cual se dejó secar 15 h a temperatura ambiente.

Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se emplearon: GC desnudo, GC/Naf-TMS. Como contraelectrodo se empleó un alambre de platino y como electrodo de referencia Ag/AgCl saturado. Los estudios se realizaron con un potenciostato-galvanostato Epsilon (Bioanalytical Systems) y se empleó el software BASi-Epsilon EC (v. 2.13.77) para la adquisición y control de datos.

Resultados y discusión

Oxidación electroquímica de adrenalina (AD) en electrodos de carbón vítreo modificados con Naf-TMS

Las propiedades analíticas de electrodos modificados con Naf–TMS, se evaluaron midiendo la corriente como una función de la concentración de adrenalina como sonda redox. La Figura 2 muestra el primer barrido de una serie de voltamperogramas diferenciales de pulso en GC/Naf-TMS obtenidos para un intervalo de concentraciones de AD entre 20 nanomol/L y 0.2 milimol/L en ácido sulfúrico 0.1 M. Se puede observar una señal aguda a aproximadamente 580 mV correspondiente a la oxidación de adrenalina la cual sufre una oxidación cuasi-reversible que involucra la transferencia de dos electrones y la participación de dos protones para formar la adrenalinaquinona como se observa en el Figura 3.

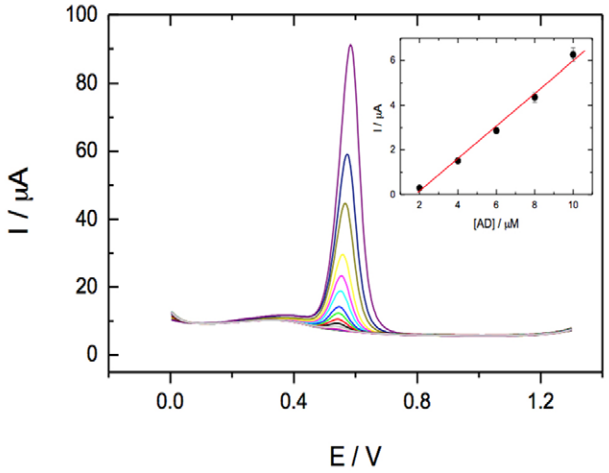


Figura 2. Voltamperogramas diferenciales de pulso obtenidos a diversas concentraciones de adrenalina en 0.1 M H_2SO_4 registrados en electrodos GC/Naf-TMS (2×10^{-8} – 2×10^{-4} M [AD]). **Recuadro**: Curva de calibración mostrada en el intervalo de concentraciones de micromoles por litro. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1}, amplitud de pulso: 50 mV, duración del pulso: 200 ms.

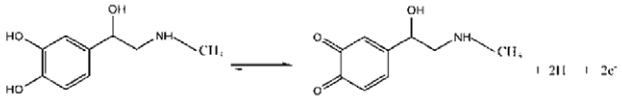


Figura 3. Reacción de oxidación electroquímica de adrenalina (Sochr et al., 2014).

En el recuadro de la Fig. 2, se muestra la respuesta lineal de la corriente de pico con la concentración de AD. La sensibilidad obtenida a partir de la pendiente fue 0.74 ± 0.03 μA/μM, y considerando una razón señal-ruido (3×ruido/sensibilidad), el límite de detección fue de 0.04 ± 0.01 μM, el cual es similar a electrodos modificados con Nafion después de la preconcentración de un analito (Nagy, 1985). El mecanismo por el cual el Naf-TMS oxida fácilmente a la AD, aún no está definido. Puesto que el Naf-TMS no es una resina de intercambio catiónico, suponemos que ésta no es la razón para facilitar la reacción de oxidación de la AD. Podemos considerar que el incremento en la sensibilidad puede ser debido a interacciones de tipo hidrofóbico. Se ha demostrado (Kumar, 2005) que las interacciones hidrofóbicas son suficientemente fuertes como para compensar repulsiones electrostáticas de especies catiónicas con

polímeros cargados positivamente. Las interacciones de éste tipo han sido muy bien documentadas (Kumar, 2005) y se ha encontrado que la adsorción de catecolaminas está favorecida en las regiones hidrofóbicas de los polímeros incrementando la corriente de oxidación. Además sí consideramos que la introducción del grupo trimetilsilil incrementa la hidrofobicidad de la película, es de esperarse que un ambiente hidrofóbico facilite aún más la oxidación de la adrenalina. Sin embargo, es importante señalar que no se puede descartar la posible existencia de interacciones de tipo electrostático, puesto que el grupo altamente ácido del grupo sulfónico del Naf-TMS podría alojar parte de la AD catiónica a éste pH. Esta suposición la demostraremos más adelante con un estudio a diferentes valores de pH.

El paso determinante de la velocidad de reacción electroquímica se puede obtener a partir de la relación de Randles-Sevick, para esto se investigó el efecto de la velocidad de barrido en la corriente de oxidación-reducción de AD como se puede observar en la Figura 4.

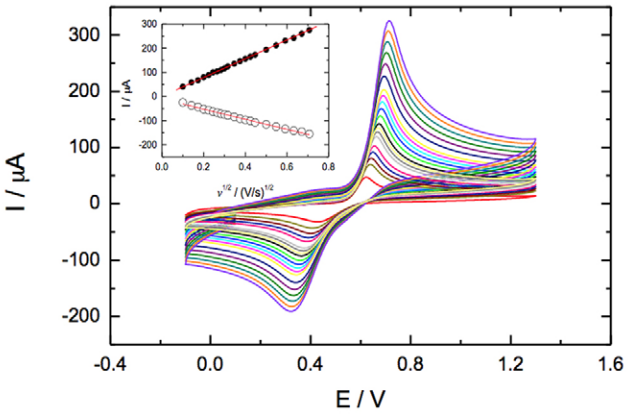


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos a velocidades de barrido de 10 a 500 mV s^{-1} registrados para 0.2 mM AD en 0.1 M H_2SO_4 empleando un electrodo GC/Naf-TMS. Recuadro: Dependencia lineal de la corriente anódica y catódica con la velocidad de barrido.

Las corrientes de oxidación y reducción en presencia de 0.2 mM de AD, se incrementan linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo que sugiere que el paso determinante de la reacción redox es la difusión.

Dependencia del pH en el comportamiento analítico de adrenalina en electrodos modificados con Naf-TMS

Las características electroquímicas de sondas redox del tipo catecolamina dependen del pH, de modo que para encontrar el medio apropiado de reacción para la oxidación de adrenalina, estudiamos el efecto del pH en la respuesta electroquímica. A partir de pH 3 en solución buffer de fosfatos, se encontraron dos picos de oxidación uno en 0.2 V y otro en 1.230 V los cuales a un pH de 11 desaparecen completamente. El primero se recorre hacia valores más negativos de potencial con la disminución del pH presentando una dependencia lineal del potencial de pico con respecto al pH mostrando una pendiente de -62 ± 2 mV por unidad de pH. Lo que implica que la transferencia de electrones está acompañada por la transferencia de protones en el mecanismo de oxidación. Este fenómeno surge de condiciones puramente termodinámicas y también refleja el tipo de interacciones involucradas en la oxidación de AD.

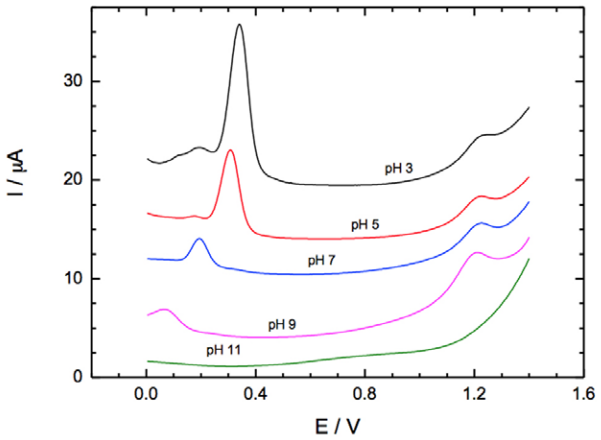


Figura 5. Voltamperogramas diferenciales de pulso obtenidos a una concentración de 20 μM AD y registrados a varios valores de pH (3-11) usando electrodos de carbón vítreo modificados con Naf-TMS. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1}, amplitud de pulso: 50 mV, duración del pulso: 200 ms.

El pico en 1.230 V, se hace visible a partir de una concentración de 4 μmol/L AD y casi no varía en su posición. Este fenómeno se observó en un intervalo de pH de 3 a 9 siendo más importante a un pH de 7 correspondiendo muy bien con los datos reportados en la literatura cuando la forma no protonada de la adrenalinaquinona se presenta (usualmente arriba de un pH 3) y permite la reacción de ciclización para formar el adrenocromo (Ghica y Brett, 2013). Se encontró que a valores extremos de pH (muy ácidos o muy básicos) el pico a potenciales de 1.230 V, desaparece completamente.

Conclusiones

Los resultados muestran algunas generalizaciones del comportamiento electroquímico de electrodos de carbón modificados con Naf-TMS. Se encontró que el polímero Naf-TMS puede mejorar el proceso de transferencia de carga y disminuir la barrera de energía para la detección de adrenalina. El proceso de transferencia de carga puede

involucrar interacciones hidrofóbicas y electrostáticas lo que permitiría modular las propiedades de las membranas para posibles aplicaciones analíticas. Estos resultados podrían contribuir a un mayor uso del Naf-TMS como modificador de electrodos en aplicaciones electroquímicas y, de algún modo, ampliar nuestro conocimiento acerca de interacciones no-covalentes de especies orgánicas e híbridas dentro de películas poliméricas. Como trabajo a futuro se planea investigar las propiedades de Naf-TMS para detectar adrenalina en presencia de sustancias interferentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT (CB-2014/243030) y VIEP-BUAP (2018/284) por el financiamiento para la realización de este proyecto. D. A. Durán Tlachino agradece la beca otorgada mediante el proyecto CONACYT (CB-2013/220624).

Referencias

Ghica M. E., Brett C. M. A. (2013). A glucose biosensor using methyl viologen redox mediator on carbon film electrodes, Anal. Lett. 46: 1379-1393.

Jenner D.A., Brown M.J., Lhoste F.J.M. (1981). Determination of α-methyldopa, α-methylnoradrenaline, noradrenaline and adrenaline in plasma using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection, . J. Chromatogr. B. 224: 507–512.

Khramov A. N., Collinson M. M. (2002). Electrogenerated Chemiluminescence of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Ion-Exchanged in Nafion–Silica Composite Films, Anal. Chem., 72: 2943-2948.

Kumar S.S., Mathiyarasu J., Phani K.L. (2005). Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode, J. Electroanal. Chem. 578: 95–103.

Moore R. B. and Martin C. R. (1986). Procedure for Preparing Solution-Cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes. Anal. Chem. 58: 2569-2570.

Murata S., Noyori R. (1980). Silylation with a per fluorinated resin sulfonic acid trimethylsilyl ester, Tetrahedon Lett. 21: 767–768.

Murray R.W. (1984). Chemically modified electrodes. Molecular design for electroanalysis, Electroanalytical Chemistry. A series of advances. Vol. 13. Pp 191-368.

Nagy G., Oke GAG, Rice M. E., Adams R. N., Moore R. B., Szentirmay M. N., Martin C. R. (1985). The effects of Δ9-tetrahydrocannabinol on potassium-evoked release of dopamine in the rat caudate nucleus: an in vivo electrochemical and in vivo microdialysis study, J. Electroanal. Chem. 188: 85–94.

Özel R. E., Hayat A., Andreescu S. (2015). Recent developments in electrochemical sensors for the detection of neurotransmitters for applications in biomedicine, Anal. Lett. 48: 1044–1069.

Pu J., Bai D., Yang X., Lu X., Xu L., Lu J. (2012). Adrernaline proliferation and increases chemoresistance in colon cáncer though induction of miR-155. Biochem. Biophys. Res. Commun. 428: 210–215.

Sochr J., Švorc L., Rievaj M., Bustin D. (2014). Sensitive electrochemical determination of yohimbine in primary bark of natural aphrodisiacs using boron-doped diamond electrode, Diamond Rel. Mater. 43: 5–11.

Xu X., Zhang H., Shi H., Ma C., Cong B., Kang W. (2012). Determination of three major catecholamines in human urine by capillary zone electrophoresis with chemiluminescence detection. Anal. Biochem. 427: 10–17.

Xu Y., Yan J., Zhou P., Li J., Gao H., Xia Y., Wang Q. (2012). Neurotransmitter receptors and cognitive dysfunction in Alzheimer's disease and Parkinson's disease, Prog. Neurobiol. 97: 1–13.

2',6'diF2,4diBrDHBIQz como inhibidor de la corrosión del acero API X120

Bernal-Clemente Yazmin[1], Rodríguez-Clemente Edelmira[1], González Nava Víctor Julián[2], Cervantes-Cuevas Humberto[2], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

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

Recibido:
11/mayo/2018

Aceptado:
12/julio/2018

Palabras clave:
Corrosión, HCl, APIX120

Keywords:
Corrosion, HCl, APIX120

RESUMEN

En el presente trabajo se hace un estudio sobre la eficiencia de inhibición de 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3 para la corrosión del acero API 5L X120 en una solución de HCl 0,5 M a 25°C utilizando diferentes técnicas electroquímicas como, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización (CP). Los resultados generales mostraron que 2',6'diF2,4diBrDHBIQz redujo significativamente la corrosión del acero API X120 con una eficiencia de inhibición de aproximadamente 93% a una concentración de inhibidor de 150 ppm mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

ABSTRACT

In the present work a study is made on the inhibition efficiency of 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3 for the corrosion of API 5L X120 steel in a solution of 0,5 M HCl at 25°C using different electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves (CP). Overall results showed that 2',6'diF2,4diBrDHBIQz significantly reduced corrosion of API X120 steel with an inhibition efficiency of approximately 93% at an inhibitor concentration of 150 ppm by electrochemical impedance spectroscopy.

Introducción

El fenómeno de la corrosión causa millonarias pérdidas en la industria, generando incrementos en los costos de producción, desfavoreciendo el costo del producto final y los niveles de productividad y competitividad de las compañías. Industrialmente más del 70% de materiales constructivos son metales y dependiendo de las características y usos, la mayoría de los metales utilizados son aceros al carbono, es decir, se trata de materiales ferrosos de baja aleación y muy susceptibles al ataque por corrosión debido a la interacción con las diferentes atmósferas predominantes o simplemente por su tendencia a reaccionar con el oxígeno del medio ambiente. (Quilyam, 2005).

Las tuberías de acero de ultra resistencia se usan para transportar petróleo y gas de una región a otra. El principal problema que conduce a un mayor costo de construcción y funcionamiento de las tuberías es su susceptibilidad a la corrosión, lo que se atribuye principalmente a la naturaleza del óxido y la microestructura del acero utilizado. (Okaguchi *et al*. 2003).

Los aceros al carbono con pequeñas cantidades de carburos y nitruros mejoran considerablemente su resistencia a la corrosión, además, la laminación controlada y el enfriamiento rápido también han producido aceros al carbono con tensiones de alto rendimiento y dureza deseable (Huang *et al*., 2010); estos aceros se conocen como acero de alta resistencia y baja aleación (HSLA), por ejemplo, API X70, API X80 y API X100.

En consecuencia, estas aleaciones se han convertido en los materiales preferidos para la construcción de tuberías de petróleo y de gas debido a su capacidad para proporcionar bajas relaciones precio-rendimiento. (Radwan *et al*.2017; Hillenbrand *et al*.2004). En el caso del acero de grado X120, se ha desarrollado un concepto básico de fabricación y aplicación de acero para tuberías de gas a alta presión.

Tabla 1. Composición química del acero API X120. (Villalobos *et al*.,2016).

Elemento	C	Si	Mn	p	S
% peso	.027	.244	1.00	.003	.005
Elemento	Cr	Mo	Ni	Al	Nb
% peso	.422	.180	1.35	.045	.024

Entre los métodos de protección contra la corrosión se encuentran los inhibidores de la corrosión, los cuales son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. (Asrar 2016; Jiménez, 2015).

Las 5,6-dihidrobenzo [4,5] imidazo [1, 2a]quinazolinas (DHBIQz), heterociclos ampliamente estudiados ya que muestran propiedades farmacológicas variadas como antifúngicos (Insuasty *et al,* 2006), antibacterianos (Bubbly, S.G., *et al.* 2011) y otras aplicaciones tales como sondas fluorescentes (Tang, L., *et al.* 2013). Los heterociclos bromoaromáticos en particular son importantes en la preparación de varios medicamentos, agroquímicos y otras especialidades químicas, por ejemplo, varios bencimidazoles bromados muestran eficiencia en electroquímica como inhibidores de la corrosión en aceros (Aljourani, J. *et al*. 2010).

Los inhibidores orgánicos o formadores de película, protegen al metal por la formación de una película hidrofóbica sobre él. Su efectividad depende de la composición química, estructura molecular y afinidad por la superficie metálica (Almagro P. 2014).

Para llevar a cabo el estudio de la inhibición de la corrosión en aceros, se han venido implementando algunas técnicas electroquímicas como lo son la espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización entre otras. El uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en la investigación de la corrosión ofrece algunas ventajas respecto a otros métodos electroquímicos, ya que es una técnica no destructiva que ofrece información sobre la naturaleza del proceso de corrosión que tiene lugar en la interface metal electrolito (Flores *et al*. 2011); Por otra parte, las curvas de polarización, permiten caracterizar el comportamiento de diferentes tipos de metales, identificar el potencial de corrosión y calcular la corriente de corrosión. La técnica de Cp es rápida, pero destructiva por las intensidades de corriente que circulan, ya que la desordena, lo cual provoca el movimiento de iones que cambian el estado de equilibrio de la interface.

En el presente trabajo se lleva cabo la síntesis, carácte rización y evaluación electroquímica de 2,4-dibromo-6-(2´,6´-difluorofenil)dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c] qui- nazolina (2,4diBr2´,6´diFDHBIQz 3), posteriormente su aplicación como inhibidor de la corrosión en el acero API X120 en medio ácido en 0.5 M de HCl.

Metodología

Preparación de (2,4diBr2´,6´diFDHBIQz 3)

Se utilizó un mortero y el avance de las reacciones se siguió por cromatografía en placa delgada (cpd) utilizando

mezclas de hexano-acetato de etilo como eluyente y visualizando con luz UV de onda corta, los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos, los espectros 1D de RMN de 1H y 13C y 2D HSQC y HMBC se determinaron en un equipo BRUKER Ascend de 400MHz con DMSOd6 como disolvente, los espectros de IR se realizaron en estado sólido en un equipo BRUKER FT-IR.

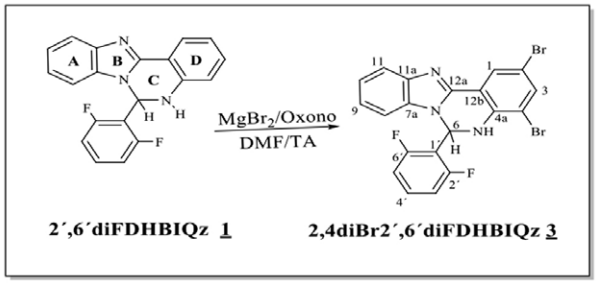


Figura 1. Síntesis de 2,4diBr2´,6´diFDHBIQz 3.

Se hace una mezcla homogénea en un mortero de **2´,6´diFDHBIQz 1** (0.5 mmol), $MgBr_2$ (0.55 mmol) y Oxono (0.5 mmol) con gotas de DMF, la reacción se sigue por cpd con una mezcla hexano/acetato de etilo, ésta termina en 50 minutos. Se adiciona agua fría con lo que precipita un sólido amarillo, se filtra y lava con una mezcla de metanol-agua fría y se seca, en este caso no muestra fluorescencia a la luz UV. El rendimiento es de 65% y el pf 269-270 °C. 1H RMN(400MHz): δ(DMSOd6) 8.129 (1H, d 2.1Hz, H1) , 7.853(1H, d 2.1 Hz, H3), 7.734(2H, m, H11, NH), 7.679(1H, s, H6), 7.481(1H, tt, 8.4, 6.5 Hz, H4´), 7.325(1H, td 7.3, 1.3 Hz, H10), 7.285(1H, td 7.3, 1.3Hz, H9), 7.212(1H, d 8.0 Hz, H8), 7.147(1H, t 8.6 Hz, H3´,5´). 13C RMN (100 MHz): δ(DMSO d6) 160.72(2´,6´), 144.34(C12a), 141.55(C11a), 140.07(C4a), 137.32(C3), 132.63 (C4´), 131.88 (C7a), 126.49(C1), 124.37(C10), 124.34(C9), 118.72(C11), 115.78 (C1´), 112.90(C3´,5´), 112.33 (C12b), 11.20(C8), 108.58(C2), 108.48(C4), 60.41(C6). IR νmax /cm-1: 3299, 1622, 1467, 1225, 1147, 868, 794, 742.

Mediciones electroquímicas y Electrodo de trabajo del Acero API 5L X120

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, se empleó una varilla de grafito como contra-electrodo y se utilizó un electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia a temperatura ambiente. El electrodo de trabajo se obtuvo mediante el corte de una placa de acero API X120, la muestra de acero se desgasto con papel abrasivo hasta un acabado de grano 600, se lavó con agua destilada y se secó con aire caliente, con un área transversal de 1 cm^2 expuesta al electrolito.

Antes de comenzar cualquier prueba electroquímica, la muestra se colocó en condiciones de circuito abierto, se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización Potenciodinámica para analizar el comportamiento del acero API X120 en presencia y ausencia del inhibidor usando un potenciostato galvanostato Zahner Zennium con el software Thales., las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se estudiaron en un rango de frecuencia de 100 mHz a 2 KHz, las curvas de polarización se obtuvieron a ±1000 mV frente al potencial de circuito abierto (OCP), con una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} las concentraciones de inhibidor diFdiBrDHBIQz fueron: 5, 10, 20 ,25, 50, 100, 150 y 200 ppm respectivamente, en un medio corrosivo de HCl 0,5 M.

Resultados

Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES)

La Figura 2 muestra el diagrama de Nyquist para el acero API X120 en una solución de HCl 0.5 M adicionando las diferentes concentraciones de inhibidor diFdiBrDHBIQz de 5 a 200 ppm, donde se puede observar que para la concentración de 0ppm se observa un semicírculo de diámetro 54 Ω/cm^2, siendo el de menor diámetro, siendo los semicírculos de mayor diámetro para las concentraciones de 150 y 200 ppm. Mostrando un proceso típico de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) lo que domina al sistema, presentando semicírculos achatados y distorcionados, esto debido a la forma que adopta la curva de impedancia.

De los ajustes hechos por CEE se obtuvieron los parámetros electroquímicos de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), frecuencia máxima (F_{max}), capacitancia de doble capa (C_{dl}) y eficiencia del inhibidor en porcentaje (EI%), se enumeran en la Tabla 2.

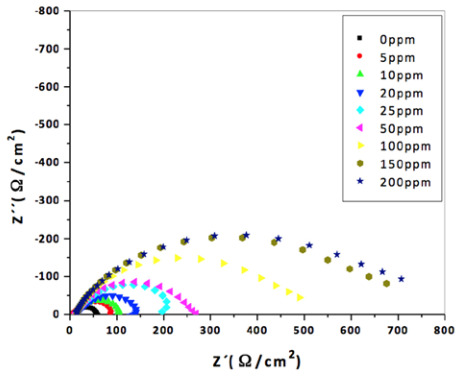


Figura 2. Diagramas de Nyquist para acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor en HCl 0.5M a temperatura ambiente.

Se puede observar que la eficiencia está en función de la concentración, alcanzando 93%, para las concentraciones de 150 y 200 ppm del inhibidor 2',6'diF2,4diBrDHBIQz. Sin embargo, con una concentración más baja (100 ppm), la eficiencia alcanzo un valor de alrededor de 89 %. La resistencia de transferencia de carga alcanzó valores alrededor de concentración de inhibidor de 150 y 200 ppm, como se observa en la figura 4.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los diagramas de Nyquist para acero API X120 con diferentes concentraciones de diFdiBrDHBIQz en HCl a temperatura ambiente.

C (ppm)	R_s (Ω/cm²)	R_{ct} (Ω/cm²)	C_{dl} (µF/cm2)	EI (%)
0	8.58	51.71	6.326 E-4	0
5	8.25	84.91	2.189 E-4	39.1
10	9.136	99.37	1.581 E-4	48
20	15	133.23	1.521 E-4	61.2
25	11.73	215.49	1.727 E-4	76
50	11.5	252.82	2.188 E-4	80
100	11.4	493.46	2.208 E-5	89.5
150	13.47	739.26	9.628 E-5	93
200	12.05	786.04	8.952 E-5	93.4

En la figura 3 se presenta la eficiencia del inhibidor en función de la concentración, 760Ω/cm2 para la 2',6'diF2,4diBrDHBIQz.

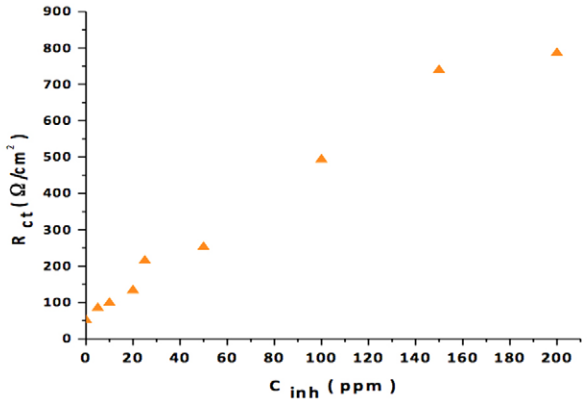


Figura 3. Eficiencia del inhibidor en función de la concentración para el acero API X120 para el sistema estudiado en HCl 0.5M a temperatura ambiente.

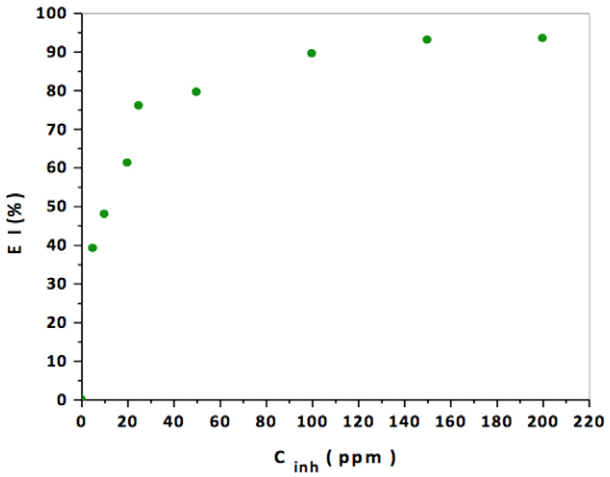


Figura 4. Resistencia de transferencia de carga vs la concentración para acero API X120 para el sistema estudiado.

A partir de los parámetros electroquímicos obtenidos y presentados, se muestra el aumento de la resistencia a la transferencia de carga. La Figura 4 presenta la resistencia a la transferencia de carga en función de la concentración de inhibidor para dicho sistema, donde la tendencia es aumentar, con una concentración de inhibidor de hasta 150 y 200 ppm como las mejores concentraciones.

Curvas de Polarización

La figura 5 muestra las curvas de polarización para el acero API X120 en una solución de HCl 0.5 M en presencia de 5 a 200 ppm del inhibidor diFdiBrDHBIQz a temperatura ambiente, se observa la curva de polarización constituida de dos ramas, anódica y catódica donde se puede ver que se puede ver que tanto las corrientes anódicas como las catódicas se desplazaron a valores más bajos con el mismo potencial con la concentración creciente del inhibidor en la cual la difusión está relacionada con la corriente que fluye en el electrolito.

Se puede observar la variación del potencial con referencia al sin inhibidor, así como la variación en la rama catódica mostrando que al adicionar las diferentes concentraciones del inhibidor diFdiBrDHBIQz, observando que no hay cambios significativos en la rama anódica, siendo un inhibidor de tipo catódico donde se genera la evolución del hidrogeno.

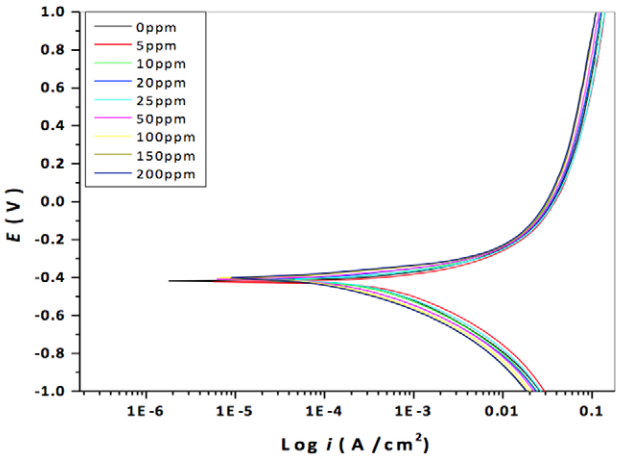


Figura 5. Curvas de polarización para el acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor de diFdiBrDHBIQz en HCl 0.5M a temperatura ambiente.

La densidad de corriente de corrosión disminuyo al aumentar la concentración del inhibidor con respecto al blanco (0 ppm). Estos resultados confirman la formación de una capa protectora en la superficie del acero API X120. Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización como: densidad de corriente (j_{corr}), resistencia a la polarización, (R_p), potencial de corrosión (E_{corr}) se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los diagramas de campo bajo para acero API X120 con diferentes concentraciones de inhibidor de 2',6'diF2,4diBrDHBIQz en HCl a temperatura ambiente.

C (ppm)	E_{corr} (V)	j_{corr} (µA/ cm²)	Rp
0	-0.418	135.08	93.46
5	-0.423	188.75	68.03
10	-0.407	100.15	128.20
20	-0.41	70.62	181.89
25	-0.408	112.91	113.64
50	-0.408	68.05	188.68
100	-0.402	47.51	270.27
150	-0.404	43.66	294.12
200	-0.4	39.80	322.58

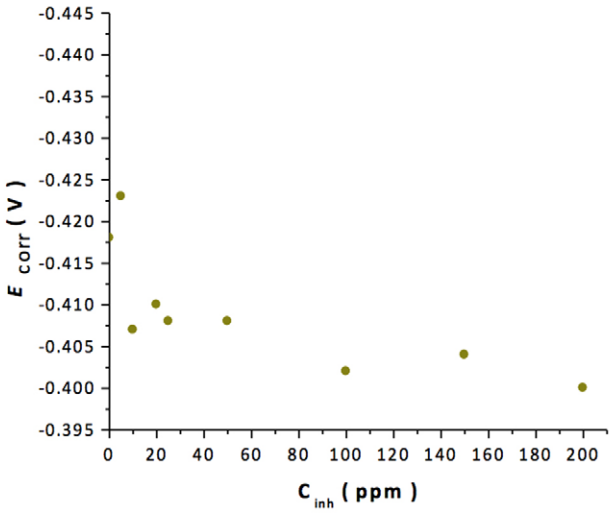


Figura 6. Efecto de la concentración de inhibidor en el valor del potencial para acero API X120 para el sistema estudiado.

La figura 6 presenta el potencial de corrosión en función de la concentración, para el sistema en cuestión. Se puede observar que el potencial disminuye paulatinamente lo que nos indica que en presencia de 2',6'diF2,4diBrDHBIQz el acero API X120 es más noble (resistente) a la corrosión.

Conclusiones

En este estudio, el poder de inhibición de 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3 se comprobó mediante el uso de las técnicas electroquímicas: curvas de polarización y Espectroscopía de impedancia electroquímica (IES). De acuerdo con los resultados, el inhibidor 2,4diBr2',6'diFDHBIQz 3 es eficiente para el acero API X120 en HCl como medio corrosivo. Las curvas de polarización mostraron que el inhibidor es de tipo catódico. El aumento en la eficiencia de inhibición observado a concentraciones de inhibidor más altas indica que se adsorbieron más moléculas de inhibidor sobre la superficie del metal, proporcionando así un recubrimiento de adherencia en la superficie más amplia.

Con 150 ppm de la concentración de inhibidor es suficiente para aumentar la eficiencia de la inhibición de la corrosión a valores altos de 93%, con las mediciones de EIS se indicó que el proceso de transferencia de carga única controla la corrosión del acero para este medio.

Referencias

Almagro P. M. A. y Pilay C. A. (2014). Utilización de inhibidores orgánicos en operaciones de estimulación de pozo para extender la vida útil de la tubería de revestimiento. Tesis de Grado, Universidad Estatal Península De Santa Elena, Ecuador.

Aljourani, J., Golozar, M.A., Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. Materials Chemistry and Physics 121 (2010) 320–325

Asrar N., Mackay B., Stipanicev M., Jackson J.E., Jenkins A., Melot D. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. Oilfield Review 28, no.2, mayo.

Bammoua L., Belkhaouda M., Salghia R., Benalib O., Zarroukc A., Zarrokd H., Hammoutib B., (2014). Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the Chenopodium Ambrosioides Extracts. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 83-90, DOI: 10.1016/j.jaubas. 2013.11.001.

Bubbly, S.G., Gudennavar, S.B., Nanje Gowda, N.M., Bhattacharjee, R., Gayathri, V., Natarajan, S. (2011). Synthesis, Characterization and Biological Activity Studies on 6-p-Dimethylaminophenyl-5,6-dihydro-benzoimidazo[1,2-c]quinazoline: Crystal Structure the Title Compound and Comparative Study with Related Derivatives. Journal Chemical Crystallography 42: 305-312.

Fernández G. M. (2011). Corrosión en la industria petrolera, Métodos de control de Corrosión. República Bolivariana De Venezuela Universidad Del Zulia, Facultad De Ingeniería Centro De Estudios De Corrosión Disponible en: https://es.scribd.com/document/ 179499625/ Control-de-Corrosion-31Fecha de consulta: 04/04/2018

Flores M. J., Romero D. R., Llongueras G. J. (2011). Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Notas de la facultad de química de la UNAM en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo.

Guzmán G., M. O., Cuevas A., C., & Rincón G., M. E. (2012). Comparación de metodologías basadas en curvas de polarización y anodización potenciostática en la obtención de nanoestructuras de TiO2 a bajo potencial. Superficies y Vacío 25(1) 26-30.

Hillenbrand H.G., Liessem A., Biermann K., Heckmann C. J., Schwinn V., (2004), Development of grade X120 pipe material for high pressure gas transportation lines. 4th International Conference of Pipeline Technology, may 9-12, Ostend, Belgium.

Huang B., Liu J., Deng Z.J., Cheng J.H., Lu Z.H., Li X.G. (2010). Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel. Materials Science & Engineering A, 2010, Volumen 527, Número 26. Pages 6997-7001.

Insuasty, B.A., Torres, H., Quiroga, J., Abonía R., Rodríguez, R., Nogeras, M., Sánchez,A., Saitz, C., Alvarez, S.L., Sacchino, S.A. (2006). Synthesis, characterization and in vitro antifungal evaluation of novel benzimidazo 1,2-c quinazolines. Journal of the Chilean Chemical Society, 51(2), 927-932.

Jiménez J. A. S. (2015). Introduction to Corrosion Phenomena: Types, Influencing Factors and Control for Material's Protection (Technical note). Technología en Marcha. ISSN 0379-3962, ISSN-e 2215-3241, Vol. 28, Nº3, págs. 127-136.

Lock A. U. y Tang I. D. (1988), Principios De Las Técnicas Electroquímicas En Estudios De Procesos De Corrosion. Pontificia Universidad Católica del Perú. Revista de Química PUCP, vol.11, N°1.

Quilyam C. S. (2005). La corrosión y el mantenimiento industrial. Asociación Colombiana de Corrosión. Disponible en: http://www.unilibre.edu.co/revista ingeniolibre/revista10/articulos/la-corrosion-y-el-mantenimiento industrial.pdf, Fecha de consulta: 11/03/2018.

Okaguchi S.P, Makino H.L. , Hamada M. (2003). Development And Mechanical Properties of X120 Linepipe. The Thirteenth International Offshore and Polar Engineering Conference, 25-30 May, Honolulu, Hawaii, USA.

Osami S., y Burapornpong S. (2017). The Differentiating Polarization Curve Technique for the Tafel Parameter Estimation. Catalysts, 7(8), 239; doi:10.3390/catal-7080239.

Radwan A.B., Sliem M. H., Okonkwo P. C., .Shibl M. F, Abdullah A. M.(2017). Corrosion inhibition of API X120 steel in a highly aggressive medium using stearamido-propyl dimethylamine. Journal of molecular liquids. Vol. 236, junio 2017. Págs. 220-231.

Tang, L., Wang, N., Zhang, Q., Guo, J., Nandhakumar, R. (2013). A new benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of Cu2+ and CN−. Tetrahedron Letters, Vol.54. Págs: 536-540.

Villalobos J. C., Serna A. S., Campillo B., Flores O., López E. (2016). Experimental microalloyed steel subjected to tempering heat treatments and its effect on hydrogen embrittlement. RIDTEC. Vol. 12, n.° 1, enero - junio 2016.

Pd-Ni 2:1 como electrocatalizador para la RRO obtenido por aleado mecánico

Suárez Sánchez Erik Eduardo, Ezeta Mejía Araceli*, Romero Hernández Adrián, Arce Estrada Elsa Miriam

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM. Ed. Ciudad de México. C.P. 07830, México.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:
1/junio/2018

Aceptado:
16/julio/2018

Palabras clave:
Aleado mecánico, Electrocatalizadores nanoestructurados, RRO

Keywords:
Mechanical alloying, Nanostructured electrocatalysts, ORR

RESUMEN

Se sintetizó por aleado mecánico al electrocatalizador Pd-Ni 2:1 durante 30 horas de molienda, obteniéndose la aleación Ni0.525Pd0.475, caracterizada estructural y morfológicamente por DRX, MEB y MET, observándose que posee cristalitas entre 6 y 13 nm formando partículas de 0.1 a 0.7 μm y aglomerados de partículas entre 0.5 y 1.5 μm. La actividad electrocatalítica del material hacia la RRO, 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, pendiente de Tafel de -131.9 mV dec^{-1}, coeficiente de actividad de 0.45 y corriente de intercambio de 1.19 x 10^{-7} mA cm^{-2}. Por lo anterior, la aleación de Pd-Ni obtenida, puede ser una opción viable como electrocatalizador para el cátodo de una celda de combustible.

ABSTRACT

Pd-Ni 2:1 electrocatalyst was synthesized by high energy mechanical alloying at 30 hours of milling, obtaining Ni0.525Pd0.475 alloy; structurally and morphologically characterized by XRD, SEM and TEM, observing crystallites between 6-13 nm, forming particles from 0.1 to 0.7 μm and agglomerates between 0.5 and 1.5 μm. 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 -131.9 mV dec^{-1}, activity coefficient of 0.45 and exchange current of 1.19 x 10^{-7} mA cm^{-2}. So that the Pd-Ni alloy obtained, may be a viable option as an electrocatalyst for the cathode of fuel cells.

Introducción

Los importantes desarrollos que se han dado en las tecnologías de las celdas de combustible (CsC) en años recientes se deben principalmente a las fluctuaciones en los precios del petróleo y a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero ya que una CC es un dispositivo electroquímico que convierte continuamente la energía química de un agente reductor y un oxidante a energía eléctrica verde, obteniéndose como subproducto agua. En el ánodo de la CC, se produce la reacción de oxidación del combustible, mientras que en el cátodo, ocurre la reacción de reducción del oxígeno (RRO) que es la reacción que limita el proceso global, es decir, es la que impone las condiciones de trabajo en la celda, posee un mecanismo de reacción muy complejo y controversial que puede seguir dos vías, la directa que es por transferencia de 4 e- para la reducción de O_2 a H_2O y la indirecta que es la de 2 e- en la cual el O_2 se reduce a peróxido de hidrógeno H_2O_2 y posteriormente a agua.

Vía directa:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2\,H_2O \qquad E_0^{eq}\,(O_2/(H_2O)=1.23\ V \qquad (1)$$

Vía indirecta:

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 \qquad E_0^{eq}(O_2/(H_2O_2)=0.267\ V \qquad (2)$$

$$H_2O+2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O \quad E_0^{eq}\,(O_2/(H_2O_2\,)=1.77\ V \qquad (3)$$

Dependiendo del material del electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta directa o indirecta, la vía de cuatro electrones parece ser predominante en el caso de varios metales de transición como Pt, Pd, Ag y Ru, complejos de Cu, macrociclos y en los óxidos metálicos tipo perovskita y pirocloros (Shukla y Raman, 2003). Por el contrario, la ruta indirecta es la predominante en la reducción sobre diferentes tipos de carbón, metales como el oro, el mercurio y en óxidos metálicos de cobalto y níquel (Sena et al., 1993; Pérez et al., 1994; Calegaro et al., 1996, Pérez et al., 1998a; Pérez et al., 1998 b). Energéticamente la vía de 4 electrones es preferible.

Otra característica importante es que su cinética es muy lenta por lo que la reducción completa del oxígeno es todavía el principal problema de los electrocatalizadores actuales causando que la eficiencia energética de las celdas sea limitada (Kirubakaran et al., 2009; Wu et al., 2008; Zhang et al., 2006; Cheng et al., 2007; Kamarudin et al., 2013; Yuan, 2010; Lavacchi et al., 2014). Actualmente los electrocatalizadores basados en Pt, considerado el mejor electrocatalizador para este reacción, son demasiados costosos para la fabricación celdas comercialmente viables, una amplia investigación en las últimas décadas se ha centrado en el desarrollo de electrocatalizadores alternativos que incluyen metales nobles y aleaciones, materiales de carbono y nanopartículas de metales de transición (Shao, 2013) con ciertas características tales como, estabilidad, ser viables desde el punto de vista económico para su uso en mayor escala, poseer factores estructurales específicos como el tamaño nanométrico de sus partículas ya que debido a la gran área activa que presentan, muestran un alto desempeño. Uno de los métodos de síntesis para obtener electrocatalizadores nanoestructurados y con las características adecuadas, es el Aleado mecánico (AM), que aprovecha 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 (Schouwstra y Kinloch, 2000; 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 Pd-Co y Pd-Ni (Ezeta et al., 2017) y electrocatalizadores para la RRO de RuxFey (Sotelo et al., 2007) Ni59Nb40Pt0.6Ru0.4 (González et al., 2008), CoNi (García et al., 2007), Ru-Se y RuMo (Ezeta et al., 2012) y RuSeMo y RuSnMo (Ezeta et al., 2013) con buena respuesta electrocatalítica. En este trabajo se reporta la síntesis y evaluación hacia la RRO del electrocatalizador Pd-Ni 2:1, sintetizado por AM a 30 h de molienda, eligiendo al Pd como metal base debido a que es considerado como el segundo mejor material para la RRO ya que promueve la transferencia de 4 e- y su mecanismo tiene que ver con efectos electrónicos (Lee et al., 2006; Wang y Balbuena, 2005; Guo et al., 2005), comprobándose que por AM se obtuvo material electrocatalítico nanoestructurado con aceptable actividad hacia la RRO y que la presencia de Pd favoreció la ruta por vía directa ó de 4 e- para la reducción de O_2 a H_2O.

Metodología

Síntesis de electrocatalizadores

Para la síntesis se emplearon polvos de Pd y Ni con tamaños de orden micrométrico y con una pureza de 99.99 %. La síntesis se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex a 1200 rpm y a 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-Ni fue de 2:1 y la relación bolas/polvos de 4:1. Se empleó 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

Por medio de Difracción de Rayos X (DRX) se identificaron las fases presente, tamaño de cristalita y estructura cristalina en los materiales, 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 nm operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 20 a 100° con una velocidad de $2°min^{-1}$.

La morfología de los electrocatalizadores sintetizados, se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer) y para corroborar el tamaño de las cristalitas del material sintetizado, se empleó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) utilizando n JEM-ARM200F.

Evaluación electroquímica

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 60 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 hrs. Todos 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 a este electrodo) y como electrodo auxiliar, alambre de Pt. El electrodo de referencia se colocó en un capilar de Luggin para separarlo del electrolito conductor. El electrolito empleado en todo el estudio fue 0.5 M H_2SO_4.

Los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza mediante 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) a -0.3 V en sentido catódico y hasta 1 V en sentido anódico en una disolución saturada de N2 en 0.5 M de H_2SO_4. Posteriormente, 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. Para determinar la actividad electrocatalítica de los compuestos sintetizados a través de los parámetros cinéticos de la RRO, se empleó la técnica hidrodinámica de electrodo disco rotatorio (EDR) por medio de una voltametría lineal, en un intervalo de potencial de 0.6 a 0.0 V 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 oxígeno, 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-Ni a 0 y 30 horas de molienda. A 0 horas, se observan picos bien definidos que corresponden a las fases puras de cada elemento. A 30 horas, se observa la aparición de picos nuevos que corresponden a la formación de la aleación Ni0.525Pd0.475. También se observan picos que corresponden a ZrO_2, procedente del desgaste del medio de molienda. Se observa un ensanchamiento y disminución de la intensidad de las señales respecto a los picos a 0 hrs. de molienda, lo cual está asociado a la disminución en el tamaño de partícula hasta ordenes nanométricos.

El tamaño de las cristalitas se determinó por medio del método de Scherrer que consiste en determinar el ensanchamiento de los picos de intensidad máximos obtenidos por DRX y medir el ancho a la mitad de la altura de los picos de difracción obtenidos y aplicar la ecuación (4), (Cullity, 1978).

$$t = 0.9\lambda / (B\cos\theta_B) \qquad (4)$$

Donde: λ es la longitud de onda de los rayos X, *B* es el ancho medio del pico máximo en radianes, θ_B es el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción y *t* es el tamaño medio del cristal. Los tamaños de cristalita para los 2 electrocatalizadores sintetizados, se presentan en la Tabla 1.

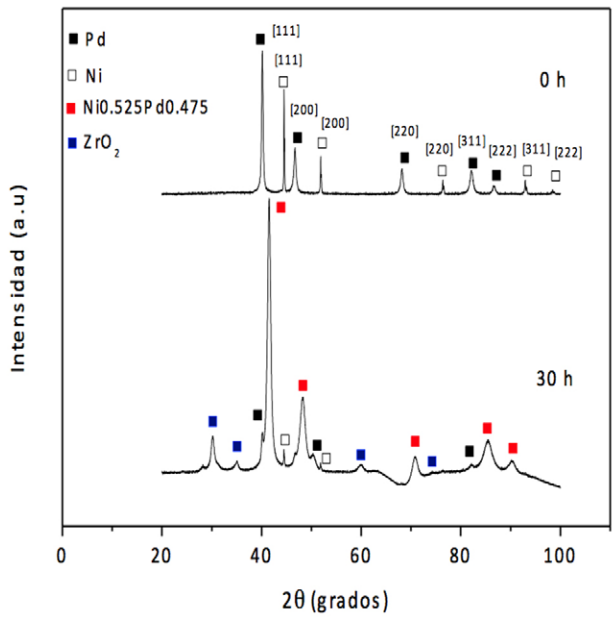


Figura 1. Patron de DRX a 0 y 30 hrs. de molienda del electrocatalizador Pd-Ni.

En la Figura 2, se presentan las micrografías a 5000X obtenidas por MEB para el electrocatalizador sintetizado, observándose la formación de capas planas, laminillas o estructuras lamelares, características del AM así como partículas dispersas y aglomerados de partículas con morfologías irregulares (Suryanarayana, 2001), Los tamaños de partícula y aglomerados se muestran en la Tabla 1.

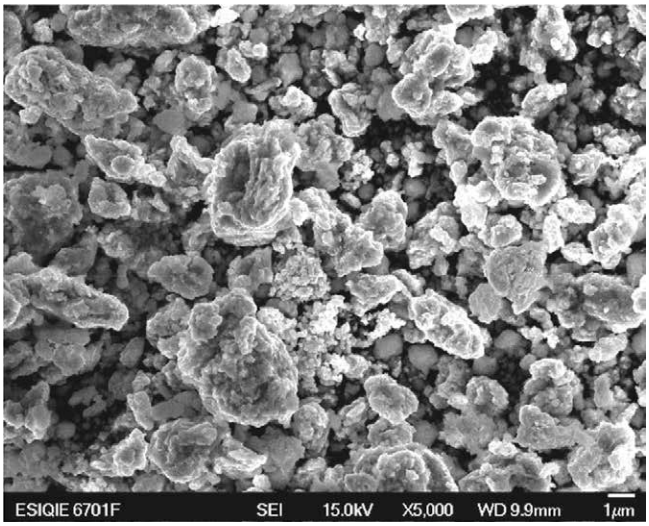


Figura 2. Micrografía del electrocatalizador Pd-Ni a 30 horas de molienda, obtenida por MEB.

A partir del análisis por MET, se corroboró que el tamaño de las cristalitas de electrocatalizador sintetizado, se encuentran entre 2 y 20 nm, observándose en la Figura 3, la micrografía de Pd-Ru 2:1, en donde claramente se pueden ver los diferentes planos cristalográficos que delimitan a cada una de las cristalitas, comprobando con esto, el tamaño obtenido por la ecuación de Scherrer a partir del análisis de DRX.

Tabla 1. Fases presentes, tamaño de cristalita obtenida mediante la Ecuación de Scherrer [Cullity, 1978], tamaño de patícula y de aglomerados obtenidos por MEB, de los electrocatalizadores sintetizados.

Sistema	Fases	Tamaño de cristalita (nm)	Tamaño de partícula (μm)	Tamaño de aglomerado (μm)
Pd-Ni 2:1	$Ni_{0.525}Pd_{0.475}$	6-13	0.1-0.7	0.5-1.5
	ZrO_2	1-13	-	-

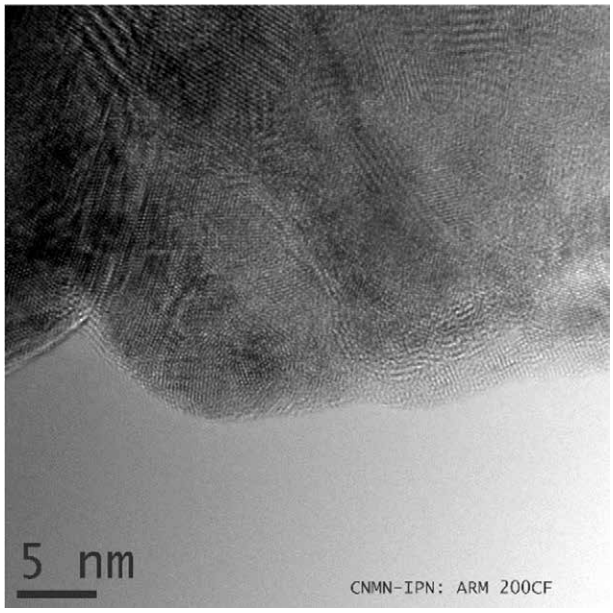


Figura 3. Micrografía del electrocatalizador Pd-Ni a 30 horas de molienda, obtenida por MET.

Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica inicia con la activación del electrodo por medio de 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 presentan la VC de Pd-Ni 2:1 en 0.5 M H_2SO_4, observándose los picos de oxidación y reducción característicos de Pd.

La Figura 5 muestra las curvas de polarización para la RRO del electrocatalizador Pd-Ni 2.1 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, La presencia de corrientes cuasidifusionales se observan en el intervalo de 0.3 a 0 V y un control mixto entre 0.45 y 0.3 V. Las zonas cinética y difusional están bien definidas, por lo que los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa se llevan a cabo de manera más eficiente.

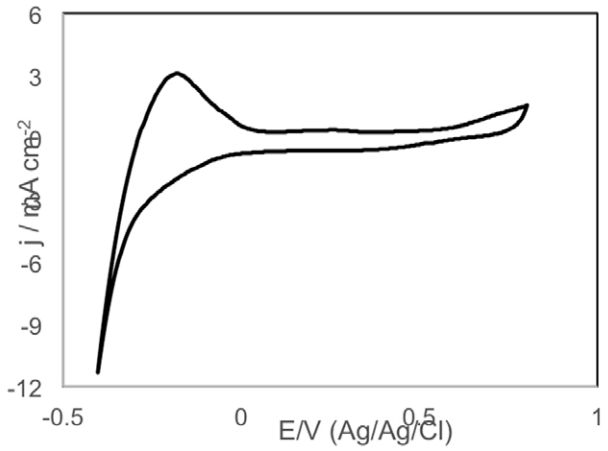


Figura 4. VC del electrocatalizador Pd-Ni en una disolución 0.5 M H_2SO_4 a una velocidad de barrido (*v)* de 100 mV s^{-1}.

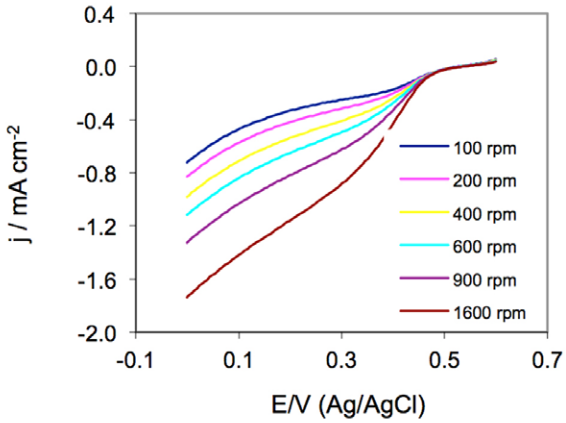


Figura 5. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd-Ni en 0.5 M H_2SO_4 y *v* = 5 mV s^{-1}

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 estudiado.

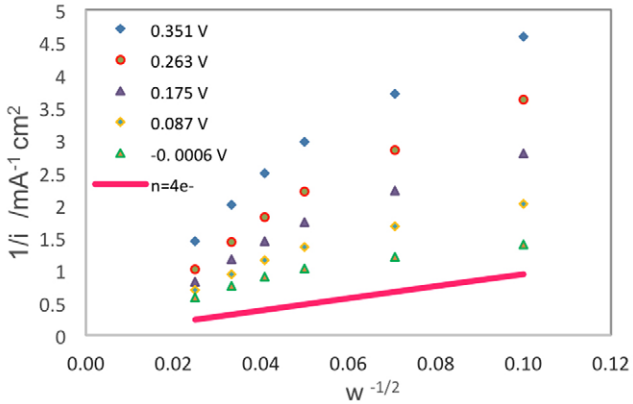


Figura 6. Diagramas de Koutecky Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica del Pd-Ni.

De este gráfico y calculando el número de electrones transferidos, se establece que por la relación de Pd en su composición, llevan a cabo una transferencia que tiende a 4 e^-, según la reacción: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$, porque Pd sigue la ruta directa de transferencia de 4 e- para la RRO.

La determinación de los parámetros cinéticos como coeficiente de transferencia (α), pendiente de Tafel (b) y corriente de intercambio (j_o), se llevó a cabo realizando las correcciones a la corriente total por transferencia de masa, a partir de las graficas de Tafel. En la Figura 7, se muestra la pendiente de Tafel corregidas (bajo campo) por transporte de masa.

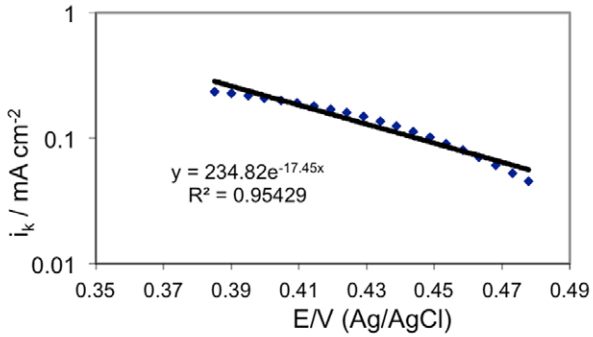


Figura 7. Pendientes de Tafel para Pd-Ni en la zona de bajo campo.

El orden de reacción se determinó a partir de la ecuación 5:

$$\log i = m \log (1-i/i_L) \qquad (5)$$

donde: m es el orden de reacción determinada de la pendiente de la recta al graficar log i vs los ($1-i_L$) a un potencial determinado y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Los valores de potencial elegidos fueron de la zona mixta, porque al elegir valores cercanos

a i_L se pierde la precisión del método. El orden de reacción para Pd-Ni tiende a uno.

En la tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO para Pd-Ni, 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). Para que un material se considere un buen electrocatalizador para la RRO, debe tener una pendiente de Tafel (b) a bajo campo de alrededor de 120 mV dec^{-1} que corresponde a la pendiente de Tafel del Pt a bajo campo y que representa una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con el electrocatalizadores de Pd-Ni en 0.5 M H_2SO_4.

Electrocatalizador	Pd-Ni 2:1
OCP (V / ENH)	0.82
- b (mV dec^{-1})	131.9
α	0.45
j_o (mA cm-2)	1.19×10^{-7}
n	~ 4
η	0.41
Orden de reacción	1.1

Las características estructurales de un electrocatalizador son determinantes para una buena actividad catalítica hacia cualquier reacción electródica. En este trabajo se observa que los tamaños de cristalita son menores a 15 nm generando una importante aglomeración de partículas y 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-Ni 2:1 obtenido por AM a 30 h 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 una aceptable actividad hacia la RRO y con la ventaja de obtener gran cantidad de material electrocatalítico, característica que hace atractivo a este método de síntesis.

Conclusiones

Por aleado mecánico es posible obtener Pd-Ni como electrocatalizador con cristalitas de tamaño nanométrico, partículas aglomeradas y partículas dispersas con morfología irregular y con una estructura lamelar. A 30 horas de molienda, se forman la aleación $Ni_{0.525}Pd_{0.475}$.

Pd-Ni 2:1, presentan un orden de reacción de 1 aproximadamente, respecto a la RRO, en medio ácido y una transferencia multielectrónica global de aproximadamente 4 e^- (ruta directa) para la formación de agua, debido a la mayor concentración de Pd en el sistema.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos, se puede establecer que el electrocatalizador Pd-Ni 2:1, presenta una actividad catalítica aceptable hacia la RRO en medio ácido y a temperatura ambiente.

Referencias

Calegaro M.L., Pérez J., Tanaka A.A., Ticianelli E.A., González E.R., (1996). Study of oxygen reduction reaction in sulfuric acid on thin porous electrodes composed of carbon and platinum. *Denki Kagaku*. 64:436-442.

Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D. Shen, J., (2007). A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2):739-756.

Cullity B.D., (1978). Elements of X-Ray Difracction. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. 101.

Denis M., Goverec P., Guay D., Dodelet J., Schulz R., (2000). Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells. *J. App. Electrochem*., 30:1243-1253.

Denis M., 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. App. Electrochem*., 29:951-960.

Ezeta Mejía A., Montes de Oca Yemha M.G., Arce Estrada E-M., Romero Romo M., Palomar Pardavé M., (2017). Nanostructured Catalysts Synthesized by High Energy Mechanical Alloying for Formic Acid Electrochemical Oxidation. Electrocatalysis, 8:472–479.

Ezeta-Mejia A., Mora Hernandez J.M., Hallen-Lopez J.M., Arce Estrada E.M., (2013). Exploration of Trimetallic Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *International Journal of Electrochemical Science,* 8-2:2044-2055.

Ezeta-Mejía A., Solorza-Feria O., Dorantes Rosales H.J., Arce Estrada E.M., (2012). Electrocatalytic Properties of Bimetallic Surfaces for the Oxygen Reduction Reaction. *International Journal of Electrochemical Science*, 7-9:8940-8957.

García Contreras M.A., Fernández Valverde S.M., Vargas García J.R., (2007). Oxygen reduction reaction on cobalt–nickel alloys prepared by mechanical alloying. *J. Alloys and Compounds*, 434-435:522-524.

González Huerta R.G., Pierna A.R., Solorza Feria O., (2008). Kinetic Study of Oxygen Reduction Reaction on an Amorphous Ni59Nb40Pt0.6Ru0.4 Catalyst in Acid Media. *J. New Mater Electrochem, Syst*., 11:63-70.

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.

Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M.S., Daud, W.R.W., (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22):9438-9453.

Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R.K., (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*., 13(9):2430-2440.

Lavacchi, A., Miller, H., Vizza, F., (2014). Nanotechnology in electrocatalysis for energy. Ed. Dordrecht: Springer, New York, p.25-61

Pérez J., González E.R., Ticianelli E.A., (1998a) Impedance studies of the oxygen reduction on thin porous coating rotating platinum electrodes. *J. Electrochem. Soc.,* 145:2307-2313.

Pérez J., González E.R., Ticianelli E.A., (1998b). Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochim Acta*., 44:1329-1339.

Pérez J., Tanaka A.A., González E.R., Ticianelli E.A., González E.R., (1994). Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating Disk Electrode**.** *J. Electrochem Soc*., 141:431-436.

Schouwstra R.P., Kinloch E.D., (2000). *Platinum Metals Rev*., 44(1):33-37.

Sena D.R., Ticianelli E.A., González E.R., (1993). Characterization of the limiting structural effects on the electrochemical behavior of porous gas diffusion electrodes *J. Electroanal. Chem.,* 357:225-236.

Shao, M., (2013). Electrocatalysis in fuel cells: A non and low platinum approach. 1°edición. Ed. Dordrecht: Springer London.

Shukla A.K., Raman R.K., (2003). Methanol-resistant oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *Ann. Rev. Mat. Res.,* 33:155-168.

Sotelo Mazón P., González Huerta R.G., Cabañas Moreno J.G., Solorza Feria O., (2007). Mechanically milled RuxFey electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. *Int. J. Electrochem. Sci.,* 2:523-533.

Suryanarayana A., (2001). *Progress in Materials Science,* 4:1.

Wang Y.X., Balbuena P.B., (2005). Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: ab-initio-derived thermodynamic guidelines. *J. Phys. Chem*., B109:18902-18906.

Wu, S., Wu, J., Yuan, X. Z., Martin, J. J., Wang, H., Zhang, J. Merida, W., (2008). A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1):104-119.

Yuan, X., (2010;2009;). Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells. Capítulo 3. Ed. Springer Verlag, p.139-192.

Zhang, J., Zhang, J., Xie, Z., Tang, Y., Song, D., Song, C. Holdcroft, S., (2006). High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(2):872-891.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Evaluación electroquímica de la estrictosamida como inhibidor de corrosión en la plata sterling 0.925 inmersa en Na_2SO_4 0.05M

Espinoza Vázquez Araceli*, Rodríguez Gómez Francisco Javier

Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Av. Universidad No. 3000, Delegación Coyoacán México, C.P. 04510, México.

* Autor para correspondencia: arasv_21@yahoo.com.mx

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
31/julio/2018

Palabras clave:
Plata 0.925
estrictosamida
corrosión

Keywords:
Silver 0.925
strictosamide
corrosion

RESUMEN

En este estudio se evaluó diferentes concentraciones de un inhibidor de corrosión de origen natural como es la estrictosamida ((3α,5β,16β,17α)-21-oxo-16-vinil-19,20-dihydro-oxoyoimban-17-il-d-glucopyranoside) sobre la superficie de la plata sterling .925 en una solución de sulfatos. La evaluación electroquímica se realizó utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados muestran que a 50 ppm es la mejor concentración para proteger a la plata 0.925 en medio de sulfatos. La adsorción del inhibidor se demostró que es una fisisorción-quimisorción de acuerdo a la isoterma de Langmuir, obteniendo un valor de energía libre de adsorción de Gibbs de -37.2 KJ/mol.

ABSTRACT

In this study, different concentrations of a corrosion inhibitor of natural origin such as strictosamide ((3α, 5β, 16β, 17α) -21-oxo-16-vinyl-19,20-dihydro-oxoyoimban-17-il- were evaluated. d-glucopyranoside) on the surface of silver sterling .925 in a chloride solution. The electrochemical evaluation was performed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that at 50 ppm is the best concentration to protect the 0.925 silver in sulfate medium. The adsorption of the inhibitor was shown to be a physisorption-chemisorption according to the Langmuir isotherm, obtaining a Gibbs adsorption-free energy value of -37.2 KJ/mol.

Introducción

El patrimonio cultural de México es de una gran riqueza histórica, que abarca desde la época prehispánica hasta la contemporánea. En la actualidad, hay un mayor interés y conciencia por salvaguardar nuestro patrimonio y raíces, dentro del que cabe destacar el patrimonio metálico que comprenden los objetos de plata (Graedel, 1992; Gopiraman et al., 2013).

Las esculturas que se exponen en el exterior, siempre son más sensibles a la humedad (figura 1), a la contaminación ambiental, a la luz solar y a daños humanos o de animales.

La humedad produce oxidaciones en los metales, combinado con contaminación ambiental, (ácido nítrico, cloruros, ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico) producen un daño mayor aún (Cano and Lafuente, 2013).

Figura 1. Ejemplo de una escultura en plata.

Las estrategias preventivas de conservación no implican ninguna acción sobre el objeto en sí, lo hacen desde el ambiente interior como por ejemplo un museo, donde se puede controlar la humedad relativa y la contaminación, aunque en muchos casos no es ni económico y prácticamente factible actuar sobre el medio ambiente (Muresan, 2008).

Los restauradores dentro de la amplia gama de métodos de limpieza suelen emplear inhibidores (compuestos orgánicos) que ayuden a conservar la estabilidad del objeto en el ambiente y prevenir la formación de productos de corrosión, resguardando así los valores artísticos, históricos y científicos de este.

Dentro de los compuestos orgánicos empleados como inhibidores de corrosión están los alcaloides. Estos compuestos tienen un grupo funcional amina o imina y además presentan actividad farmacológica potente. Se ha demostrado que alcaloides como la cafeína y teofilina (figura 2) presentó un 90% y 85% de efectividad utilizando un acero al carbono en medio salino y ácido (Espinoza et al. 2018; Espinoza A. y Rodríguez F. J., (2016).

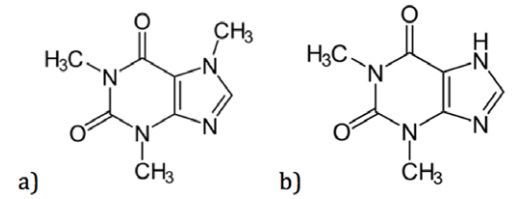


Figura 2. Compuestos orgánicos derivados de alcaloides evaluados como inhibidores de corrosión.

Por otro lado, un compuesto de la familia de los alcaloides es la estrictosamida ((3α,5β,16β,17α)-21-oxo-16-vinil-19,20-dihydro-oxoyoimban-17-il-d-glucopyranoside), ver figura 3, se encuentra en diversas plantas, en donde el principal componente es la estrictosamida: *Nauclea officinalis, Nauclea orientalis, Nauclea pobeguinii, Sarcocephalus latifolius, Psychotria bahiensis,* entre otras; todas pertenecientes a la familia Rubiaceae.

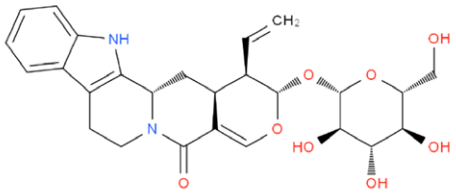


Figura 3. Estructura química de la estrictosamida.

Por lo que, el objetivo del trabajo es evaluar a la estrictosamida como inhibidor de la corrosión en la plata 0.925 para su posible protección temporal de este material.

Metodología

Preparación de la solución

Se preparó una disolución 0.01 M de la estrictosamida disuelta en metanol. Posteriormente, se llevó a cabo un barrido de concentraciones de 5 a 100 ppm del inhibidor a la solución de 0.05M de sulfato de sodio.

Evaluación Electroquímica

Se realizó una medición del potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo por 1 hora para que el sistema llegue al estado estacionario.

Para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó un equipo Gill-AC aplicando un potencial sinusoidal de ±10 mV en un intervalo de frecuencia (100 KHz a 0.1 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo la Plata sterling 0.925, el electrodo de referencia Ag/AgCl saturado y el contra electrodo de grafito.

Resultados y discusión

Efecto de la concentración

Los diagramas de Nyquist se analizaron con el circuito eléctrico de la figura 4a (sin inhibidor); que involucra una resistencia de la solución (R_s) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). No obstante, la figura 4b es la combinación de tres resistencias (Resistencia de la solución, resistencia de la transferencia de carga y resistencia de película (R_F)) con dos elementos de fase constante (Qiang et al., 2017).

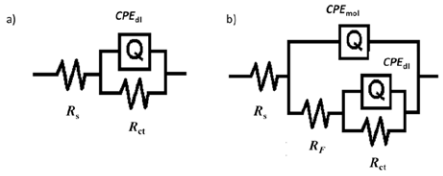


Figura 4. Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para el ajuste de datos experimentales

El cálculo de la eficiencia de inhibición (η) de la estrictosamida en la plata 0.925 inmerso en 0.05 M de Na_2SO_4 se utilizó la ecuación 1:

$$\eta(\%) = (1- [(R_{tc})_{blanco} / (R_{tc})_{inhibidor})])100 \qquad [1]$$

En la figura 5, se muestra el diagrama de Nyquist de la plata 0.925 inmersa en 0.05 de Na_2SO_4, se observa que el diámetro del semicírculo alcanzó un valor ~ 4391 Ωcm^2. También este sistema este controlado por la resistencia la transferencia de carga (R_{tc}) por la presencia de una constante de tiempo (Li et al., 2017).

El ajuste correspondiente (línea verde) para este sistema, presentó un buen ajuste con el circuito eléctrico equivalente de la figura 5a.

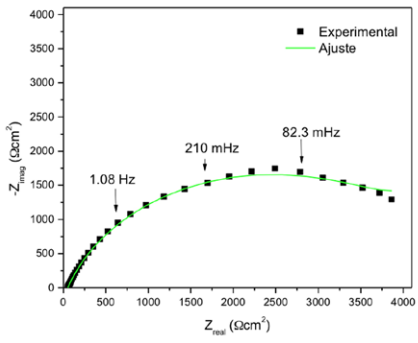


Figura 5. Diagrama de Nyquist sin inhibidor para la plata 0.925 en 0.05 M de Na_2SO_4.

En la figura 6, se muestran que los resultados obtenidos en presencia de la estrictosamida no pueden ser representados con un circuito con una constante de tiempo. Por lo que para el ajuste correspondiente (línea verde) se utilizó un circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 4b.

Cuando son agregadas las diferentes concentraciones de la estrictosamida (10- 100 ppm) y el semicírculo que se muestra está alargado se proponen dos constantes de tiempo una relacionada a la transferencia de carga (R_{ct}) y la segunda a la resistencia de la película (R_F) (Laguzzi and Luvidi, 2010).

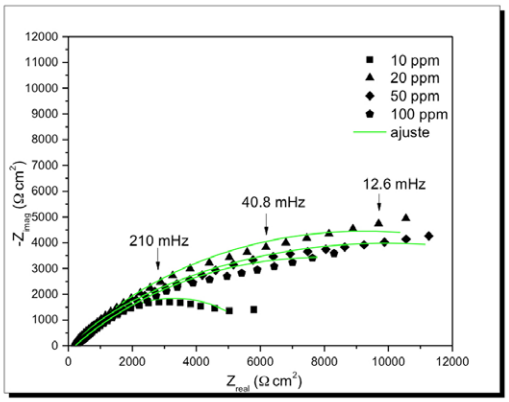


Figura 6. Diagrama de Nyquist en presencia de la estrictosamida como protección para la plata 0.925 inmersa en 0.05 M de Na_2SO_4.

En la tabla 1 se muestran los valores de R_{tc} en presencia del inhibidor, se puede observar que aumentan con el incremento de concentración del compuesto, lo que indica una reducción de la velocidad de corrosión de la plata. Los valores de la capacitancia (C_{dl}) fueron inferiores respecto al blanco, debido a una disminución en la constante dieléctrica local y/o un incremento en el espesor de la doble capa eléctrica, lo que sugiere que las moléculas inhibidoras están actuando por adsorción en la interfase metal/solución (Balbo et al., 2012). En la literatura también se reporta que cuando este valor de C_{dl} disminuye con el aumento de la concentración de inhibidor indica una considerable cobertura superficial del inhibidor y fuerte unión a la superficie (Ding et al. 2017). Seguidamente, el valor de RF está vinculado con el proceso de oxido-reducción, lo cual implica que los productos de corrosión en la superficie de la plata son obstaculizados por el inhibidor. Por lo tanto, da mejor protección a la superficie metálica.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la estrictosamida como inhibidor de la corrosión el plata 0.925.

C (ppm)	R_s (Ωcm^2)	n	C_{dl} ($\mu F\ cm^{-2}$)	R_{tc} (Ωcm^2)	R_F (Ωcm^2)	η (%)
0	40.6	0.8	394.4	4391	-	-
10	224.6	0.7	313.6	4883	924.1	24.3
20	200.5	1.0	111.0	18220	1.3	75.9
50	245.0	0.8	115.2	19900	205.2	77.9
100.	222.1	1.0	183.0	15400	7.3	71.4

A continuación, en la figura 7 se muestra la variación de la eficiencia de inhibición de la estrictosamida como inhibidor de corrosión para las diferentes concentraciones evaluadas.

Este gráfico demuestra que la estrictosamida alcanzó un valor máximo de 78% a 50 ppm, siendo la concentración adecuada para proteger la superficie metálica.

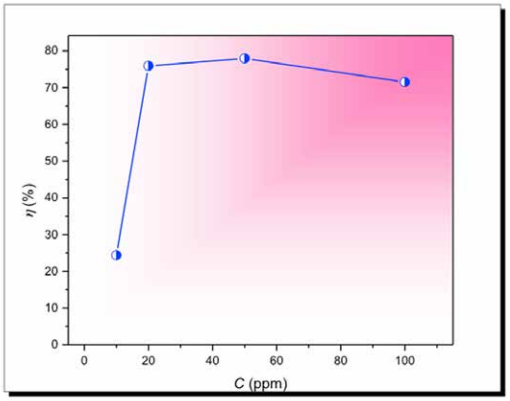


Figura 7. Comparación de la eficiencia de inhibición a las diferentes concentraciones de la estrictosamida.

Proceso de adsorción

Después de determinar la efectividad de la estrictosamida a las diferentes condiciones es necesario describir el proceso de adsorción que rige la molécula orgánica.

En la literatura se describen varios modelos de adsorción como muestran las ecuaciones 2 a 4 (D'Ars et al., 2013, Tasic et al., 2018):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \qquad \text{Modelo de Langmuir} \qquad (2)$$

$$C^{1/n} K_{ads} = \theta \qquad \text{Modelo de Freundlich} \qquad (3)$$

$$K_{ads} = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{f\theta} \qquad \text{Modelo de Frumkin} \qquad (4)$$

Donde C es la concentración del inhibidor, k_{ads} es la constante de adsorción de equilibrio, and Θ es el grado de recubrimiento del inhibidor, dado por la siguiente ecuación (Biswas et al., 2015):

$$\theta = (1 - [(R_{tc})_{blank} / (R_{tc})_{inhibitor}]) \qquad [5]$$

En la figura 8 se muestra el ajuste utilizando el modelo de Langmuir, en el cual tiene un comportamiento lineal de acuerdo al coeficiente de correlación que es cercano a 1, lo que demuestra que el proceso de adsorción de la estrictosamida como inhibidor de la corrosión presenta una interacción del inhibidor con la superficie metálica mediante un proceso de fisisorción-quimisorción (tabla 2).

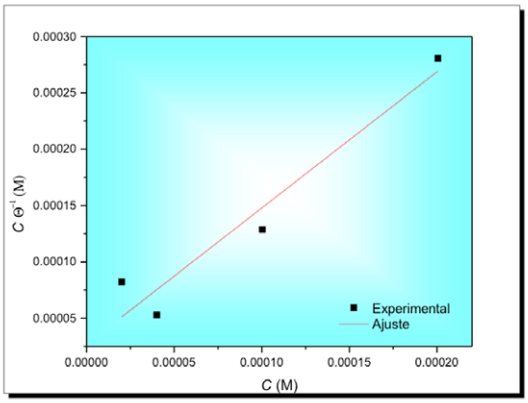


Figura 8. Isoterma de Adsorción de la estrictosamida inmersa en 0.05M de Na_2SO_4 para la plata 0.925.

Tabla 2. Parámetros de Adsorción empleando el modelo de Langmuir.

Inhibidor	Ecuación de regresión lineal	ΔG° adsorción (KJ/mol)
Estrictosamida	$C/\theta = 1.2083\ C + 3 \times 10^{-5}$	-32.77

Conclusiones

Se demostró que a 50 ppm es la mejor concentración de la estrictosamida como inhibidor de corrosión para el sistema de la plata sterling 0.925 en el medio corrosivo de 0.05M de sulfato de sodio, alcanzando un ~77.9 % de eficiencia de inhibición. Sin embargo, a 20 ppm mostró un comportamiento similar alcanzo un 76% de eficiencia de inhibición. Por lo que estas dos concentraciones son adecuadas para proteger la superficie de la plata sterling empleando este compuesto orgánico de origen natural.

Por otro lado, el mecanismo de adsorción del inhibidor bajo estas condiciones se lleva a cabo mediante un proceso combinado (fisisorción-quimisorción) de acuerdo a la isoterma de Langmuir, logrando así una

interacción más fuerte de los heteroátomos de oxígeno y nitrógeno, además de los dobles enlaces presentes en la estructura química de la estrictosamida.

Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la Facultad de Química y al SNI por el nombramiento.

AEV agradece al CONACyT por la beca posdoctoral otorgada.

Referencias

Adhikari U., Banerjee P., Dutta A., Kr. Saha S., Sukul D., (2017) Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1M HCl solution: A combined experimental and theoretical approach, *Corros. Sci.,* 123: 256-266

Balbo A., Chiavari C., Martini C., Monticelli C., (2012) Effectiveness of corrosion inhibitor films for the conservation of bronzes and gilded bronzes, *Corros. Sci.,* 59: 204–212

Biswas A., Pal S., Udayabhanu G., (2015) Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. *Appl. Surf. Sci.,* 353: 173–183

Cano E. and Lafuente D., (2013) Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts, *Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts* 570-594.

Ding Q., Feng D., Hu L., Li Y., Qin B., Zhang S., (2017) The corrosion and lubrication properties of 2-Mercaptobenzothiazole functionalized ionic liquids for bronze, *Tribol. Int.* 114: 121–131.

D'Ars de Figueiredo J. C., de Bellis V. M and Lins V. de F. C. (2013) Inhibiting effect of dithiocarbamate on TM 23 bronze alloy corrosion in acid medium. *Corros. Eng. Sci. and Techn.* 48(4): 288-293

Espinoza A., Rodríguez F.J., Martínez I. K., Negrón G. E., Palomar M., (2018). Determination of Inhibition Properties of Caffeine, Theophylline and their Allylic and Propargylic Derivatives on API 5L X70 Steel Immerse in 1M HCl. *ECS transactions*, 84(1): 165-171

Espinoza A., Rodríguez F. J., (2016). Caffeine and nicotine in 3% NaCl solution with CO_2 as corrosion inhibitors for low carbon steel. *RSC Adv*., 6: 70226-70236,

Gopiraman M., Kesavan D., Rajeswari V., Viswanathamurthi P., (2013) Physicochemical studies of glucose, gellan gum, and hydroxypropyl cellulose—Inhibition of cast iron corrosion, *Carboh. Pol.*, 95(1): 288-294.

Graedel T.E., (1992) Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere*, J. Electrochem. Soc.,* 139: 1963-1970.

Laguzzi G. and Luvidi L., (2010) Evaluation of the anticorrosive properties of benzotriazole alkyl derivatives on 6% Sn bronze alloy. *Surf. & Coat. Tech.*, 204: 2442–2446.

Li N. B., Luo H. Q., Jie L., Mo S., (2017) an example of green copper corrosion inhibitors derived from flavor and medicine: Vanillin and isoniazid. *J. of Mol. Liq.,* 242: 822–830.

Muresan L. M., Rahmouni K., Takenouti H., Varvara S., (2008) Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution. *Corros. Sci.,* 50: 2596–2604

Qiang Y., Yan S., Zhang S., Zou X., Chene S., (2017) Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution. *Corros. Sci*., 126: 295–304.

Tasic Z. Z., Petrovic M. B., Radovanovic M. B., Simonovic A. T., Antonijevi M. M., (2018) Cephradine as corrosion inhibitor for copper in 0.9% NaCl solution. *J. of Mol. Struct.,* 1159: 46-54

Carbohidratos como inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en medio ácido

Espinoza Vázquez Araceli,[1] Cervantes Robles Manuel Alejandro,[2] Negrón Silva Guillermo Enrique,[2]* Rodríguez Gómez Francisco Javier[1], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[3],Lomas Romero Leticia,[4]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Av. Universidad No. 3000, Delegación Coyoacán México. C.P. 04510. México.
[2,3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas[2] y Departamento de Materiales.[3] Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[4]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:
3/junio/2018

Aceptado:
31/julio/2018

Palabras clave:
Carbohidratos, Acero API 5L X70, Inhibidores

Keywords:
Carbohydrates, Steel API 5L X70, Inhibitors

RESUMEN

Los carbohidratos comerciales D(+)-glucosa, D(+)galactosa y Metil α-D-glucopiranosa, así como los derivados de este último: Metil-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa (MBG); Metoxi-2-Fenil-7-(prop-2-yn-1-iloxi) Hexahidropirano[3,2-d][1,3]dioxin-8-ol (MFH); y Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil-α-D-glucopiranosa (MBTG) fueron sintetizados y evaluados como inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M, en condiciones estáticas. La glucosa mostró mejor eficiencia como inhibidor de la corrosión, que la galactosa. De todos los carbohidratos evaluados el que demostró mejor eficiencia como inhibidor fue la Metil-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa (MBG), siendo el menos eficiente el Metil α-D- glucosa.

ABSTRACT

The commercial carbohydrates D (+) - glucose, galactose and Methyl-D-glucose, as well as the derivatives of the latter: Methyl-4,6-O-Benzylidene-α-D-glucopyranose (MBG); Methoxy-2- Phenyl-7-(prop-2-yn-1-yloxy) Hexahydropyran [3,2-d] [1,3] dioxin-8-ol (MFH); and Methyl 4,6-O-benzylidene-2-Op- Toluenesulfonyl-α-D-glucopyranose (MBTG) were synthesized and evaluated as corrosion inhibitors of API 5L X70 steel immersed in 1M HCl, under static conditions. Glucose was a better inhibitor of corrosion than galactose. Of all the carbohydrates evaluated, the best of all was Methyl-4,6-O-Benzylidene-α-D-glucopyranose (MBG), with Methyl-D-glucose being the least efficient.

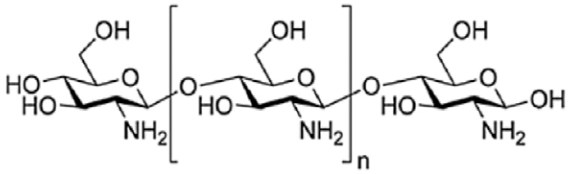
Introducción

La corrosión del acero al carbono en solución acuosa, la cual es un proceso electroquímico involucrando la disolución del hierro y la evolución del hidrógeno, ha sido ampliamente reconocida como un factor importante en la degradación de oleoductos y gasoductos (Ebenso, 2015).

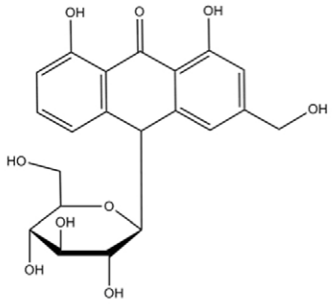
Para solucionar este problema, se han realizado diversas investigaciones utilizando los inhibidores de corrosión (Bentiss et al., 2015).

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas ya sean inorgánicas u orgánicas que, al adicionarse en el medio corrosivo en pequeñas cantidades del orden de 20 ppm, actúan en la superficie metálica ocasionando que el fenómeno de corrosión disminuya notablemente (Deng et al., 2014)

En una búsqueda constante de inhibidores de corrosión amigables con el medio ambiente, se han evaluado positivamente como inhibidores compuestos orgánicos derivados de carbohidratos como: quitosano **1** (Gupta et al., 2018) y aloe vera **2** (Espinoza et al., 2015).



1

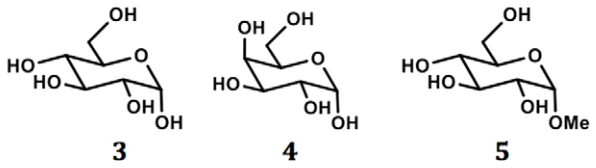


2

Figura 1. Inhibidores de corrosión con fragmentos de carbohidratos.

Los carbohidratos son productos orgánicos compuestos por carbono hidrogeno y oxígeno, son los compuestos más abundantes en el mundo biológico, que representa más del 50% del peso seco de la biomasa de la Tierra. Componentes importantes de todos los organismos vivos y tienen una variedad de funciones diferentes, algunos son componentes estructurales importantes de las células; otros actúan como sitios de reconocimiento en las superficies celulares, otros sirven como una fuente principal de energía metabólica (Pascale et al., 2016).

El carbohidrato más abundante en la naturaleza es la D-glucosa (figura 2-3). Las células vivas oxidan la D-glucosa en el primero de una serie de procesos que les proporcionan energía. Cuando los animales tienen más D-glucosa de la que necesitan para obtener energía, convierten el exceso de D-glucosa en un polímero llamado glucógeno (Caballero et al., 2001).



3 **4** **5**

Figura 2. Estructura química de los azúcares comerciales glucosa (3), galactosa (4) y Metil-α-D-Glucopiranosa (5).

Considerando que la glucosa y la galactosa son productos naturales de fácil acceso y que el derivado metilado de la glucosa es un producto comercial y con la experiencia de haber sintetizado en buenos rendimientos MBG, MBH y MBTG, procedimos a evaluarlos como inhibidores de corrosión del acero API 5L X70 inmerso en ácido clorhídrico 1M, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Metodología

Síntesis de los derivados de la Metil α-D-glucopiranosa (Cervantes, 2018)

Metil-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa (MBG)

La síntesis de la Metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa (figura 3) se llevó a cabo a partir de los precursores metil-α-D-glucopiranosa (1.2 equivalentes), cloruro de zinc 15 gramos (0.75 equivalentes) y Benzaldehído 50 mililitros (590 mmol). La reacción se llevó a cabo en un matraz de bola de 250 ml a temperatura ambiente durante 48 hrs de agitación vigorosa, al concluir el tiempo de reacción se vacía lentamente en un recipiente que contiene agua fría en agitación constante por 15 minutos, transcurrido este tiempo se forma un sólido de color blanco el cual se deja en refrigeración durante 12 hrs, posteriormente el sólido se extrae por decantación y se coloca en agitación por 1 hora con 50 ml de éter de petróleo para remover el exceso de benzaldehído,

terminado este tiempo el sólido se filtra en un embudo con filtro poroso y se somete a 2 un lavados con agua desionizada y posteriormente a 2 lavados con éter de petróleo, el sólido se deja secar a temperatura ambiente por 12 hrs para posteriormente secar por calentamiento a 70 centígrados y presión reducida en línea de vacío obteniendo un sólido de color blanco con un rendimiento de 63% de la reacción p.f. 145-147 centígrados.

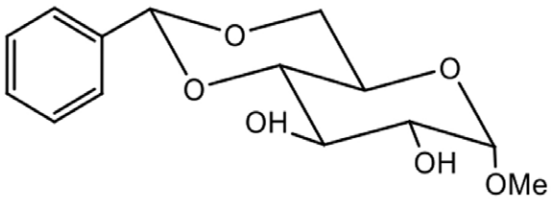


Figura 3. Estructura química de la MBG.

(2R,4aR,6S,7R,8S,8aS)-6-methoxy-2-phenyl-7-(prop-2-yn-1-yloxy)hexahydropyrano[3,2-d][1,3]dio-xin-8-ol (MFH)

Para la elaboración del monopropargilado (figura 4) se utilizó 1 equivalente de la metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa la cual se disuelve en DMF y se hace reaccionar con 0.9 equivalentes de Bromuro de propargilo y 0.9 equivalentes de Hidruro de Sodio, la reacción se deja en agitación por 24 hrs, al término de la reacción la fase orgánica es extraída con diclorometano y sometida a lavados con una solución de NH_4Cl y NaCl por medio de un embudo de extracción, la solución se seca utilizando Na_2SO_4 anhidro, finalmente el producto fue purificado en una columna cromatográfica usando una mezcla Acetato de etilo/Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 55%, cristales con un p.f. de 115-118 centígrados.

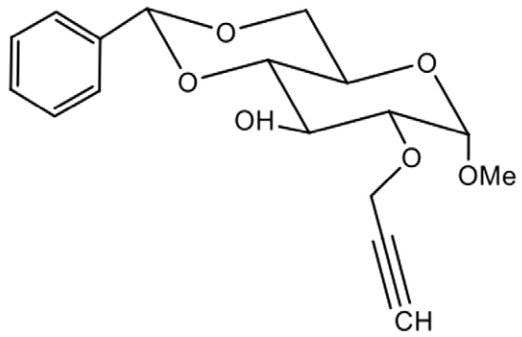


Figura 4. Estructura química de la MFH.

Metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil-α-D-glucopiranosa (MBTG)

Para la preparación del metil 4,6-O-benciliden-2-O-p-toluensulfonil-α-D-glucopiranosa (figura 5) se utilizó 1 equivalente Metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa la cual se disolvió en piridina anhidra, una vez disuelto se hizo reaccionar con 1.25 equivalentes de cloruro-p-toluensulfonilo el cual se agregó lentamente a la mezcla en un baño de hielo con agitación vigorosa, la mezcla se dejó reaccionar por 72 hrs y fue seguida por cromatografía de capa fina, transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se extrajo con CH_2Cl_2 haciendo 3 lavados en un embudo de extracción, el primero con una solución HCl al 10% seguido de otro lavado con una solución saturada de NH_4Cl y terminando con un lavado de una solución saturada de NaCl. La mezcla se secó usando Na_2SO_4 posteriormente filtrada y secada a presión reducida, finalmente el producto fue recristalizado usando una mezcla de CH_2Cl_2/Éter de petróleo obteniendo un sólido blanco con un rendimiento final de la reacción de 88%, cristales con un p.f. de 152-155 centígrados.

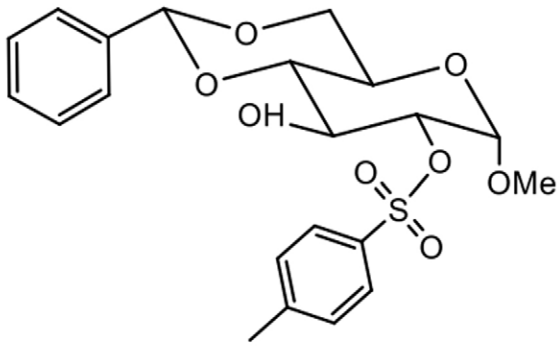


Figura 5. Estructura química de la MBTG.

Preparación de la solución

Se preparó una disolución 0.01 M de los compuestos orgánicos, D-glucosa, galactosa, Metil-α-glucopiranosa y de la figura 5 y 6 disueltos en agua y dimetilformamida (DMF) respectivamente. Posteriormente, se llevó a cabo un barrido de concentraciones de 5 a 50 ppm del inhibidor a la solución de HCl 1M.

Evaluación Electroquímica

Se realizó una medición del potencial de corrosión a circuito abierto en función del tiempo por 1800 segundos para que el sistema llegue al estado estacionario.

Para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó un equipo Gill-AC aplicando un potencial sinusoidal de ±10 mV en un intervalo de frecuencia (100 KHz a 0.1 Hz) en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo el acero API 5L X70, el electrodo de referencia Ag /AgCl saturado y el contra electrodo de grafito.

Resultados y discusión

Evaluación de la inhibición de la corrosión el acero API 5L X70 en condiciones ácidas

Los carbohidratos comerciales y sintetizados en el laboratorio fueron evaluados como inhibidores de corrosión en el acero API 5L X70, en ácido clorhídrico 1M. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales y usando el apropiado modelo de circuito equivalente (Figura 6) se presentan en la Tabla 8.

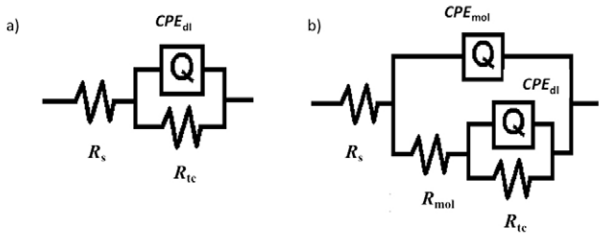


Figura 6. Circuito equivalente.

El circuito eléctrico equivalente involucra la *R*s es la resistencia a la solución, *R*tc que es la resistencia a la transferencia de carga, *R*mol resistencia de las moléculas orgánicas y *Q* que es un elemento de fase constante.

El valor de la eficiencia de inhibición (*EI*) puede ser obtenido mediante [ecuación 1]:

$$EI(\%) = \frac{\left(\frac{1}{Rtc}\right)blanco - \left(\frac{1}{Rtc}\right)inhibidor}{\left(\frac{1}{Rtc}\right)blanco} x100$$

Ecuación 1.

Donde *R*tc es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

El diagrama de Nyquist del acero API 5L X70 sin inhibidor se muestra en la figura 7, donde el valor de Zreal alcanzó un máximo de 40 Ω cm^2.

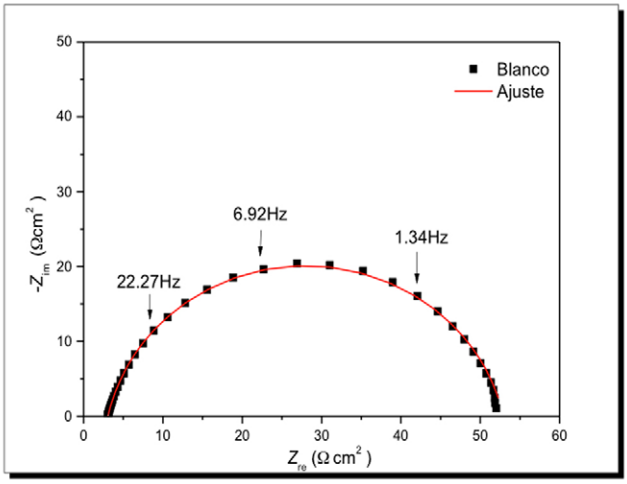
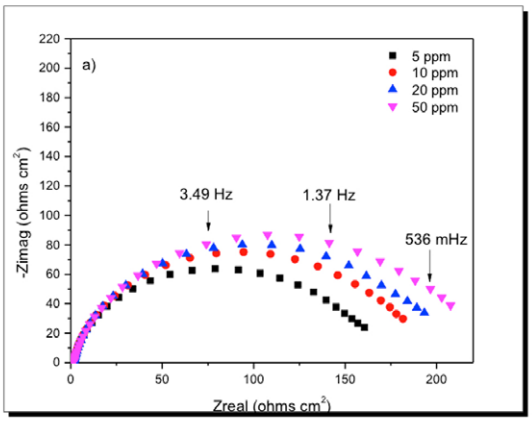


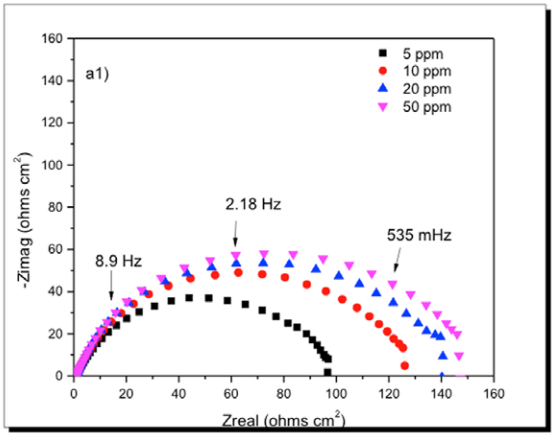
Figura 7. Diagrama de Nyquist para el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M.

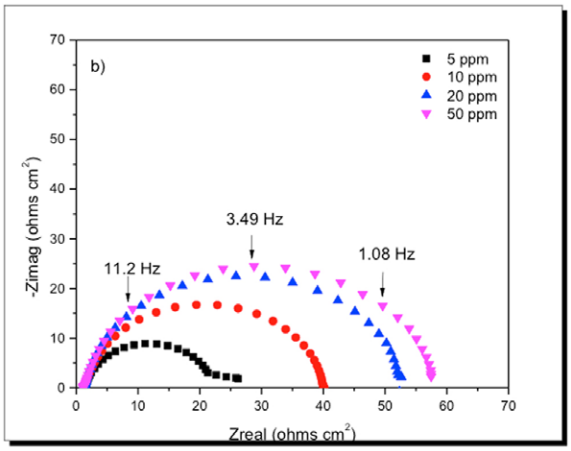
En la figura 8a y 8b, se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a los resultados de los inhibidores D(+)-Glucosa, D(+)Galactosa, Metil-α-D-glucopiranosa y de los derivados de carbohidratos: MBG, MFH y MBTG.

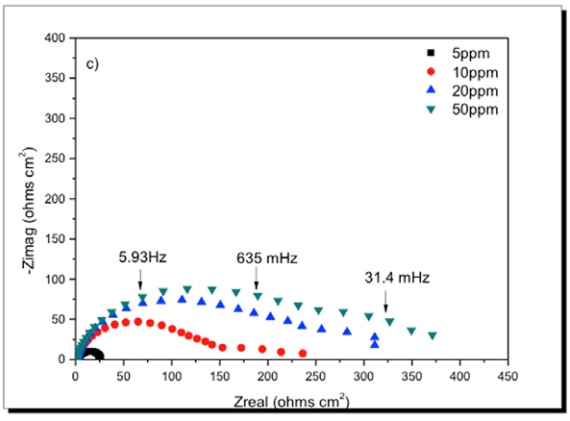
En ambos casos, se puede observar un aumento continuo en el valor de Zreal a medida que se incrementa la concentración del inhibidor. De acuerdo a la forma que presentan los semicírculos, se observa una constante de tiempo y por lo tanto el sistema está controlado por la resistencia a la transferencia de carga.

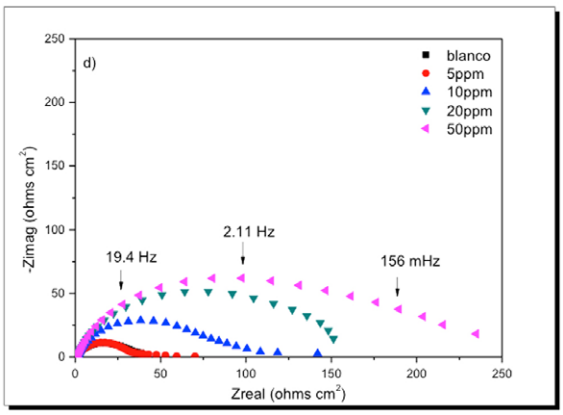
Por otro lado, en los diagramas de Nyquist de la figura 8c-8e correspondientes a cuando se evaluaron los carbohidratos, se observa que la forma del semicírculo esta alargada y por lo tanto se atribuye a que hay dos constantes de tiempo: una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y la otra a la resistencia de las moléculas del inhibidor (Ángeles et al. 2017).











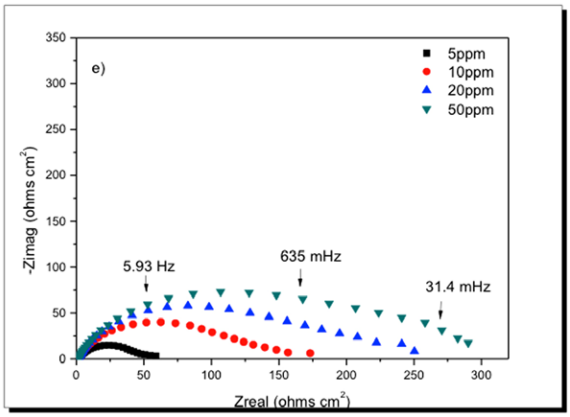


Figura 8. Diagrama de Nyquist en presencia de a) D(+)-Glucosa, a1) D(+)Galactosa, b) Metil-α-D-glucopiranosa y de los derivados de carbohidratos c) MBG, d) MFH y e) MBTG para el acero API 5L X70 inmerso en 1M de HCl.

Después de realizar los ajustes correspondientes con los circuitos eléctricos equivalentes de la figura 8, se obtienen los parámetros electroquímicos que se enlistan en la tabla 1.

Se observa que los valores de la resistencia a la transferencia de carga (*R*tc) incrementan proporcionalmente al aumento en la concentración del inhibidor orgánico (tabla 1), atribuido a que el metal se protege mejor por la presencia del compuesto orgánico (D-glucosa, galactosa o metil-glucósido). En consecuencia, las eficiencias de inhibición aumentan cuando se incrementa la concentración del inhibidor.

Es notorio observar que tanto la glucosa como la galactosa presentaron eficiencias de inhibición parecidas, debido a que la orientación del grupo -OH no influye significativamente.

Caso particular muestra el compuesto orgánico metil-glucosa, ya que, presenta valores de Rtc menores al blanco cuando se utilizan las concentraciones de 5 y 10 ppm, lo que hace que se promueva el proceso de corrosión en el acero API 5L X70. Sin embargo, para 20 y 50 ppm mostró una eficiencia de inhibición muy baja atribuyéndose a que este compuesto no se está adsorbiendo en la superficie metálica. Estructuralmente, el grupo -OMe no favorece en la inhibición de la corrosión y si hace que se promueva (tabla 1).

Por otro lado, la disminución de la capacitancia de la doble capa electroquímica es generalmente asociado a que hay un desplazamiento de las moléculas de agua por las del inhibidor formando una película protectora (Barbosa et al., 2017).

Mientras que los derivados de carbohidratos desde 10 ppm presentaron valores de EI aceptables para concentraciones mayores de 10 ppm (tabla 2).

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la D(+)-Glucosa, D(+) Galactosa, Metil-α-D-glucopiranosa en el acero API 5L X70 en HCl 1M

D(+)-Glucosa					
C (ppm)	R_s (Ω cm^2)	n	C_{dl} (μF cm^{-1})	Rtc (Ω cm^2)	EI (%)
0	5	0.8	1490	50	-
5	1.4	0.8	364.5	165.5	69.8
10	1.4	0.8	385.5	191.8	73.9
20	1.4	0.8	398.6	210.9	76.3
50	1.4	0.8	439.3	226.4	77.9
D (+)Galactosa					
5	0.9	0.8	796.3	98.5	60.1
10	0.9	0.8	820.3	127.9	69.3
20	1.2	0.8	863.5	141.9	72.3
50	1.2	0.8	868.2	151.2	74.0
Metil α-D-Glucopiranosa					
5	1.3	0.9	757.1	22.54	-
10	1.3	0.9	766.1	39.18	-
20	1.2	0.9	917.14	52.06	4.0
50	1.2	0.9	1009.2	56.74	11.9

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 en HCl 1M.

MBG						
C (ppm)	R_s (Ωcm^2)	n	C_{dl} (μFcm^{-2})	R_{tc} (Ωcm^2)	R_{mol} (Ωcm^2)	EI (%)
5	1.6	1.0	93.1	28.4	3.5	-
10	1.9	0.9	308.9	64.8	48.7	38.0
20	2.0	1.0	87.3	199.1	3.8	79.8
50	1.9	0.9	97.8	322.1	1.0	87.5
MFH						
5	3.4	0.8	229.2	49.9	-	19.5
10	3.2	0.8	312.4	83.1	-	51.7
20	3.2	0.7	343.2	150.1	-	73.2
50	3.6	0.8	296.3	272.4	-	85.3
MBTG						
5	1.6	1.0	1104	50.5	1.4	22.5
10	2.0	0.8	107.5	175.2	-	77.1
20	2.1	0.8	418.8	184.3	134.6	78.2
50	1.6	0.8	416.2	170.0	135.4	76.4

Para mayor claridad del comportamiento de la eficiencia de inhibición de la D(+)-glucosa, D(+)Galactosa, Metil-α-D-glucopiranosa y los derivados de carbohidratos, se muestra el comparativo en la figura 9. A 50 ppm se observa que el MDG es el mejor inhibidor de la corrosión, se puede atribuir que la presencia del grupo bencilo unido a la azúcar posee una mayor densidad electrónica, lo que hace que mejore su adsorción.

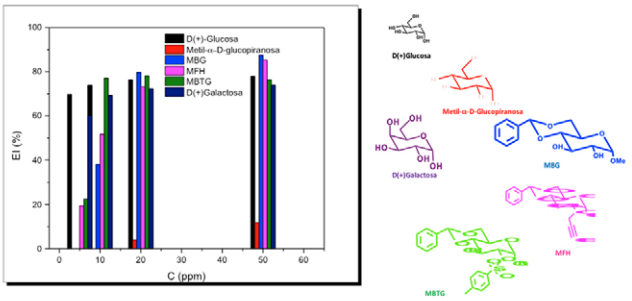


Figura 9. Variación de la eficiencia de inhibición de derivados de carbohidratos en el acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M

Conclusiones

En los seis carbohidratos evaluados, cinco demostraron ser eficientes inhibidores de la corrosión del acero API 5L X70 inmerso en HCl 1M en condiciones estáticas. La

glucosa demostró ser un inhibidor de la corrosión más eficiente, que la galactosa. De todos los carbohidratos evaluados el de mayor rendimiento como inhibidor de la corrosión fue la Metil-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa (MBG), siendo la Metil α-D-glucosa el carbohidrato de menor eficiencia.

Agradecimientos

Al proyecto No. 116061 de Ciencia Básica del CONACyT. AEV agradece al CONACyT por la beca posdoctoral otorgada. Los autores externan su gratitud al laboratorio interdisciplinario de electroquímica y al SNI por el nombramiento.

Referencias

Agalave S. G., Maujan S. R., Pore V. S., (2011) Click Chemistry: 1,2,3-Triazoles as Pharmacophores, *Chem. Asian .J*, 6:2696–2718

Angeles D., Espinoza A., Vergara B. I., Lomas L., Morales J. A., Negrón G. E., Rodríguez F. J., (2017), Synthesis of 1,2,3-triazoles in the presence of mixed Mg/Fe oxides and their evaluation as corrosion inhibitors of API 5L X70 steel submerged in HCl. *RSC Adv*., 7: 24736.

Barbosa H. M., Espinoza A., Rodríguez F. J., (2017) Phenylcoumarin Glucoside as a Natural Inhibitor in the Protection of Low Carbon Steel Against Corrosion, *MRS Adv*., 2: 3909.

Bentiss F., Hammouti B., Lakhlifi T., Traisnel M., Vezin H., Zarrouk A., (2015). New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corros. Sci.,* 90: 572–584

Caballero J., Martínez M. A., Rebollar S., Rendon B., (2001). Estudio sobre la relación entre seres humanos y plantas en los albores del siglo XXI, 1: 189-287.

Cervantes M., (2018), Síntesis y uso de hidrotalcita Cu/Al calcinada, como catalizador en la preparación de Carbohidrato--Triazol (CT], Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, México.

Deng S., Du G., Li X., Xie X., (2014). Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.,* 87: 27–39

Ebenso E. E., Huang B., Lin Y., Liu W., Pan J., Singh A., (2015). Gingko biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO^2 saturated 3.5% NaCl solution. *J. Ind. and Eng. Chem., 24*: *219-228*

Espinoza A., Hernández E., Herrera H., Fajardo G., Franco M. I., Miranda J. G., (2015) Gel de aloe vera como potencial inhibidor de la corrosión del acero de refuerzo estructural. *Avances en Ciencias e Ingeniería,* 6(3) 9-23

Gupta N. K., Joshi P.G., Quraishi M.A., Srivastava V., (2018) Chitosan: A Macromolecule as green corrosión inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry, International. *J. of Biol. Macrom*., 106: 704-711

Pasquale G. A., Romanello G. P., Ruiz D. M., (2016) Química de la Biomasa y los Biocombustibles, 1ª Ed. Editorial de la Universidad de la Plata, 1: 48-78.

Estudio comparativo del método de síntesis de nanopartículas de RuPd en la reacción de oxidación de ácido fórmico

Ezeta Mejía Araceli[1]*, Romero Hernández Adrián[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:
3/junio/2018

Aceptado:
16/julio/2018

Palabras clave:
ROAF, Aleado mecánico, core-shell

Keywords:
FAOR, Mechanical alloying, core-shell

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas (NPs) de RuPd 0.3:0.7 mediante dos métodos de síntesis de aleado mecánico (AM) a 30 horas de molienda y crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell*, Se caracterizaron estructural y morfológicamente por MEB, encontrándose que la aleación RuPd posee una estructura lamelar con aglomerados de partículas de 2 a 20 μm y cristalitas entre 4 y 10 nm y RuPd *core-shell*, presenta partículas dispersas con morfología cúbica menores a 1 μm. La actividad electrocatalítica y estabilidad de los 2 electrocatalizadores hacia la ROAF, se evaluó por voltametría cíclica y cronoamperometría en $HClO_4$ 0.5 M + HCOOH 2M, observándose que la mejor actividad la presenta el electrocatalizador de RuPd *core-shell* con un potencial de pico de 0.85 mV y una i de 1.2 mA a 0.4 V/ENH y 5 mA a 0.6 V/ENH. La mejor estabilidad la presenta la aleación RuPd, alcanzando un estado estacionario a partir de 200 segundos.

ABSTRACT

RuPd 0.3:0.7 nanoparticles (NPs) were synthesized by two different synthesis methods, mechanical alloying (AM) at 30 hours of milling and growth and nucleation of *core-shell* nanoparticles. Structurally and morphologically were characterized by SEM, finding that RuPd alloy has a lamellar structure with particles agglomerates of 2 to 20 μm and crystallites between 4 and 10 nm.RuPd *core-shell*, presents scattered particles with cubic morphology less than 1 μm. Electrocatalytic activity and stability towards ROAF was evaluated with electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry in $HClO_4$ 0.5 M + HCOOH 2M, observing that RuPd *core-shell* presented the best electrocatalytic activity with a peak potential of 0.85 mV and an a exchange current (i_0) of 1.2 mA at 0.4 V/ENH and 5 mA at 0.6 V/ENH. The best stability was presented by RuPd alloy, reaching a steady state from 200 seconds.

Introducción

Los problemas medioambientales a los que nos enfrentamos en la actualidad, han provocado la búsqueda de energías alternas, renovables y limpias, que sean más amigables con el medio ambiente (Acosta et al, 2014). Una opción viable, son las celdas de combustible (CC) capaces de generar energía eléctrica limpia o verde; de entre todos los tipos de CC, las de alcohol directo (DAFC) son ampliamente estudiadas debido a que operan a baja temperatura con eficiencias entre 40 y 70% además de usar combustibles líquidos tales como metanol, etanol y/o ácido fórmico siendo más sencilla su manipulación y reduciéndose los inconvenientes que presenta el uso de hidrógeno en su generación, almacenamiento y distribución (Antolini y González, 2010). Las CC que emplean ácido fórmico (AF) como combustible han generado gran interés ya que el AF es un electrolito líquido, que facilita el transporte electrónico y de protones en el compartimento anódico de éstas, además posee otras ventajas importantes tales como: poseer densidad energética alta, es económico, la membrana de nafion sufre un envenenamiento moderado, la oxidación comienza a potenciales menos positivos que la de metanol, posee propiedades químicas favorables a temperatura ambiente, es seguro y no explosivo (Selvaraj et al., 2009); sin embargo, esta tecnología tiene el inconveniente de que el catalizador empleado se envenena fácilmente por la adsorción de monóxido de carbono en los sitios activos.

Se ha reportado que la descomposición del AF (HCOOH) en las CC, se produce a través de un mecanismo que sigue dos rutas (Capon y Parsons, 1973):

Ruta 1: $HCOOH \leftrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Ruta 2: $HCOOH \leftrightarrow CO_{ads} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Siendo más favorable la ruta 1. Se ha demostrado que la oxidación de AF sobre catalizadores de Pd ocurre principalmente por la ruta 1, mientras que la ruta 2, predomina en los catalizadores de Pt, lo que ocasiona el envenenamiento del mismo. Las DFAFCs son empleadas con Pd como catalizador, debido a que el Pd presenta mayor actividad catalítica y estabilidad que Pt para la oxidación de AF.

Las reacciones electrocatalíticas son procesos superficiales, que dependen de los sitios activos disponibles en el catalizador por lo que el tamaño de sus partículas juega un rol fundamental, siendo las nanopartículas (NPs) las que han tenido un amplio enfoque dentro de la investigación; a medida que disminuye el tamaño de la partícula existe una mayor disponibilidad de sitios para la catálisis, además hay una gran cantidad de átomos localizados en la superficie (relación superficie/volumen) del material y un área superficial elevada permitiendo una efectiva transferencia de carga, durante la quimisorción y reacción catalítica (Mukherjee et al., 1995). Las NPs se reestructuran, presentando un alto grado de movilidad superficial, números de coordinación bajos y un exceso de energía libre en su superficie, haciendo que las partículas sea más reactivas y estructuralmente más sensitivas, demostrando que los materiales de tamaño nanométrico ofrecen un alto desempeño debido a la mayor área activa que presentan (Cao, 2004).

Existe una gran variedad de métodos para sintetizar NPs que permiten controlar la morfología, estructura y composición del material nanoestructurado. Los métodos de síntesis pueden agruparse en los tipos físicos "top-down" o químicos "botton-up". Entre los métodos "top-down", se encuentra el Aleado Mecánico (AM) que aprovecha el fenómeno fusión-fractura de partículas sólidas metálicas en un mezclado de alta energía, obteniendo un material totalmente uniforme (polvos ultrafinos) a bajas temperaturas (máximo 300°C in situ), con tamaño nanométrico sin mayores requerimientos técnicos o equipos especializados para altas presiones o temperaturas, con lo cual se abaten los costos de producción y se simplifica la síntesis, además es posible obtener mezclas, aleaciones y/o intermetálicos en gran cantidad con las características necesarias para emplearse como electrocatalizadores (Denis et al., 1999). Como método "botton-up", se puede citar el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell* que están formadas por un núcleo y una coraza de diferentes materiales que interactúan entre sí proporcionando funcionalidad, mayor selectividad y estabilidad en materiales electrocatalíticos basados en nanopartículas de metales nobles (Melinon, 2014). En éste método, durante la etapa de nucleación, reducción o descomposición de los precursores metálicos se conduce a la formación de átomos de metal que luego se autoensamblan en pequeños grupos y crecen formando núcleos de cristales relativamente estables. En la etapa de crecimiento, estos núcleos sirven como semilla para el crecimiento posterior de las NPs (Niu et al., 2012; Niu et al., 2013; Nag et al., 2014).

En este trabajo se pretende realizar una comparación de la síntesis del electrocatalizador RuPd 0.3:0.7 por el método de AM y el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell* para evaluar su actividad electrocatalítica en la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF), estableciendo cual método ofrece la mejor actividad hacia a esta reacción modelo.

Metodología

Obtención del electroctalizador RuPd 0.3:0.7 por AM

Para la síntesis de las NPs del electrocatalizadores RuPd se emplearon reactivos en polvo marca Aldrich con una pureza nominal del 99.9% y con tamaños de partícula para de Pd<1 μm y Ru<74 μm. La síntesis se llevó a cabo mediante un molino de alta energía Spex 8000, empleando una relación de polvos Ru/Pd 0.3:0.7, una relación bolas/polvos 4:1, utilizando isopropanol como agente de control de procesos (PCA). Los contenedores usados son de acero grado herramienta con tapa de aluminio y como medio de molienda, bolas de zirconia con una proporción de 70% de bolas con un tamaño de 3/8" y 30% de bolas de 3/16". Los contenedores se cargaron dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de Ar y evitar la oxidación de los polvos. Posteriormente, los contenedores cargados y cerrados perfectamente con la ayuda de un empaque, se llevaron al molino para iniciar la molienda aproximadamente a 1200 rpm y una velocidad de las bolas de 5 ms^{-1}, durante 30 horas.

Obtención del electrocatalizador RuPd 0.3:0.7 por el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell*

La síntesis se llevó a cabo usando como precursores $PdCl_2$, $HAuCl_3$ y $RuCl_3$, como surfactantes cloruro de cetiltrimetilamonio, CTAC (98%, Aldrich) y bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB (96%, Fluka Analytical); como agentes reductores borohidruro de sodio, $NaBH_4$ (98.9%, Fermont); L-ácido ascórbico, AA ($C_6H_8O_6$, 99,99%, Mallinckrodt AR) y Ioduro de potasio, KI (CP Baker Analyzed). Todos los químicos fueron usados como se recibieron sin ningún tratamiento previo.

Inicialmente se prepara una solución base 0.1 M de CTAC y $0.25x10^{-3}$ M de $RuCl_3$. Después se agrega 0.85 mL de una solución 0.1 M de $NaBH_4$ con agitación a 30 °C para la reducción de Ru y obtener la solución semilla. Posteriormente, se preparan dos soluciones A y B, partiendo de la solución base agregando 0.1 mL de KI 0.01 M y 0.25 mL de AA 0.04 M. Para evitar la coalescencia de las nanopartículas, se agregan 0.1 mL de la solución semilla a la solución A con agitación constante, después se toman 0.1 mL de la solución A y se agregan a la solución B con agitación constante por 10 segundos. Finalmente se centrifugan a 4000 rpm por 1 hora y se concentran en 1.5 ml los núcleos de Ru formados.

Para obtener las NPs *core-shell* RuPd se parte de una solución base de CTAB 0.015 M y núcleos de Ru $1.54x\ 10^{-4}$ M. A la solución base se agregan 0.8 mL de una solución de $PdCl_2$ 0.01 M para formar la coraza. Se mantiene en agitación constante durante 20 minutos. Después se adiciona 1 ml de AA 0.1 M y se mantiene en agitación a 35°C durante 12 horas. Finalmente es posible recolectar las NPs *core-shell* mediante centrifugación a 4000 rpm durante 1 hora. La eliminación de compuestos orgánicos se hace con lavados de etanol de 3 a 4 veces con baño ultrasónico y centrifugando bajo las mismas condiciones de recolección.

Caracterización estructural y morfológica

La estructura y morfología de los electrocatalizadores sintetizados, se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer).

Evaluación electroquímica

Como electrodos de trabajo, se usaron cilindros de carbón vítreo embebidos en un cilindro de teflón, sobre el cual se depositó la tinta de los electrocatalizadores sintetizados. En la preparación de la tinta se utilizó Carbón Vulcan como conductor eléctrico y soporte, Nafion® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) utilizado como aglutinante y alcohol etílico como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 30 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre el carbón vítreo formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 24 horas. Todos 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 calomel saturado, ECS, $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (E= 0.2415 V/ENH), colocado dentro de un capilar de Luggin y por último una malla de platino como electrodo auxiliar. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M $HClO_4$ preparada con agua desionizada (18.6 MΩ cm^{-1}). El electrolito soporte utilizado en los experimentos de la FAOR es $HClO_4$ 0.5 M + HCOOH1.0 M. Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica se desoxigenó con nitrógeno de ultra alta pureza. Todos los potenciales empleados son referidos al electrodo de calomel saturado.

Los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza mediante voltamperometría cíclica (VC) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs^{-1} a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a -0.01 V en sentido catódico y hasta 1.4 V en sentido anódico en una disolución saturada de N_2 en 0.5 M de $HClO_4$. Posteriormente, 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 para activar la superficie del electrodo. Una vez limpios y activados los electrodos, se evaluó la ROAF en una solución 0.5 M de $HClO_4$ + 2 M HCOOH previamente desoxigenada con N_2 mediante una VC a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en un intervalo de potencial de 0.0 a 1.4 V/ECS. Para obtener la corriente anódica en condiciones de estado estacionario, se empleó la técnica de cronoamperometría (CA) con un potencial de 0.4 y 0.6 V/ENH durante 900 segundos.

Resultados y discusión

Caracterización morfológica

La Figura 1 presenta la micrografía de la aleación RuPd obtenida por AM a 4000X, en donde se observan 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 tamaños entre 4 y 10 nm, tiende a agruparse por interacciones de tipo electrostático. La determinación del tamaño de cristalita se realizó a partir de difracción de rayos X y de la ecuación de Scherrer (Cullity, 1978).

En la Figura 2, se muestra la micrografía de las NPs *core-shell* del electrocatalizador RuPd a 50 000X, en donde se observa la homogeneidad y dispersión de las NPs con tamaños menores a 1 μm siendo del orden de los nanómetros con morfología cúbica. A pesar de emplear altas magnificaciones, no fue posible observar la estructura *core-shell*, pero fue posible observar cubos con diferentes tamaños, debido a que este material contiene una composición en masa de Ru de 0.3 y 0.7 de Pd, por lo tanto contiene menos núcleos de Ru para el crecimiento de NPs *core-shell*, obteniéndose probablemente cubos de Pd sin núcleos de Ru.

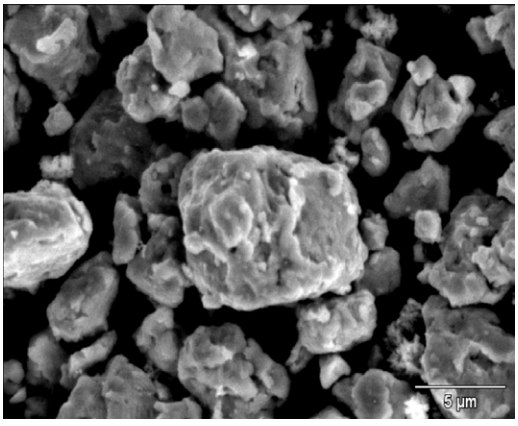


Figura 1. Micrografía obtenida por MEB del electrocatalizador RuPd obtenido por AM a 30 horas de molienda con una magnificación de 4000X.

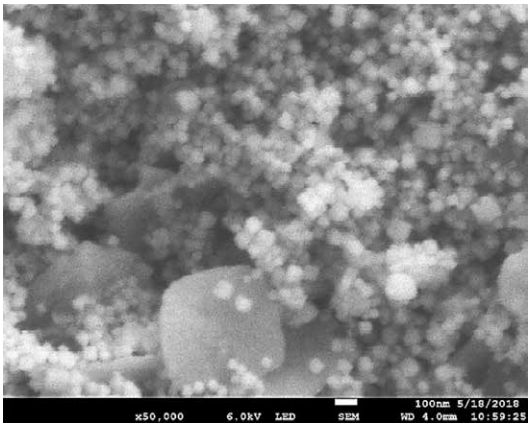


Figura 2. Micrografía obtenidas por MEB de NPs RuPd *core-shell* con una magnificación de 50 000X.

Evaluación electroquímica

La evolución electroquímica inicia con la limpieza de los electrodos 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. Posteriormente se lleva a cabo la activación del material, mostrándose en la Figura 3, en donde se observa la VC de los 2 materiales electrocatalíticos de RuPd obtenidos por los 2 métodos de síntesis, observando los picos característicos del Pd aunque la zona de adsorción-desorción de H_2 está mejor definida en el RuPd aleación, sin embargo la zona de oxidación y reducción de las especies metálicas se encuentra mejor definida en RuPd *core-shell*, lo que permite establecer que las NPs *core-shell* realizan los procesos redox de manera más eficiente ya que el Pd metálico se encuentra en la parte superficial de las NPs incrementando su actividad por efecto sinergético con el Ru.

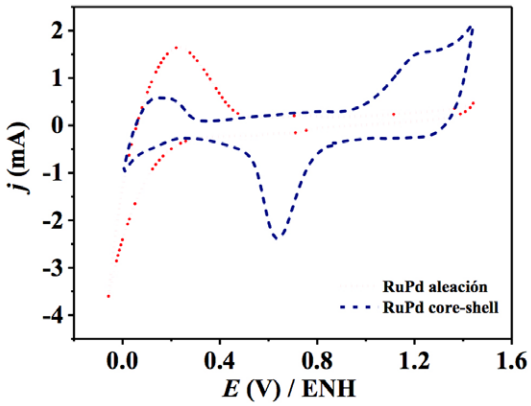


Figura 3. Voltametría cíclica de RuPd aleación y RuPd *core-shell* en una disolución 0.5 M $HClO_4$ a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1}.

La ROAF con los 2 electrocatalizadores sintetizados, se presenta en la Figura 4, en donde se observa para RuPd *core-shell*, un pico ancho en el barrido anódico alrededor de 0.85 V y una caída de corriente con la formación del óxido de Pd que inhibe la oxidación del ácido fórmico. En el barrido catódico, una vez que la superficie del Pd se recupera, el ácido es nuevamente oxidado, obteniéndose densidades de corriente ligeramente menores a las del barrido anódico, sin embargo, lo que indica una tolerancia aceptable hacia el envenenamiento por CO_2 del electrodo. La corriente obtenida por las NPs *core-shell* de RuPd es de 28 mA. En el RuPd aleación, la respuesta es semejante a la del RuPd *core-shell* pero a densidades de corriente muy pequeñas, aproximadamente de 5 mA, lo que significa que el RuPd aleación tiene una baja actividad electrocatalítica hacia la ROAF.

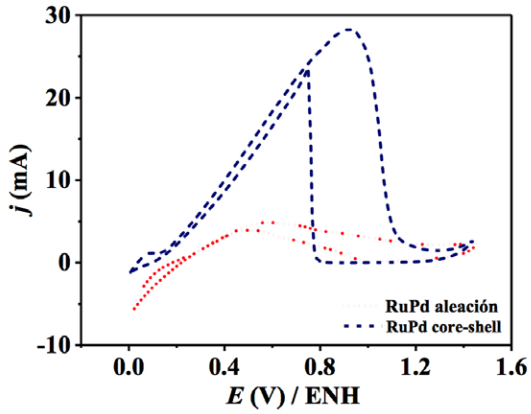


Figura 4. Voltametría cíclica de RuPd aleación y RuPd *core-shell* a 20 mV s^{-1} en una disolución 0.5 M $HClO_4$ + 2 M HCOOH en la ROAF.

La estabilidad de los electrocatalizadores se midió con una CA a 0.4 y 0.6 V/ENH por un tiempo de 900 segundos, observándose las CA para ambos electrocatalizadores en las Figuras 5 y 6 para 0.4 V/ENH y 0.6 V/ENH respectivamente. Se puede observar para RuPd *core-shell*, una disminución lenta de la corriente en todo el intervalo de tiempo, no alcanzando el estado estacionario en todo el intervalo estudiado para ambos potenciales, sin embargo, para RuPd aleación, a ambos potenciales, se alcanzó el estado estacionario a partir de 200 segundos, lo cual indica que la estabilidad de RuPd aleación es mejor que la de RuPd *core-shell*, sin embargo, la corriente mayor la presenta RuPd core-shell a ambos potenciales, lo que significa que su actividad electrocatalítica hacia la ROAF es mayor aunque tiene poca estabilidad.

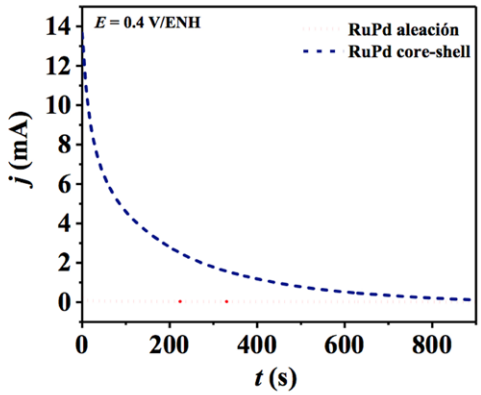


Figura 5. CA de los electrocatalizadores sintetizados a 0.4 V/ENH por 900 segundos en $HClO_4$ 0.5 M + HCOOH 2M.

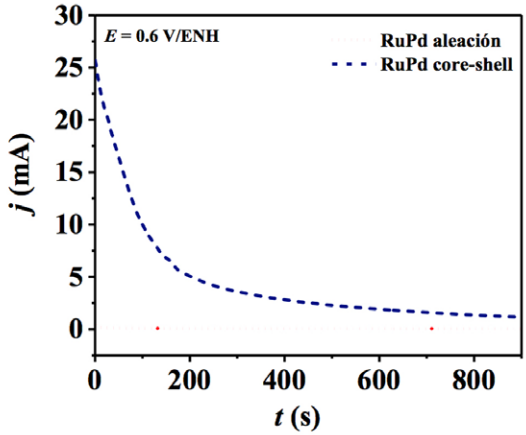


Figura 6. CA de los electrocatalizadores sintetizados a 0.6 V/ENH por 900 segundos en $HClO_4$ 0.5 M + HCOOH 2M.

Tabla 1. Potenciales y corrientes de intercambio de los electrocatalizadores en la ROAF.

Electrocatalizador	Ep (V)	j_o (mA) a 0.4 V/ENH	j_o (mA) a 0.6 V/ENH
RuPd aleación	0.25	1.0	1.0
RuPd *core-shell*	0.85	1.2	5.0

Las características estructurales y morfológicas de un electrocatalizador son determinantes para una buena actividad catalítica hacia cualquier reacción electródica. En este trabajo se observa que los 2 métodos de síntesis empleados permiten obtener nanoestructuras con morfologías diferentes que permiten incementar o disminuir la actividad catalítica de éstas. Cada método posee ventajas y desventajas funcionales, por ejemplo,

las NPs de RuPd *core-shell* tienen mejor actividad electrocatalítica hacia la ROAF ya que al poseer una buena dispersión, hay una mayor área activa de contacto y una mejor eficiencia, además, por efectos sinergéticos con el Ru, el Pd incrementa su actividad, sin embargo no posee buena estabilidad con el tiempo y la cantidad de material obtenido por este método de sintesis es muy pequeña. Las NPs de RuPd obtenidas por AM, presentan estabilidad al paso del tiempo y la cantidad de material obtenido es consideable, sin embargo, al tener NPs de muy pocos nanómetros, produce una gran aglomeración, disminuyendo él area áctiva, además, la formación de una aleación entre los 2 metales, disminuye la actividad catalítica ya que se forma una fase nueva con características diferentes a las que poseen los elementos individuales.

Conclusiones

El AM y el método de crecimiento y nucleación de nanopartículas *core-shell* permite obtener electrocatalizadores de tamaño nanométrico para ser usados en la ROAF.

Morfológica y estructuralmente, las NPs obtenidas por AM poseen una estructura lamelar con aglomerados de partículas con morfología irregular y tamaño entre 2 y 20 μm y partículas formadas por cristalitas entre 4 y 10 nm. Las NPs *core-shell* poseen morfología cúbica, con alta dispersión y tamaños diversos, todos ellos menores a 1 μm, algunos cubos de Pd, poseen núcleo de Ru y otros carecen de éstos.

De acuerdo a la corriente obtenida a 0.4 y 0.6 V/ENH, con RuPd aleación y RuPd core-shell, la mejor actividad electrocatalítica hacia la ROAF, la presenta RuPd *core-shell*, debido a que posee una mayor área activa, baja dispersión morfología cúbica y diversos tamaños nanométricos de sus partículas, aunque su estabilidad es menor que RuPd aleación.

Referencias

Acosta M., Ruiz B., Martínez O., Rodríguez H., Medina J. (2014). Síntesis de nanopartículas bimetálicas Pt-Ag para producción de energía mediante el uso de celdas de combustible. Universidad Politécnica de Guanajuato, México.

Antolini E., Gónzalez E.R. (2010). Alkaline direct alcohol fuel cells. J. Power Sources, 195:3431-3450.

Cao G. (2004). Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & Applications. Imperial College Press. London. p. 42.

Capon A., Parsons R. (1973). The oxidation of formic acid at noble metal electrodes Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 45:205-231.

Cullity B.D., (1978). Elements of X-Ray Difracction. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. P.101.

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.

Melinon, P., Begin-Colin, S., Duvail, J., Gauffre, F., Boime, N., Ledoux, G., Warot-Fonrose, B. (2014). Engineered inorganic core/shell nanoparticles. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 543(3):163-197.

Mukherjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P. (1995). Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction An *In Situ* XANES and EXAFS Investigation. *J. Electrochem. Soc.,* 142:1409-1422.

Nag A., Kundu, J., Hazarika, A. (2014). Seeded-growth, nanocrystal-fusion, ion-exchange and inorganic-ligand mediated formation of semiconductor-based colloidal heterostructured nanocrystals. *Crystengcomm*., 16(4):9391-947.

Niu W.X., Zhang L., Xu G. (2012). Seed-mediated growth method for high-quality noble metal nanocrystals. *Science China Chemistry*, 55(11):2311-2317.

Niu, W., Zhang, L., Xu G. (2013). Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: Crystal growth and shape control. *Nanoscale*, 5(8):3172-3181.

Selvaraj V., Nirmala G.A., Alagar M, (2009). Electrocatalytic oxidation of formica and formaldehyde on nanoparticle decorated single walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Sciene*, 33:254-262.

Suryanarayana A., (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science,* 46(1-2):1-184.

Evaluación electroquímica de dihidrobenzo [4,5] imidazo- [1,2c] quinazolinas para el control de la corrosión del acero API 5L X 120 en medio ácido

Mendoza-Torres Daniel[1], Rodríguez-Clemente Edelmira[1], González-Nava Víctor Julián [2], Cervantes-Cuevas Humberto[2], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

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

Recibido:
11/mayo/2018

Aceptado:
31/julio2018

Palabras clave:
API 5L X120,
diFDHBIQz,
inhibidor,
corrosión

Keywords:
API 5L X120,
diFDHBIQz,
inhibitor,
corrosion

RESUMEN

En el presente trabajo se determinó la eficiencia de inhibición para los compuestos orgánicos 2´,6´diFDHBIQz 1 y 2Br2´,6´diFDHBIQz 2, para el control de la corrosión en un acero API 5LX120 en un medio acido 0.5M HCl, usando técnicas electroquímicas como: Espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización Potenciodinámicas, obteniendo una eficiencia del 94% a 200ppm en el inhibidor 1 (2´,6´diFDHBIQz 1) y 93% a 100 y 150ppm en el inhibidor **2** (2Br2´,6´diFDHBIQz 2), a temperatura ambiente, después de realizar los ajustes con circuitos eléctricos equivalentes.

ABSTRACT

In this paper the inhibition efficiency for organic compounds 2´,6´diFDHBIQz_1´diFDHBIQz_1_and 2_Br2´,6´diFDHBIQz_2´diFDHBIQz_2 was determined for the control of corrosion in an API 5L X120 steel in an acidic medium 0.5M HCl, using electrochemical techniques such as: Electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves Potentiodynamics, obtaining an efficiency of 94% at 200ppm in inhibitor 1 (2´,6´diFDHBIQz 1) and 93% at 100 and 150ppm in inhibitor 2 (2Br2´,6´diFDHBIQz 2), at room temperature, after making adjustments with equivalent electrical circuits.

Introducción

La corrosión se define como el deterioro y la eventual destrucción de un metal o aleación por interacción química o electroquímica en un medio circundante. La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química de su entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas. En los metales el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en la cual hay trasferencia de electrones de una especie a otra, provocando una oxidación y posteriormente la corrosión (Marianela, 2011), por eso que también es conocida como una oxidación severa; entre los tipos de corrosión más comunes en metales se encuentran:

- Corrosión uniforme: Se da en toda la superficie del metal, atacando toda el área superficial que se encuentra en contacto con el ambiente corrosivo.

- Corrosión en placas: El ataque se extiende más en algunas zonas, donde es posible que se tengan fases diferentes de aleación o se tenga la presencia de óxidos.

- Corrosión intergranular: Se localiza en los límites de grano, donde se originan pérdidas de resistencia que desintegran los bordes de los granos fragilizando el metal.

- Corrosión por picaduras. Es un fenómeno electroquímico, donde se da la formación de depósitos que impiden el reparto igualitario de oxígeno disuelto en un electrolito, donde se crea una diferencia de potencial entre los dos medios, provocando que el ataque se localice en puntos aislados de superficies metálicas pasivadas, propagándose hacia el interior del metal. (Marmolejo, 2017)

Actualmente la industria petrolera utiliza aceros de bajo carbono para la construcción de oleoductos y gasoductos, los aceros pertenecientes a la especificación API 5L contienen elementos aleantes como Niobio, Vanadio, Niquel, Titanio, entre otros (Campillo et al., 2007; J. H. Cheng, 2010), este tipo de aceros al estar en contacto con un medio acido como HCl, H_2SO_4 Y H_2S, utilizan inhibidores de la corrosión, los cuales son compuestos de una fase cuya presencia no es esencial para que suceda un proceso electroquímico, pero que producen un retardo del mismo, al modificar el estado superficial del material metálico, que actúan como barrera entre el metal y el medio, mediante la formación de películas protectoras en la superficie del metal que funcionan como un escudo contra la agresividad de la solución corrosiva, disminuyendo eficazmente la velocidad de corrosión o el poder de ataque del medio acido.(Ernest, 2011).

Los inhibidores de tipo orgánico (principalmente nitrogenados) son los más usados en la actualidad, tales como las imidazolinas, estas están constituidas por dos partes esenciales: una parte polar rica en electrones que permite la adherencia a la superficie metálica a través de enlaces y una parte hidrofóbica que pueda repeler de manera eficiente a las substancias corrosivas presentes en el medio. (Hernández. 2014; P. S. Gómez, 2011).

Las 5,6-dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2a]quinazolinas (DHBzImQz), son heterociclos ampliamente estudiados ya que muestran propiedades farmacológicas variadas como antifúngicos (Abonía, et al, 2006), antibacterianos (Bhattacharjee, et al. 2011) y otras aplicaciones tales como sondas fluorescentes (Guo, et al. 2013). Los heterociclos bromoaromáticos en particular son importantes en la preparación de varios medicamentos, agroquímicos y otras especialidades químicas, por ejemplo, varios bencimidazoles bromados muestran eficiencia en electroquímica como inhibidores de la corrosión en aceros (Aljourani, et al. 2010).

Nuestro interés en estudiar las DHBzImQz fluoradas las cuales posteriomente se broman de forma regioselectiva nos condujo a elegir el método y condiciones óptimas de bromación del anillo D. Las principales reacciones de bromación de compuestos aromáticos reportadas y conocidas son: NBS en H_2SO_4 y CF_3COOH (Duan, et al. 1999), HBr con diversos oxidantes como *tert*-BuOOH, H_2O_2, y DMSO (Barhate, et al. 1887). La reacción de bromación de bencenos substituidos se puede realizar utilizando NaBr con Oxono como oxidante (Schmidt, R. 2012). El Oxono® es una sal triple ($2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$) conteniendo el oxidante peroximono-sulfato de potasio $KHSO_5$.

Para determinar los procesos de corrosión se utilizan diversas técnicas electroquímicas (Bustamante, 2009), las más utilizadas son la Resistencia a la polarización, esta técnica utiliza una perturbación en la diferencia de potencial con respecto al potencial de corrosión a una velocidad dada, la respuesta que se observa es la corriente, y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica que utiliza un voltaje de circuito abierto sobre un intervalo de frecuencias, la corriente y el voltaje responden al sistema con la misma frecuencia e intensidad pero con un cierto ángulo de desfase (J. Genescá, 2011), entonces la impedancia se define como la relación del voltaje aplicado dividido entre la corriente y se representa como

la oposición al flujo de electrones o de la corriente en un circuito abierto debido a la presencia de resistores, capacitores e inductores. (Arellanes. 2016; Espinosa et al. 2004).

En el presente trabajo se lleva cabo la evaluación electroquímica de 6(2´,6´ difluorofenil) dihidrobenzo [4,5]imidazo[1,2c]quinazoli a (**2´, 6´diFDHBIQz 1)** así como su derivado monobromado en **C**$_2$ 2-bromo-6 (2´,6´ difluorofenil) dihidrobenzo [4,5]imidazo [1,2c] quinazolina (**2Br2´,6´diFDHBIQz 2**), **Figura 1**. Empleados como inhibido- res de la corrosión en el acero API 5L X120 en medio ácido en 0.5 M de HCl.

Metodología

Obtencion de los compuestos

En la obtencion de los compuestos se utilizó un reactor de microondas (MO) CEM Discovery, el avance de las reacciones se siguió por cromatografía en placa delgada (cpd) utilizando mezclas de hexano-acetato de etilo como eluyente y visualizando con luz UV de onda corta, los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos, los espectros 1D de RMN de ^{1}H y ^{13}C y 2D HSQC y HMBC se determinaron en un equipo BRUKER Ascend de 400MHz con DMSOd$_6$ como disolvente, los espectros de IR se realizaron en estado sólido en un equipo BRUKER FT-IR.

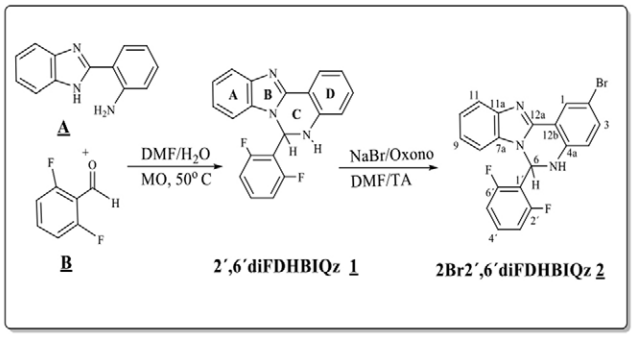


Figura 1. Síntesis de los inhibidores **a) 2´,6´diFDHBIQz 1 y b) 2Br2´,6´diFDHBIQz 2.**

Preparación de 2´,6´diFDHBIQz 1:

En un tubo reactor de MO con agitación se adiciona 2(*o*-aminofenil)bencimidazol **A** (0.209g, 1.0mmol) y 4.0 ml de DMF/H$_2$O (1:1), en seguida 2,6-difluorobenzaldehído **B** (0.142g, 1.0 mmol) el reactor de MO se programa a 50 °C durante 20 minutos. La reacción es completa (cpd), se adiciona 30 ml de H$_2$O y se basifica con Na$_2$CO$_3$. El sólido se filtra y lava con agua fría, se seca y se obtiene un sólido crema con 87% de rendimiento y p.f. 267-268 °C. ^{1}H RMN (400 MHz): δ(DMSO-d6) 7.965 (1H, dd 7.7, 1.3Hz, H$_1$), 7.656(1H, d 8.0Hz, H$_{11}$), 7.641(1H, s, NH), 7.571(1H, s, H$_6$), 7.467(1H, m, H$_{4'}$), 7.249 (1H, dd 7.3, 1.5Hz, H$_3$), 7.191(1H, dd 7.3, 1.0Hz, H$_{10}$), 7.123(3H, m, H$_9$, H$_{3',5'}$), 6.996 (1H, d 8.0Hz, H$_8$), 6.805(1H, dd 7.3, 1.0Hz, H$_2$), 6.779(1H, d 7.6, H$_{4)}$; ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSO-d6) 160,76(C$_{2',6'}$), 147,31(C$_{12a}$), 144.24 (C$_{11a}$), 143,21(C$_{4a}$), 132,79(C$_{7a}$), 132.27 (C$_{4'}$), 132.05(C$_3$), 124,90(C$_1$), 122.86(C$_{10}$), 122.66(C$_9$), 119.21(C$_{11}$), 118.06 (C$_2$), 116.03 (C$_{1'}$), 114.23 (C$_4$), 112.90(C$_{3',5'}$), 111.07 (C$_{12b}$), 109.44(C$_8$), 60.16(C$_6$). IR ν$_{max}$ /cm^{-1}**:** 3188, 1617, 1529, 1459, 1272, 1000, 783, 728.

Preparación de 2Br2´,6´diFDHBIQz 2:

Una mezcla de 2´,6´diFDHBIQz **1** (0.10g, 0.3 mmol), Oxono (0.215g, 0.35 mmol) y NaBr (0.031 g, 0.3 mmol) fue molida hasta tener una mezcla homogénea, pasada a un matraz con agitación a la que se adicionan 3.0 ml de DMF, el progreso de la reacción se sigue por cpd hasta transformación completa. La reacción se termina adicionando 30 ml de H$_2$O, unas gotas de disolución de Na$_2$S$_2$O$_3$/H$_2$O y Na$_2$CO$_3$, se agita por 15 minutos, el sólido formado se filtra y lava con una mezcla de metanol y agua fría, se filtra al vacío y se obtiene un sólido crema en 57% y p.f. 246 -247 °C. ^{1}H RMN (400MHz):δ(DMSO-d6) 8.027(1H, d 2.3 Hz, H$_1$), 7.854(1H, s, NH), 7.671(1H, d 8.0 Hz, H$_{4'}$), 7.601(1H, s H$_6$), 7.475 (1H, tt 8.4, 6.5 Hz, H$_{4'}$), 7.389 (1H, dd 8.6, 2.3Hz, H$_3$), 7.220(1H, td 7.3, 1.2 Hz, H$_{10}$), 7.136(3H, m, H$_9$, H$_{3',5'}$) 7.027 (1H, d 8.0 Hz, H$_8$), 6.752 (1H, d 8.7 Hz, H$_4$). ^{13}C RMN (100MHz): (δ DMSO-d6) 160.70(C$_{2',6'}$), 145.82(C$_{12a}$), 143.90 (C$_{11a}$), 142.32 (C$_{4a}$), 134.43 (C$_3$), 133.38(C$_{7a}$), 132.48(C$_{4'}$), 126.68(C$_1$), 123.23(C$_{10}$), 123.19(C$_9$), 119.39 (C$_{11}$), 116.47(C$_4$), 115.71(C$_{1'}$), 113.08(C$_{12b}$), 112.75(C$_{3',5'}$), 109.66(C$_8$), 108.75(C$_2$), 60.07(C$_6$). IR ν$_{max}$/ cm^{-1}**:** 3437, 1616, 1457, 997, 791, 733.

Mediciones electroquímicas

Para analizar el comportamiento de los inhibidores, el electrolito usado fue ácido clorhídrico (HCl) a una concentración de 0.5M; se agregó 50 ml de ácido en una celda electroquímica de 3 electrodos que incluyo: un electro de referencia plata – cloruro de plata (Ag/AgCl), una barra de grafito como electrodo auxiliar y el acero API 5L X120 como electrodo de trabajo, siendo el acero X120 con composición química que se muestra en la tabla 1, el cual se encontraba montado en baquelita para obtener una sola superficie expuesta.

Tabla1. Composición química del acero API 5L X120 (Campillo et al., 2007).

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr
% en peso	.027	.244	1.00	.003	.005	.422
Elemento	Mo	Ni	Al	Nb	Ti	Fe
% en peso	.180	1.35	.045	.024	.015	Base

Para cada prueba se adicionaron diferentes concentraciones de los inhibidores 1 y 2 (5, 10, 20, 25, 50, 100, 150 y 200ppm), para ver su eficiencia en el control de la corrosión. Las pruebas electroquímicas se realizaron en una interfase ZANHER –ZENNIUM y el software Thales, la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó con un barrido de potencial de 10mVs, utilizando frecuencias de 100mHz hasta 2KHz, se determinó la eficiencia de inhibición con la ecuación 1:

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{Rct^{\circ}}{Rct'}\right) * 100 \qquad \text{Ec. 1}$$

Rct´ = Resistencia a la transferencia de Carga del acero con inhibidor (Ω/cm^2).

Rct° = Resistencia a la transferencia de Carga del acero sin inhibidor (Ω/cm^2).

EI (%) = Eficiencia de inhibición

Se realizaron ajustes con el software Zsim, utilizando circuitos eléctricos equivalentes (CEE), para obtener los parámetros electroquímicos a partir de los diagramas de Nyquist.

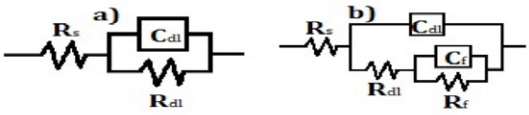


Figura 2. CEE utilizados para los ajustes de los diagramas de Nyquist: a) Sin inhibidor, b) Con inhibidor

Para el análisis con curvas de polarización se utilizó una ventana de potencial de ±1000 mV y un rango de corriente de ±1A con el mismo barrido de potencial.

Resultados y discusión

Espectroscopia de impedancia electroquímica

Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, para evaluar el control de la corrosión de un Acero API 5L X120 inmerso en Ácido clorhídrico, agregando diferentes concentraciones de los inhibidores 1 (dF-DHBIQz) y 2(dF-Br-DHBIQz).

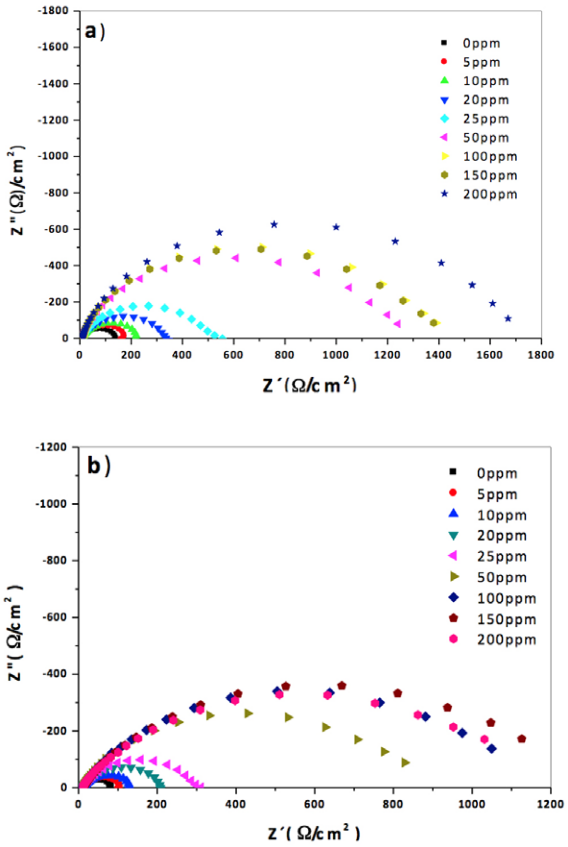


Figura 3. Diagrama de Nyquist para el acero API 5L X120 con diferentes concentraciones de inhibidor en 0.5M HCl; a) inhibidor 1 (dF-DHBIQz), b) inhibidor 2 (dF-Br-DHBIQz).

La figura 3a) muestra el diagrama de Nyquist para el inhibidor 1, donde se puede observar que al adicionar el inhibidor en concentraciones bajas (25ppm) se obtiene una resistencia de 551 Ω/cm^2, a partir de 50ppm aumenta el diámetro del semicírculo achatado y distorcionado, siendo de tipo capacitivo típico de la resistencia a la transferencia de carga, para las concentraciones mayores como 200 ppm el diámetro aumenta a 1700 Ω/cm^2, dando como resultado una eficiencia de 95% calculada de manera experimental con la ecuación 1.

La figura 3b) muestra el diagrama de Nyquist para el inhibidor 2, al adicionar inhibidor en concentraciones bajas 5 y 10 ppm, se obtienen eficiencias de 22 y 35% respectivamente, sin embargo, al adicionar 50ppm, se nota un cambio muy grande en su R_{ct} (834 Ω/cm^2) y su eficiencia (89%), a concentraciones altas (100, 150 y 200), se nota un ligero aumento en las R_{ct} y las eficiencias, teniendo la mayor R_{ct} en 150 ppm (1131 Ω/cm^2).

Los parámetros obtenidos por EIS se muestran en las tablas 2 y 3, para cada inhibidor; después de realizar el ajuste con CEE.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X120 con diferentes concentraciones de inhibidor 1 en 0.5M HCl.

C (ppm)	R_{ct} (Ω/cm²)	C_{dl} (μF/ cm²)	EI (%)
0	96.3	5.3 E-04	--
5	176.7	1.1 E-04	45.5
10	223.3	0.86 E-04	56.8
20	323.5	0.50 E-04	70.2
25	466.9	0.77 E-04	79.3
50	1192.1	1.4 E-04	91.9
100	1327.2	1.4 E-04	92.7
150	1308.1	1.6 E-04	92.6
200	1641	9.5 E-04	94.1

La tabla 2 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos con el ajuste de CEE para el inhibidor 1, la literatura reporta que un inhibidor tiene una eficiencia aceptable a partir de 80% (Espinosa et al. 2004), dentro de esta característica a partir de 50ppm el inhibidor 1 ya se considera un inhibidor aceptable, teniendo 91.9% a esta concentración, al aumentar gradualmente hasta 200ppm se obtiene la máxima eficiencia (94.1%).

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X120 con diferentes concentraciones de inhibidor 2 en 0.5M HCl.

C(ppm)	R_{ct} (Ω/cm²)	C_{dl} (μF/ cm²)	EI (%)
0	93.667	5.3E-04	--
5	120.43	3.6 E-04	22.2
10	146.11	3.0 E-04	35.9
20	254.45	3.1 E-04	63.2
25	367.56	3.2 E-04	74.5
50	875.55	3.3 E-04	89.3
100	1083.91	3.2 E-04	91.4
150	1216.86	3.0 E-04	92.3
200	1166.549	3.4 E-04	92.0

Al realizar el ajuste con CEE se obtuvieron los parámetros electroquímicos del inhibidor 2, como se puede observar en la tabla 3, a bajas concentraciones 5 y 10 ppm se tiene una baja eficiencia de inhibición siendo de 22 y 35% respectivamente, sin embargo se nota un cambio progresivo al ir aumentando la concentración del inhibidor en el medio acido a partir de 50 ppm aumenta su eficiencia hasta 89%, a altas concentraciones de inhibidor en medio corrosivo ya no se nota un en eficiencia y R_{ct}, teniendo la máxima eficiencia a 150ppm (92.3%) con una R_{ct} de 1216 Ω/cm².

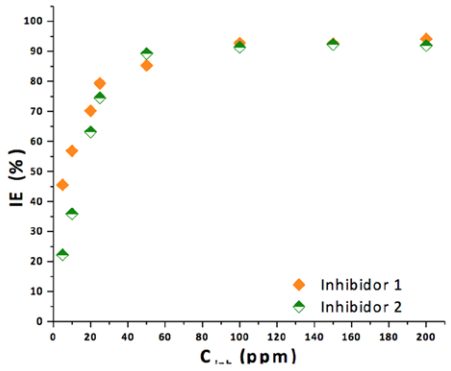


Figura 4. Concentración contra la eficiencia para el acero API 5L X120 para los inhibidores 1 y 2 estudiados a temperatura ambiente.

Con los parámetros obtenidos del ajuste con CEE se graficó la eficiencia contra la concentración de los inhibidores 1 y 2, para darnos una mejor idea de cómo aumenta gradualmente la eficiencia, al ir añadiendo inhibidor al medio, la mayor eficiencia para el inhibidor 1 se da a 200ppm (94.1%), mientras que el inhibidor 2 presenta su máxima eficiencia a 150ppm (92.3%), sin embargo, este último presenta un pequeño decaimiento en la eficiencia a 200ppm.

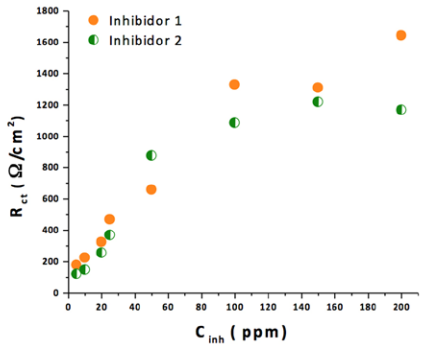


Figura 5. Concentración contra la resistencia a la transferencia de carga en el acero API 5L X120 para los inhibidores 1 y 2 estudiados a temperatura ambiente.

Otra forma de ver la eficiencia es con la resistencia a la transferencia de carga, tal como se muestra en la figura 5 De acuerdo a los parámetros obtenidos con los ajustes de los CEE y para darnos una mejor visualización se graficó la R_{ct} contra la concentración de los inhibidores, al

igual que en las eficiencias ambos inhibidores presentan un aumento en la R_{ct} al agrégalo de manera gradual, teniendo el mismo efecto a 200 ppm en el inhibidor 2 donde disminuye la R_{ct}.

Curvas de Polarización Potenciodinámicas

Las curvas de polarización para el acero API 5L X120 sometido al medio agresivo de 0.5M HCl, con adición de los inhibidores a temperatura ambiente se muestra en la figura 6 cuando se agrega de manera gradual la concentración de los inhibidores, se observa que la presencia de los estos afectan los potenciales de corrosión desplazando la curva hacia potenciales más positivos, el inhibidor 1 figura **6a)** muestra una modificación en la rama catódica lo que nos dice que el inhibidor es de tipo catódico, controlando el proceso de reducción del hidrogeno, el inhibidor 2 a comparación del 1 presenta modificaciones en ambas ramas tanto catódica como anódica, siendo un inhibidor de tipo mixto figura **6b)**, controlando tanto el proceso de reducción de hidrogeno como el de oxidación del acero, además al ser un inhibidor de tipo orgánico es probable que resulte en un efecto combinado de la absorción del inhibidor sobre la superficie metálica y el desarrollo de una capa de óxido sobre la misma (Ernest, 2011).

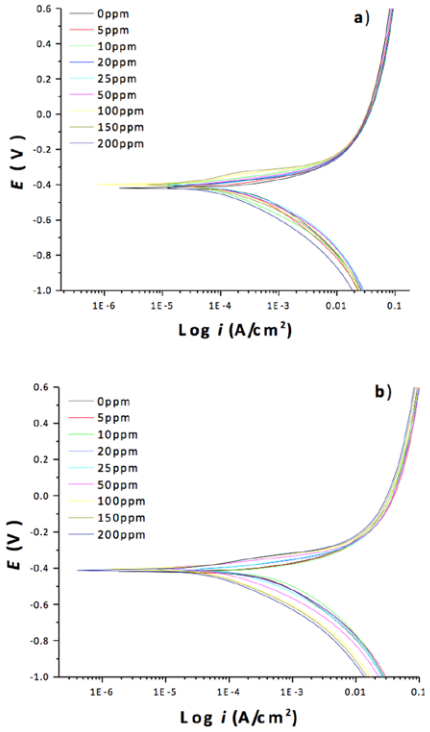


Figura 6. Curvas de polarización Potenciodinámicas para el acero Api 5l X120 con diferentes concentraciones de inhibidor en 0.5M HCl; a) inhibidor 1 (dF-DHBIQz), b) inhibidor 2 (dF-Br-DHBIQz).

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para el acero API 5L X120 con diferentes concentraciones de inhibidor 1 en 0.5M HCl.

C(ppm)	E_{corr} (V)	J_{corr} (μA/cm²)	Rp (Ω/cm²)
0	-0.418	148.9	84.7
5	-0.409	112.3	112.3
20	-0.402	77.0	163.9
50	-0.39	61.9	204.1
100	-0.388	32.8	384.6
150	-0.39	26.5	476.2

Los parámetros obtenidos de las curvas de polarización se muestran en las tablas 4 para el inhibidor 1 y tabla 5 para el inhibidor 2, en ambos casos los potenciales de corrosión disminuyen al igual que sus densidades de corriente a medida que se le va agregando el inhibidor, aumentando la resistencia a la polarización.

Tabla 5. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para el acero API 5L X120 con diferentes concentraciones de inhibidor 2 en 0.5M HCl.

C(ppm)	E_{corr} (V)	J_{corr} (μA/cm²)	Rp (Ω/cm²)
0	-0.418	149.0	84.7
5	-0.419	143.9	87.7
20	-0.403	89.6	140.8
25	-0.398	83.3	151.5
50	-0.394	37.9	333.3
100	-0.404	22.7	555.5
200	-0.411	20.2	625.0

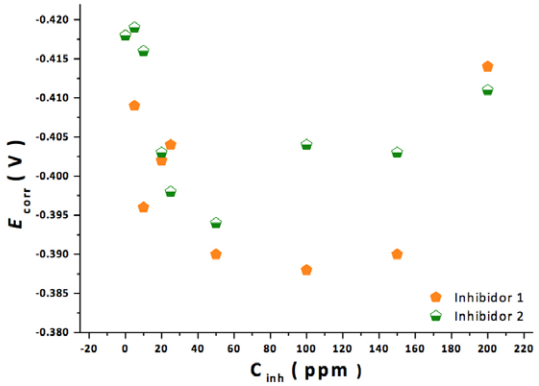


Figura 7. Concentración contra potencial de corrosión en el acero API 5L X120 para los dos inhibidores estudiados a Temperatura ambiente.

En la figura 7 se muestra la concentración contra los potenciales de corrosión, a mayor concentración de inhibidor ambos se van volviendo más nobles, sin embargo, para el inhibidor 2 a 100ppm se vuelve activo,

haciendo su potencial de corrosión más negativo a medida que se le va agregando hasta 200ppm.

Conclusiones

Los resultados muestran que el **inhibidor 1** tiene una mejor eficiencia a mayor concentración de éste en el medio corrosivo, mostrando la mejor eficiencia de 94% a 200ppm, de igual forma el **inhibidor 2** muestra una mejor eficiencia a medida que le va agregando el inhibidor, teniendo la mejor eficiencia a 150ppm con 92.3%, volviéndose activo a partir de 100ppm y disminuyendo su eficiencia a 200ppm. Ambos inhibidores tienen buenas eficiencias a temperatura ambiente, a partir de los 50ppm, siendo de 91.9% para el inhibidor 1 y 89.3% para el inhibidor 2, permitiendo ahorrar en los inhibidores, para su aplicación a esta temperatura.

Referencias

Abonía R., Alvarez S.L., Insuasty, B.A., Nogeras, M., Quiroga, J., Rodríguez, R., Torres, H., Sacchino, S.A. Sánchez,A., Saitz, C., (2006). Synthesis, characterization and in vitro antifungal evaluation of novel benzimidazo 1,2-c quinazolines; *J. Chil. Chem. Soc.*, 51(2): 927-932.

Aljourani J., Golozar M.A., Raeissi K., (2010). The inhibition of carbón Steel corrosión in hydrocloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivates, Materials Chemistry and Physics, 121: 320 – 325.

Arellanes V. K. J. (2016). Evaluación electroquímica de benzoimidazoquinazolinas como inhibidores de la corrosión del acero API 5L X52 en medio acido, Proyecto Terminal de Licenciatura de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Bustamante R. Á., Cuán A., Hernandez H. H., Quijano M. A., Pardavé M. P., Romo M. R., Silva G. N. (2009). Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels, *Electrochimica Acta* Vol: 54, pp: 5393-5399.

Barhate, N.B., Bedekar, A.V, Gajare, A.S., Wakharkar, R.D., (1998). Simple and efficient chlorination and bromination of aromatic compounds with aqueous TBHP (or H_2O_2) and a hydrohalic acid, *Tet. Lett.* 39(35): 6349-6350.

Bhattacharjee R., Bubbly, S.G., Gudennavar, S.B., Nanje Gowda, Natarajan S., N.M., Gayathri, V., (2011). Synthesis, Characterization and Biological Activity Studies on 6-p-Dimethylaminophenyl-5,6-dihydrobenzoimidazo[1,2-c] quinazoline: Crystal Structure the Title Compound and Comparative Study with Related Derivatives, *J. Chem. Crystallogr*. 42: 305-312.

Campillo B., Lopez E., Villalobos J. C., Flores O., Serna S. A. (2015). Acero micro aleado experimental sometido a tratamientos térmicos de revenido y su efecto sobre la fragilización por hidrogeno, RIDTEC Vol:12 pp: 14-21

Cheng J. H., Deng Z. J., Li Z. X. G., Liu J., Lu H., Huang F. (2010). Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel, *Material Science and Engineering* Vol: 527 pp: 6997 – 7001.

Duan, J., L. H. Dolbier, L.H. Zhang, W. R. (1999). A convenient new method for the bromination of deactivated aromatic compounds, *Synlett*, 8: 1245-1246.

Ernest B. M. (2011). Estudio del efecto de los Inhibidores de la corrosión en armaduras de hormigón, Estudio realizado en la Universidad Politécnica de Valencia.

Genescá Llongueras J., Mendoza Flores J., Durán Romero R. (2011). Espectroscopia de Impedancia electroquímica en corrosión, Notas de la Facultad de Química, UNAM en colaboración con el Instituto Mexicano del Petróleo

Gómez P. S. (2011). Inhibidores en el inicio y propagación del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado, Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante.

Guo, J., Nandhakumar, R., Tang, L., Wang, N., Zhang, Q., (2013). A new benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of Cu2+ and CN^-, *Tet. Lett.*, 54: 536-540.

Marianela F. G., (2011). Corrosión en la industria petrolera: Métodos de control de la corrosión, pp.7-28. México, Recuperado el 15 de abril del 2018 de https://lopei.files.wordpress.com/2011/07/control-de-corrosion-31.pdf

Marmolejo J. D., (2017). Proteccion de la corrosión del acero 1018 mediante el inhibidor bifuncional Ibuprofeno, Proyecto Terminal de Licenciatura de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Nava G. V., (2017). Proyecto Terminal de Licenciatura de la Universidad Autónoma Metropolitana.

Jones L. W. (1992). Corrosion and water technology for petroleum producers, 2. Print. Tulsa: Oil & Gas Consultants International

López Hernández M. A. (2014) Síntesis y Caracterización de Amino-Imidazolina para protección de Tubería de Pemex, pp. 9-12. Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional

Ingeniería química

Fortran para localizar todos los azeótropos homogéneos de ocho mezclas quinarias

Hernández Galván Miguel Ángel*, Aguilar González Luis Faith

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx

Recibido:
21/abril/2018

Aceptado:
6/agosto/2018

Palabras clave:
Azeótropo, multicomponente, Wilson

Keywords:
Azeotrope, multicomponent, Wilson

RESUMEN

La capacidad de predecir si una determinada mezcla multicomponente formará uno o más azeótropos y el determinar las condiciones de presión o temperatura junto con la composición de cada azeótropo que se forma, son esenciales para diseñar la estrategia para llevar a cabo la separación de cada uno de los componentes. Análogamente, es necesario tomar en cuenta el efecto de la temperatura y la presión sobre la composición del azeótropo en el diseño de procesos de separación. En este trabajo se determinó los azeótropos binarios, ternarios, cuaternarios y quinarios de ocho mezclas con cinco componentes cada una a presión atmosférica. La desviación de los resultados al comparar la mezcla multicomponente acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno con valores de los puntos azeotrópicos reportados en la literatura fue de 6.4% en composición y 1.1% en temperatura utilizando el modelo de solución de la fase líquida de Wilson.

ABSTRACT

The ability to predict if a given multicomponent mixture will form one or more azeotropes and to obtain the pressure or temperature and the composition of each azeotrope that is formed, are essential to design the strategy to carry out the separation of each component. Another hand it is necessary to take into account the effect of temperature and pressure on the composition of the azeotrope in the design of processes separation. In this work were determined binary, ternary, quaternary and quinary azeotropes from eight mixtures of five components at atmospheric pressure. The deviation obtained in the mixture acetone, chloroform, methanol, ethanol and benzene with reported values in literature was 6.4% and 1.1% in composition in temperature respectively with the Wilson model.

Introducción

La búsqueda de la existencia de azeótropos y la determinación de las variables temperatura, presión y composición del punto azeotrópico son muy importantes en el diseño de procesos de separación, el conocimiento de dicho punto azeotrópico es muy relevante para calcular la máxima separación que se puede alcanzar en el proceso de separación. Por lo que el objetivo del presente trabajo es contar con un método de cálculo robusto que permita predecir a partir de la presión la temperatura y la composición azeotrópica de una mezcla multicomponente no ideal y que sea capaz de predecir para este tipo de mezclas todos los puntos azeotrópicos, utilizando el modelo de solución adecuado para la mezcla seleccionada.

La destilación azeotrópica homogénea es de gran interés industrial (Widagdo y Seider, 1996). Recientes investigaciones en la destilación de mezclas no ideales analiza cada uno de los factores que determinan la factibilidad (Fien y Liu, 1994; Widagdo y Seider, 1996; Gmehling y Möllmann, 1998). El que se presenten o no puntos azeotrópicos y el tipo de azeótropo que se forma es de enorme importancia en el proceso de destilación. Una de las formas más comunes de separar mezclas azeotrópicas homogéneas mediante destilación es mediante la adición de un componente, conocido como un agente de separación o entrainer, para facilitar la separación (Julka et al., 2009).

Existe una considerable cantidad de publicaciones en donde se reportan la presencia de puntos azeotrópicos obtenidos de forma experimental, pero la enorme cantidad de nuevos componentes que se sintetizan día a día hace imposible que se cuente con la información suficiente de datos de equilibrio líquido vapor que permita conocer el comportamiento de nuevas mezclas. De ahí la importancia de predecirlos numéricamente a partir del modelamiento del equilibrio líquido vapor (Harding et al., 1997). La falta de datos experimentales de datos de equilibrio líquido vapor asociado a la dificultad que se tiene para su determinación experimental requiere contar con un método predictivo del equilibrio líquido-vapor (Eduljee y Tiwari, 1976; Kudryavtseva y Toome, 1984). Una forma de predecir los puntos azeotrópicos de una mezcla multicomponente es por medio de la correlación de los parámetros de los modelos termodinámicos con la información experimental del equilibrio líquido-vapor. Para estimar los azeótropos de mezclas multicomponentes es necesario contar con datos experimentales de azeótropos binarios o de los coeficientes de actividad a dilución infinita (Mandagarán y Campanella, 1999). Para la búsqueda de todos los azeótropos presentes en las mezclas multicomponentes se han empleado diferentes técnicas numéricas y esto depende si los azeótropos son homogéneos (Maier et al., 1998; Salomone y Espinosa, 2001; Aslam y Sunol, 2004), heterogéneos (Wasylkiewicz et al., 1999), reactivos (Harding y Floudas, 2000), o de cualquier tipo (Qi y Sundmacher, 2004). Aslam y Sumol realiza un análisis de la sensibilidad del punto azeotrópico a las condiciones del sistema y a los parámetros de los modelos de coeficiente de actividad.

El desarrollo teórico en la termodinámica molecular para la descripción del comportamiento de una solución líquida comúnmente se expresa en el concepto de composición local. Dentro de una solución líquida, las composiciones locales, diferentes de la composición general de las mezclas, se supone que consideran un arreglo de corto alcance y las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias de tamaño molecular y en las fuerzas intermoleculares. El concepto lo introdujo Wilson en 1964 (Wilson, 1964), el éxito de esta ecuación en la correlación de los datos de EVL aceleró el desarrollo de modelos alternativos de composición local, el más notable es la ecuación NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de (Renon y Prausnitz, 1968) y la ecuación UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) de (Abrams y Prausnitz, 1975). Un avance importante, basado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC (Fredenslund et al., 1975), en el cual los coeficientes de actividad se calculan a partir de las contribuciones de los varios grupos que configuran las moléculas de una solución.

Metodología

En este trabajo se predicen los azeótropos de ocho diferentes mezclas quinarias utilizando el programa de Fortran desarrollado para este fin, el cual permite predecir la composición y temperatura de todos los azeótropos binarios, ternarios, cuaternarios y quinarios. En el caso de la mezcla quinaria acetona - cloroformo - metanol - etanol y benceno a la presión atmosférica, los resultados obtenidos de la predicción de los puntos azeotrópicos con el programa de Fortran se comparan con lo reportado en otros artículos (Maranas et al., 1996) y (Fidkowski et al., 1993) en donde predicen los valores de composición y temperatura de los azeótropos de esta misma mezcla utilizando otro método de cálculo.

En el equilibrio la fugacidad de cada componente de la mezcla tanto en la fase líquida como la fase vapor son iguales. y viene dado por la siguiente expresión:

$$y_i P\hat{\phi}_i = x_i \gamma_i f_i^o \quad (1)$$

El lado izquierdo corresponde a la fugacidad de la fase vapor y el derecho a la fugacidad de la fase líquida. En este trabajo el coeficiente de fugacidad de la fase vapor se consideró igual a 1, considerando que la fase vapor es un gas ideal a la presión de 1 atm. A bajas presiones f_i^o se considera igual a la presión de saturación que se obtiene con la ecuación de Antoine, para los coeficientes de actividad se empleó el modelo de solución de la fase líquida de Wilson. Los coeficientes de actividad se derivan de la energía de Gibbs, para el modelo de Wilson (Wilson, 1964) que es el que se emplea en este trabajo, la energía de Gibbs de exceso para una mezcla multicomponente está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i^{nc} x_i \ln\left(\sum_j^{nc} x_j \Lambda_{ij}\right) \quad (2)$$

Los coeficientes de actividad para una mezcla multicomponente son:

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^{m} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{m} x_j \Lambda_{kj}} \quad (3)$$

donde:

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = 1 \quad (4)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad (5)$$

Las ecuaciones de Wilson utilizan sólo dos parámetros para cada sistema binario Λ_{12} y Λ_{21} tanto para la energía de Gibbs de exceso y los coeficientes de actividad cuyas expresiones están dadas por:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln\left(x_1 + \Lambda_{12} x_2\right) - x_2 \ln\left(\Lambda_{21} x_1 + x_2\right) \quad (6)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln\left(x_1 + \Lambda_{12} x_2\right) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1}\right) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln\left(x_2 + \Lambda_{21} x_1\right) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1}\right) \quad (8)$$

donde:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{a_{12}}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{a_{21}}{RT}\right) \quad (10)$$

La condición de azeotropía requiere que la composición del vapor sea igual a la del líquido para los azeótropos homogéneos o igual a la composición global del líquido (dos fases líquidas en equilibrio) para los azeótropos heterogéneos. La predicción de los puntos azeotrópicos se realizaron con el programa de Fortran, el cual permite predecir la composición y temperatura del punto azeotrópico, dando como datos las constantes de Antoine, los volúmenes molares y los parámetros de interacción del modelo de Wilson. El programa de Fortran debe contar con un método robusto y eficiente para la predicción de los azeótropos de una mezcla multicomponente no ideal y que garantice que se pueden predecir todos los azeótropos.

Resultados y discusión

Se analizaron ocho mezclas quinarias no ideales, los componentes de estas mezclas se ordenaron de acuerdo al punto de ebullición a la presión atmosférica. Al aplicar el programa de Fortran a cada una de las mezclas multicomponentes no ideales se encontró los puntos azeotrópicos de los sistemas binarios, ternarios y cuaternarios que forman con los componentes de la mezcla. La tabla 1 reporta la cantidad de azeótropos presentes en cada una de las mezclas quinarias, por ejemplo, en la mezcla 8 se tienen 7 azeótropos binarios, 4 azeótropos ternarios, 2 cuaternario y 1 quinario, dando un total de 14 azeótropos.

Tabla 1. Determinación del número de azeótropos de cada mezcla quinaria.

	Mezclas de cinco componentes	Sistemas Azeotrópicos				
		Binarios	Ternarios	Cuaternarios	Quinarios	Total
1	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Etanol (4)/Benceno (5)	6	2	1	0	9
2	2,3-dimetilbutano (1)/Acetato de Etilo (2)/Benceno (3)/Ciclohexano (4)/2-propanol (5)	5	3	2	1	11
3	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metilciclopentano (4)/Etanol (5)	5	4	1	1	11
4	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclopentano (4)/Tetracloruro de Carbono (5)	5	4	2	1	12
5	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclopentano (4)/Heptano (5)	5	4	2	1	12
6	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metanol (4)/Metilciclopentano (5)	6	3	2	1	12
7	Acetato de metilo (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	6	6	1	1	14
8	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	7	4	2	1	14

Se puede observar que la mezcla quinaria número uno formada por los componentes acetona – cloroformo – metanol – etanol - benceno es la única de las ocho mezclas reportadas, que no presenta azeótropo quinario, solo presenta un azeótropo con un máximo de cuatro componentes. En la tabla 2 se reportan las predicciones obtenidas al emplear el programa de Fortran, de la composición y la temperatura azeotrópica de las mezclas quinarias estudiadas en el presente trabajo a la presión de 101.315 kPa.

Tabla 2. Composición y temperatura azeotrópica de las ocho mezclas quinarias predichas en el presente trabajo.

	Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Etanol (4)/Benceno (5)	0.2450	0.1650	0.4750	-	0.1150	57.00
2	2,3-dimetilbutano (1)/Acetato de Etilo (2)/Benceno (3)/Ciclohexano (4)/2-propanol (5)	0.0930	0.0849	0.0895	0.4327	0.2999	69.25
3	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metilciclopentano (4)/Etanol (5)	0.1288	0.0837	0.1696	0.3765	0.2614	61.58
4	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclopentano (4)/Tetracloruro de Carbono (5)	0.3088	0.0143	0.3988	0.0977	0.1808	54.66
5	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Metanol (3)/Metilciclopentano (4)/Heptano (5)	0.2668	0.0093	0.4259	0.1341	0.0684	54.96
6	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Metanol (4)/Metilciclopentano (5)	0.1299	0.1719	0.2961	0.3206	0.0814	55.91
7	Acetato de metilo (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	0.2694	0.1912	0.1991	0.2024	0.1379	60.61
8	Acetona (1)/2,3-dimetilbutano (2)/Cloroformo (3)/Hexano (4)/Etanol (5)	0.0266	0.1407	0.5549	0.1754	0.1023	58.25

Como se mencionó al inicio para determinar la fiabilidad de los resultados obtenidos, se realizó la predicción de los puntos azeotrópicos del sistema quinario número uno de la tabla 1 que corresponde a la mezcla acetona – cloroformo - metanol - etanol - benceno a la presión atmosférica. El resultado obtenido de los azeótropos binarios, ternarios y cuaternario presentes en esta mezcla se comparan con los valores reportados en la literatura. Para la determinación de los azeótropos de esta mezcla multicomponente no ideal, el programa de Fortran se debe proporcionar las constantes de Antoine, los volúmenes molares y los parámetros de interacción del modelo de Wilson, los cuales se reportan en la tabla 3 y fueron obtenidos de la literatura (Holmes y Winkle, 1970; Chen et al., 1995), donde se asume que son independientes de la temperatura en el intervalo en el que se encuentran los azeótropos. En la tabla 3 se reportan los parámetros de interacción binarios del modelo de Wilson, de las 10 mezclas binarias presentes en la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno.

Tabla 3. Parámetros de interacción binaria del modelo de Wilson obtenidos de (Holmes et al., 1970; Chen et al., 1995).

Sistema Binario	a_{12}	a_{21}
Acetona (1)/Cloroformo (2)	-72.2	-332.2
Acetona (1)/Metanol (3)	-215.0	664.1
Acetona (1)/Etanol (4)	38.2	419.0
Acetona (1)/Benceno (5)	494.9	-167.9
Cloroformo (2)/Metanol (3)	-373.3	1703.7
Cloroformo (2)/Etanol (4)	-199.2	1086.8
Cloroformo (2)/Benceno (5)	-204.2	141.6
Metanol (3)/Etanol (4)	598.4	-511.4
Metanol (3)/Benceno (5)	1620.4	153.9
Etanol (4)/Benceno (5)	1297.9	131.5

La presión de saturación se calcula con la ecuación de Antoine:

$$\ln(P^{sat} / kPa) = A - \frac{B}{T /^{o} C + C} \qquad (11)$$

Los volúmenes molares líquidos para los componentes puros se calcularon mediante la ecuación de Rackett modificada propuesta por (Yamada y Gunn, 1973) y los valores se reportan en la tabla 4.

Tabla 4. Volúmenes molares y constantes de Antoine de cada uno de los componentes de la mezcla quinaria Acetona (1)-Cloroformo (2)- Metanol (3)- Etanol (4)-Benceno (5).

	Constantes de Antoine			Volumen Molar
Componente	A	B	C	V (cm^3/mol)
Acetona	14.3145	2756.22	228.060	71.36
Cloroformo	13.7324	2548.74	218.552	94.25
Metanol	16.5785	3638.27	239.500	38.94
Etanol	16.8958	3795.17	230.918	57.91
Benceno	13.7819	2726.81	217.572	94.30

En el presente trabajo el método de búsqueda para localizar los azeótropos homogéneos de una mezcla multicomponente no ideal, está basado en el algoritmo simplificado dado en la figura 1, que emplea el método de Newton para resolver el sistema de ecuaciones no lineales (Press et al. 1992).

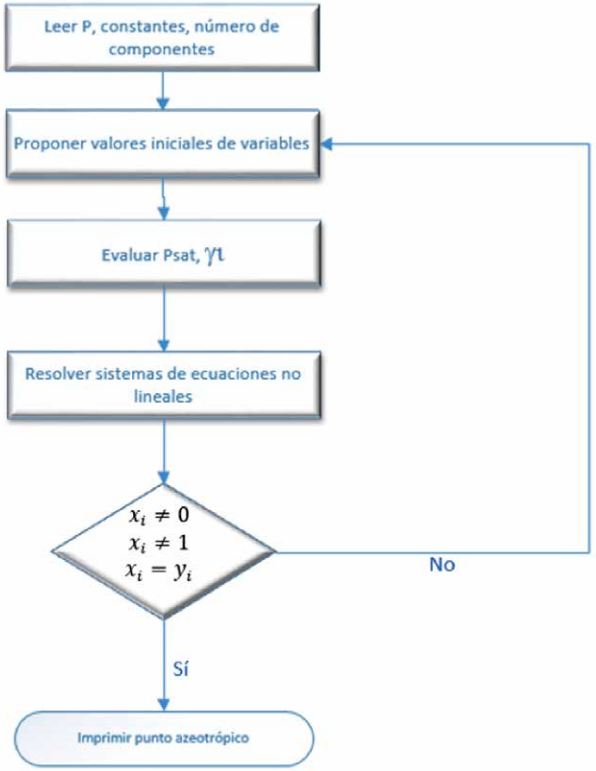


Figura 1. Algoritmo simplificado para localizar los azeótropos homogéneos de una mezcla multicomponente.

Fidkowski (Fidkowski et al., 1993) presenta un interesante método de homotopía para encontrar todos los azeótropos homogéneos. En el artículo de Fidkowski reporta la presencia de los azeótropos formados de la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno, en la que se obtiene que de las 10 mezclas binarias que se pueden formar que aparecen en la tabla 3, seis presentan azeótropos binarios, dos mezclas ternarias presentan azeótropo ternario y una mezcla cuaternaria contiene

azeótropo. Fidkowski emplea los parámetros de Wilson reportados por Ghmeling (1977) y los resultados de las composiciones azeotrópicas y la temperatura azeotrópica se presentan en la tabla 5.

Tabla 5. Valores de composición y temperatura para los diferentes azeótropos encontrados en la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno reportados por (Fidkowski et al., 1993).

	Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1	Acetona (1)/Cloroformo (2)	0.344	0.656	-	-	-	65.5
2	Acetona (1)/Metanol (3)	0.794	-	0.206	-	-	55.3
3	Cloroformo (2)/Metanol (3)	-	0.648	0.352	-	-	53.9
4	Cloroformo (2)/Etanol (4)	-	0.854	-	0.146	-	59.9
5	Metanol (3)/Benceno (5)	-	-	0.616	-	0.384	58.1
6	Etanol (4)/Benceno (5)	-	-	-	0.451	0.549	67.8
7	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)	0.323	0.224	0.453	-	-	57.6
8	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Etanol (4)	0.335	0.464	-	0.197	-	63.9
9	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Benceno (5)	0.226	0.160	0.486	-	0.128	57.5

El programa de Fortran que incluye el modelo de Wilson para el cálculo del coeficiente de actividad de sistemas multicomponentes no ideales, fue capaz de predecir los azeótropos binarios, ternarios y el cuaternario de la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno a la presión atmosférica. Al aplicar el programa de Fortran para la predicción de los azeótropos de la mezcla uno de la tabla 1 con los valores de los parámetros del modelo de Wilson de la tabla 3, las constantes de la tabla 4 y con las ecuaciones 1, 3 y 5, se obtuvieron los valores reportados en la tabla 6.

Tabla 6. Valores de composición y temperatura para los diferentes azeótropos encontrados en la mezcla acetona, cloroformo, metanol, etanol y benceno. Con el programa de Fortran desarrollado en este trabajo**.**

	Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1	Acetona (1)/Cloroformo (2)	0.382	0.618	-	-	-	63.9
2	Acetona (1)/Metanol (3)	0.781	-	0.219	-	-	55.3
3	Cloroformo (2)/Metanol (3)	-	0.638	0.362	-	-	53.4
4	Cloroformo (2)/Etanol (4)	-	0.845	-	0.155	-	59.8
5	Metanol (3)/Benceno (5)	-	-	0.626	-	0.374	58.5
6	Etanol (4)/Benceno (5)	-	-	-	0.458	0.542	68.5
7	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)	0.383	0.199	0.419	-	-	57.0
8	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Etanol (4)	0.367	0.451	-	0.181	-	62.6
9	Acetona (1)/Cloroformo (2)/Metanol (3)/Benceno (5)	0.245	0.165	0.475	-	0.115	57.0

Con estos resultados de la tabla 6 obtenidos en el presente trabajo, se realizó una comparación con los resultados de la tabla 5 por Fidkowski encontrando una desviación absoluta promedio de 6.4% en composición y 1.1% en temperatura para los 9 azeótropos reportados, lo que representa un resultado aceptable. La comparación realizada muestra que el programa desarrollado en Fortran para la realización de este trabajo mostro ser confiable en la determinación de los puntos azeotrópicos de la mezcla quinaria Acetona(1)- Cloroformo(2)-Metanol(3)- Etanol (4)-Benceno(5).

La diferencia encontrada entre las dos tablas tiene que ver con los valores de las constantes empleadas en el cálculo, como son las constantes de la ecuación de la presión de vapor y los parámetros de interacción binaria utilizados en el cálculo.

Posteriormente se empleó el simulador Aspen Plus para predecir los azeótropos de esta misma mezcla multicomponente no ideal, entrando a la sección de análisis de curvas de residuo que incluye la opción de buscar azeótropos. Lo único que se requiere para su evaluación es definir los componentes, el modelo de solución y la ecuación de estado a emplear. Para la mezcla acetona-cloroformo-metanol-etanol-benceno en la fase gaseosa se consideró el modelo de gas ideal y en la fase líquida los modelos de solución de Wilson, NRTL, Uniquac y Unifac y se realiza una comparación con los valores de los puntos azeotrópicos reportados en el trabajo de Fidkowski. La tabla 7 muestra que los resultados obtenidos con el simulador Aspen son muy similares a los obtenidos por Fidowski en donde se utiliza el modelo de solución de Wilson. El simulador Aspen Plus con el modelo de solución de Wilson da una excelente comparación con los valores de los puntos azeotrópicos reportados por Fidkowski, con una desviación en composición del 3.8% y 0.8% en temperatura, esto probablemente a que el simulador cuenta con expresiones como función de la temperatura de los parámetros del modelo de Wilson.

Tabla 7. Desviación absoluta promedio de los puntos azeotrópicos de la mezcla acetona-cloroformo-metanol-etanol-benceno con los diferentes modelos de solución con el simulador Aspen Plus**.**

Mezclas Azeotrópicas	% DAP en términos de:	Wilson	Unifac	Uniquac	NRTL
6 Mezclas Binarias	x´s	1.5	3.7	3.8	2.3
2 Mezclas ternarias	x´s	4.8	1.8	6.1	4.9
1 Mezcla Cuaternaria	x´s	5	21.5	11.7	9.1
Todas	Temperatura	0.8	0.8	0.4	0.8

En la tabla 8 se realiza una comparación de los valores de Fidkowski con lo reportado por Maranas et al., 1996, lo reportado en la tabla 7 del simulador Aspen, lo de la tabla 6 obtenido del programa de Fortran del presente trabajo y lo obtenido con el simulador Chemcad. La gran desviación que se presenta con el simulador Chemcad es debido a que el simulador no contaba con los parámetros de interacción de la mezcla cloroformo-etanol y en este caso tiene la opción de predecirlos por medio de UNIFAC, lo cual resulto en un error muy grande.

Tabla 8. Desviación absoluta promedio de los puntos azeotrópicos reportados por Fidkowski con diferentes fuentes, incluyendo lo reportado en este Trabajo.

Mezclas Azeotrópicas	% DAP en términos de:	Maranas e t al.	Aspen	Este Trabajo	ChemCad
6 Mezclas Binarias	x´s	3.2	1.5	3.7	9.8
2 Mezclas ternarias	x´s	9.4	4.8	9.6	28.2
1 Mezcla Cuaternaria	x´s	17.5	5.0	6.0	84.4
Todas	Temperatura	0.8	0.8	1.1	1.4

Finalmente se reporta el análisis para la mezcla ocho de las presentadas en la tabla 1 que corresponde a la mezcla quinaria Acetona(1)- 2-3-dimetilbutano(2)- Cloroformo(3)-Hexano(4)- Etanol(5) a la presión atmosférica (101.325 KPa). Nuevamente al introducir la información de esta mezcla en el programa de Fortran se obtuvo que esta mezcla contiene un total de 14 azeótropos, donde se tiene un azeótropo quinario, situación que no se presentó en la mezcla quinaria previamente analizada; más aún esta mezcla presentó 7 azeótropos de los 9 posibles azeótropos que se pueden formar de las mezclas binarias, cantidad que suele ser muy alta y es muy poco común que se presente.

Para la determinación de los puntos azeotrópicos que contiene esta mezcla quinaria se utilizaron los valores de la Tabla 9, que reporta valores de las constantes de Antoine, los volúmenes molares de los componentes presentes en la mezcla calculados mediante una ecuación de Rackett modificada propuesta por (Yamada y Gunn, 1973).

Tabla 9. Parámetros de los componentes de la mezcla Acetona (1) - 2-3-dimetilbutano (2)- Cloroformo (3) - Hexano (4)- Etanol (5).

	Constantes de Antoine			Volumen Molar
Componente	A	B	C	V (cm^3/mol)
Acetona	14.3145	2756.22	228.060	71.36
2,3-dimetilbutano	13.6652	2595.44	228.900	132.06
Cloroformo	13.7324	2548.74	218.552	94.25
Hexano	13.8193	2696.04	224.317	136.38
Etanol	16.8958	3795.17	230.918	57.91

Y los parámetros de interacción del modelo de Wilson obtenidos de (Holmes y Winkle, 1970). Al aplicar el programa de Fortran realizado para predecir todos los azeótropos de la mezcla no ideal acetona (1)-2-3-dimetilbutano(2)-cloroformo(3)-hexano(4)-etanol(5) se predicen los valores de la composición y la temperatura del punto azeotrópico y son reportados en la tabla 10.

Como se puede observar en la tabla 10 para la mezcla quinaria ideal el programa de Fortran predice la presencia de siete azeótropos en mezclas binarias, cuatro azeótropos que incluyen tres componentes, dos azeótropos con cuatro componentes y un azeótropo de cinco componentes. Como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 1, es importante proporcionar al programa valores iniciales cercanos en la composición y temperatura para la localización de los puntos azeotrópicos.

Tabla 10. Valores de composición y temperatura para los diferentes azeótropos encontrados en la mezcla Acetona(1) - 2-3-dimetilbutano(2)- Cloroformo(3)-Hexano(4)- Etanol(5).

	Mezclas Azeotrópicas	x1	x2	x3	x4	x5	T (°C)
1	Acetona (1) - 2.3-dimetilbutano (2)	0.5085	0.4915	-	-	-	45.08
2	Acetona (1) - Cloroformo (3)	0.3435	-	0.6565	-	-	64.14
3	Acetona (1)- Hexano (4)	0.6420	-	-	0.358	-	49.75
4	2.3-dimetilbutano (2)- Cloroformo (3)	-	0.5754	0.4246	-	-	55.85
5	Cloroformo (3)- Hexano (4)	-	-	0.8015	0.1985	-	60.20
6	Cloroformo (3)- Etanol (5)	-	-	0.8544	-	0.1456	59.33
7	Hexano (4) - Etanol (5)	-	-	-	0.6589	0.3411	58.39
8	Cloroformo (3) - Hexano (4) - Etanol (5)	-	-	0.4345	0.3523	0.2132	57.18
9	Acetona (1) - Cloroformo (3) - Hexano (4)	0.0448	-	0.683	0.2722	-	60.36
10	Acetona (1) - Cloroformo (3) - Etanol (5)	0.3533	-	0.4702	-	0.1765	62.79
11	2.3-dimetilbutano (2) - Hexano (4) - Etanol (5)	-	0.4344	-	0.4125	0.1531	62.78
12	Acetona (1) - Cloroformo (3) - Hexano (4) - Etanol (5)	0.0057	-	0.4131	0.3647	0.2164	57.18
13	2.3-dimetilbutano (2) - Cloroformo (3) - Hexano (4) - Etanol (5)	-	0.1311	0.6346	0.1359	0.0985	58.18
14	Acetona (1)- 2.3-dimetilbutano (2) - Cloroformo (3) - Hexano (4)- Etanol (5)	0.0266	0.1407	0.5549	0.1754	0.1023	58.25

Conclusiones

El programa de fortran desarrollado en el presente trabajo se utilizó en la predicción de la composición y temperatura del punto azeotrópico, a partir de las relaciones de equilibrio y del modelo de coeficientes de actividad de Wilson para mezclas multicomponentes. Este programa se empleó para la mezcla quinaria no ideal acetona-cloroformo-metanol-etanol-benceno y se compararon los puntos azeotrópicos predichos con lo reportado en la literatura por Fidkowski, mostrando una desviación absoluta promedio de 6.4% en composición y 1.1% en temperatura para los nueve azeótropos encontrados, lo que representa un muy buen resultado.

El programa de Fortran utilizado presenta un método eficiente, robusto y confiable para predecir todos los puntos azeotrópicos de las diferentes mezclas no ideales, analizadas en este trabajo. Al predecir de forma confiable los puntos azeotrópicos de cada una de las mezclas multicomponentes, se podrá seleccionar el proceso adecuado para separar los componentes de la mezcla, y en el caso de elegir la destilación como proceso de separación, permitirá seleccionar el agente de separación que elimine el azeótropo.

Referencias

Abrams D. S., Prausnitz J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128.

Aslam N., Sunol A. K. (2004). Reliable computation of binary homogeneous azeotropes of multi-component mixtures at higher pressures through equation of states, *Chem. Eng. Sci*., vol. 59, no. 3, pp. 599–609.

Chen G.-H., Wang Q., Ma Z.-M., Yan X.-H., Han S.-J. (1995). Phase equilibria at superatmospheric pressures for systems containing halohydrocarbon, aromatic hydrocarbon, and alcohol, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 2, pp. 361–366.

Eduljee G. H., Tiwari K. K. (1976). Correlation of azeotrope data, *Chem. Eng. Sci*., vol. 31, no. 7, pp. 535–540.

Fidkowski Z. T., Malone M. F., Doherty M. F. (1993). Computing azeotropes in multicomponent mixtures, *Comput. Chem. Eng*., vol. 17, no. 12, pp. 1141–1155.

Fien G.-J. A. F., Liu Y. A. (1994). Heuristic synthesis and shortcut design of separation processes using residue curve maps: a review, *Ind. Eng. Chem. Res*., vol. 33, no. 11, pp. 2505–2522.

Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J*., vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099.

Gmehling, J., Onken, U., & Arlt, W. (1977). *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Frankfurt/Main: Dechema.

Gmehling J., Möllmann C. (1998). Synthesis of distillation processes using thermodynamic models and the Dortmund data bank, *Ind. Eng. Chem. Res*., vol. 37, no. 8, pp. 3112–3123.

Harding S. T., Floudas C. A. (2000). Locating all heterogeneous and reactive azeotropes in multicomponent mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., vol. 39, no. 6, pp. 1576–1595.

Harding S. T., Maranas C. D., McDonald C. M., Floudas C. a. (1997). Locating All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., vol. 36, no. 609, pp. 160–178.

Holmes M. J., Winkle M. V. (1970). Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria From Binary Data, *Ind. Eng. Chem*., vol. 62, no. 1, pp. 21–31.

Julka, V., Chiplunkar, M., & O'Young, L. (2009). Selecting entrainers for azeotropic distillation. *Chemical Engineering Progress*, *105*(3), 47–53.

Kudryavtseva L., Toome M. (1984). Method for predicting ternary azeotropes, *Chem. Eng. Commun*., vol. 26, no. 4–6, pp. 373–383.

Mandagarán B. ,Campanella E. (1999). Prediction of ternary azeotrope concentration and temperature, *Inf. Tecnológica*, vol. 10, p. 103.

Maier R. W., Brennecke J. F., Stadtherr M. A. (1998). Reliable computation of homogeneous azeotropes, *AIChE J*., vol. 44, no. 8, pp. 1745–1755.

Maranas, C. D., Mcdonald, C. M., & Harding, S. T. (1996). Locating all azeotropes in homogeneous azeotropic systems. *Computers and Chemical Engineering*, *20*, 413–418

Qi Z., Flockerzi D., Sundmacher K. (2004). Singular points of reactive distillation systems, *AIChE J*., vol. 50, no. 11, pp. 2866–2876.

Renon H., Prausnitz J. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J*., vol. 14, no. 1, pp. 135–144.

Press, W.; Flannery, B.; Teukolsky, S.; Vetterling, W. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*; Cambridge University Press, 1992.

Salomone E., Espinosa J. (2001). Prediction of homogeneous azeotropes with interval analysis techniques exploiting topological considerations, *Ind. Eng. Chem. Res*., vol. 40, no. 6, pp. 1580–1588.

Wasylkiewicz S. K., Doherty M. F., Malone M. F. (1999). Computing all homogeneous and heterogeneous azeotropes in multicomponent mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res*., vol. 38, no. 12, pp. 4901–4912.

Widagdo S., Seider W. D. (1996). Azeotropic Distillation, *AIChE J*., vol. 42, no. 1, pp. 96–130.

Wilson G. M. (1964). Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc*., vol. 86, no. 2, pp. 127–130.

Yamada T., Gunn R. D. (1973). Saturated liquid molar volumes, the Rackett equation, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 18, no. 2, pp. 234–236.

Simulación del proceso de separación de acroleína presente en una mezcla multicomponente vía Aspen Plus

Hernández Galván Miguel Angel*, Contreras Larios José Luis, Aguilar González Luis Faith

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: mnhg@azc.uam.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
9/agosto/2012

Palabras clave:
Acroleína,
destilación,
Aspen-Plus

Keywords:
Acrolein,
distillation,
Aspen-Plus

RESUMEN

Actualmente, en la industria química se presentan diferentes problemas de separación de mezclas multicomponentes, los métodos comúnmente empleados son destilación, absorción, extracción líquido-líquido, etc. El presente trabajo se centra en la destilación, ya que la destilación es el proceso más empleado para la separación de mezclas, el predominio de la destilación sobre otras operaciones unitarias de separación de mezclas obedece fundamentalmente a que se trata de la operación que permite la mayor velocidad de transferencia de masa. El objetivo de este trabajo es realizar el diseño del proceso de separación de la acroleína de una mezcla multicomponente, que permita obtener una pureza de acroleína mayor al 90% mol y llevar a cabo la simulación del proceso de separación con el simulador comercial Aspen Plus. La acroleína se separa de la mezcla multicomponente Agua-Acroleína-Hidroxiacetona-Acetaldehído-Formaldehído que se obtiene a partir de la deshidratación del glicerol.

ABSTRACT

Now, in the chemical industry exist different difficulties of separation of multicomponent mixtures, the process commonly used are distillation, absorption, liquid-liquid extraction, etc. The present work regard on distillation, since the distillation is the most used process for the separation of mixtures, the acceptance of distillation over other unit operations of mixtures separation, submits to the greater speed of mass transfer. The focus of this work is to design the separation process of acrolein from a multicomponent mixture with a purity greater than 90% mol and develop the simulation of process separation by a commercial simulator Aspen Plus. The acrolein is separated from the multicomponent mixture Water-Acrolein-Hydroxyacetone-Acetaldehyde-Formaldehyde which is obtained from the dehydration of glycerol.

Introducción

La destilación, como proceso de separación de mezclas líquidas cuyos componentes presenten volatilidades diferentes entre sí, es el método más usado en la práctica industrial. Su objetivo es separar, mediante vaporización, una determinada mezcla en sus componentes individuales o bien, en algunos casos, en grupos de componentes. Durante el proceso, una fase líquida se pone en contacto con una fase vapor, produciéndose una transferencia de masa entre ambas fases, con el efecto, de que en el vapor se concentran los componentes más volátiles, mientras que en el líquido lo hacen los menos volátiles.

La simulación de procesos se ha convertido en una herramienta eficaz y confiable para el análisis, la síntesis y la optimización de cualquier proceso, lo que permite proponer las diferentes alternativas para resolver los retos modernos La ventaja que presenta la simulación de procesos radica que a partir de datos reales (los que se utilizarán para obtener un modelo matemático si no existe y/o validar los resultados obtenidos al resolver el modelo o datos experimentales) se pueden obtener información que permitirán el análisis, la síntesis y la optimización. Además, no se requiere una gran cantidad de experimentos (la realización de experimentos incrementa el costo y puede provocar problemas de operación en la planta de proceso) y si el modelo matemático que representa el proceso es el adecuado, la reproducibilidad de los resultados es excelente.

El objetivo del presente trabajo es realizar el diseño del proceso de separación la mezcla agua-acroleína-hidroxiacetona-acetaldehído-formaldehído y obtener acroleína con una pureza mayor al 90 %, para posteriormente utilizarla para los pasos subsecuentes para la producción de Niacinamida, debido a que varios estudios o proyectos arrojan que la producción que se consume en México es de origen extranjero, sin existir un antecedente de su fabricación en este país (Guerra, 2014). Este trabajo forma parte de un proyecto que se está realizando dentro de la Universidad Autónoma Metropolitana para producir Niacinamida, teniendo como meta producirla en el país.

La Niacinamida es un compuesto cuya fórmula es: $C_6H_6N_{20}$, sólido cristalino e incoloro y proporciona los grupos funcionales necesarios para la formación de las coenzimas esenciales en el metabolismo energético de la célula y reparación del ADN. La ausencia de estos compuestos en la dieta alimenticia genera enfermedades hecho demostrado en 1914 por el bacteriólogo estadounidense Joseph Goldberger.

Glicerina → Acroleína → 3 – Metilpiridina → ÁcidoNicotínico → Niacinamida

La obtención de Niacinamida ($C_6H_6N_{20}$) o Vitamina B se obtiene al final de un tren de procesos catalíticos, ya estudiados (Garcia,2014,Sánchezetal.,2009,Guerra,2014, Ferrer,2011, Quintana et al. 2016) y realizados a partir de Propileno (C_3H_6) o Glicerina ($C_3H_8O_3$) para la obtención de la Acroleína (C_3H_4O), posteriormente se lleva a cabo la reacción entre la Acroleína y el Amoníaco (NH_3) para obtener la 3-Metilpiridina (C_6H_7N), ésta se oxida con aire para obtener Ácido Nicotínico ($C_6H_5NO_2$) y finalmente se obtiene Niacinamida por neutralización de este ácido con Amoníaco. En la figura 1 se muestran estas reacciones para la obtención de la Niacinamida.

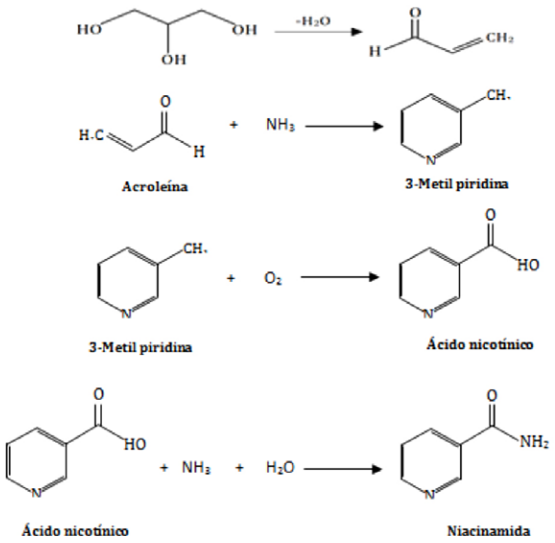


Figura 1. Reacciones intermediarias para la obtención de Niacinamida.

Las Vitaminas son esenciales en el metabolismo, necesarias para el crecimiento y para el buen funcionamiento del cuerpo. Solo la Vitamina D es producida por el organismo, el resto se obtiene a través de los alimentos. La vitamina B3 llamada también Niacinamida, Nicotinamida, Vitamina PP, 3-Piridina Carboxinamida es la amida del Ácido Carboxílico de la Niacina, la amida es la parte en donde se llevan a cabo las reacciones óxido-reducción a nivel celular y donde se metabolizan tanto las proteínas como los carbohidratos para obtener energía. Es un vasodilatador que mejora la circulación sanguínea, participa en el mantenimiento fisiológico de la piel, la lengua y el sistema digestivo (Ramírez, 2015).

En Latinoamérica se han visto los mayores casos de enfermedades producidos por carencia de vitamina B3, debido a una dieta a base de maíz, alimento que no

proporciona niacina al organismo ni proteínas a partir de las cuales se produce la vitamina B3. La enfermedad se denomina Pelagra, y se manifiesta con dermatitis, diarrea y demencia.

Es por ello, que con la separación de acroleína que se pretende obtener a partir del diseño del proceso de destilación se desea utilizar dicho compuesto, como se indica en las reacciones de la figura 1, en la producción de niacinamida.

La acroleína es un importante intermediario para la industria química es el más simple de los aldehídos insaturados, en la literatura se encuentran como separar la acroleína de diferentes procesos (Steven, 2003; George, 2009). A causa de su estructura química, la acroleína tiene un alto poder reactivo debido a sus compuestos conjugados vinilo y carbonilo, esto conlleva a reacciones características de compuestos insaturados y aldehídos. La conjunción entre el doble enlace C=C y el grupo carbonilo incrementa la reactividad de ambos grupos, los cuales pueden reaccionar juntos o separados. Por tal motivo la acroleína se encuentra en muchas aplicaciones como compuesto intermediario en la síntesis de niacinamida o vitamina B3, pesticidas, picolinas, ácido acrílico, metionina, además como agente desinfectante y esterilizador químico para instalaciones hospitalarias. Es un líquido incoloro, altamente volátil, de olor desagradable, muy soluble en agua y en disolventes orgánicos como el etanol y el dietiléter. La acroleína es altamente toxica por sus propiedades lacrimógenas.

La fórmula molecular de la acroleína es C_3H_4O y su estructura molecular se muestra en la siguiente figura:

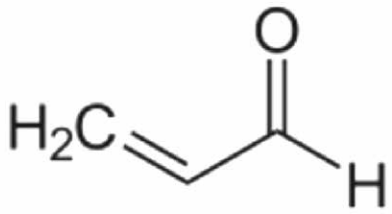


Figura 2. Molécula de acroleína.

La acroleína es producida industrialmente por oxidación del propileno en la fase gaseosa a través del oxígeno del aire con vapor de agua en la presencia de un catalizador basado en una mezcla de óxidos, pero en la actualidad la acroleína se puede fabricar a partir de glicerina (Aguilar et al., 2016; Cecilia et al., 2013; Dávila, 2016; Domínguez y Aguilar, 2016; Navarrete, 2012), que abunda como subproducto de la fabricación del biodiesel.

Metodología

El presente trabajo consiste en diseñar el proceso de separación de la acroleína a partir de la mezcla Agua-Acroleína-Hidroxiacetona-Acetaldehído-Formaldehído que forma parte de los productos de reacción en la de la deshidratación del glicerol para la obtención de la acroleína. La composición de la mezcla consiste de 80% mol de agua, 10% de acroleína, 5% de hidroxiacetona, 2.5% de acetaldehído y 2.5% de formaldehido, la acroleína que se desea obtener deberá de contar con una pureza mayor del 90% para ser empleada en las reacciones subsecuentes para la obtención de la Niacinamida.

En la tabla 1 se dan las propiedades físicas como son su punto de ebullición, densidad, presión de vapor a temperatura ambiente de los componentes que forman parte de la mezcla.

Tabla 1. Propiedades físicas de los componentes de la mezcla a separar.

Tabla de propiedades físicas					
Nombre común	Agua	Acroleína	Acetol	Acetaldehído	Formaldehido
Nombre IUPAC	Oxidano	Prop-2-enal	1-hidroxipropan-2-ona	Etanal	Metanal
CAS	7732-18-5	107-02-8	116-09-6	75-07-0	50-00-0
PM (g/mol)	18.016	56.06	74.08	44.05	30.026
Formula	H_2O	C_3H_4O	$C_3H_8O_2$	C_2H_4O	C_2OH
Densidad (g/cm³)	1	0.0008427	1.059	0.788	0.82
P. de ebullición (°C)	100	52.5	145-146	20	-20
Presión de vapor (KPa)	2.34 (20°C)	29 (20°C)	0.75 (20°C)	101 (20°C)	437.97 (20°C)

La simulación del proceso de separación de la mezcla se llevó a cabo empleando el simulador Aspen Plus. En la tabla 1 se observa que la acroleína la cual deseamos separar es un compuesto con una presión de vapor intermedia de los cinco componentes presentes en la mezcla, la presión de vapor de la acroleína es mayor que la del acetaldehído y formaldehído y menor que la del agua y el acetol o hidroxiacetona. Para conseguir la separación de la acroleína de la mezcla quinaria se probaron diferentes configuraciones, en la figura 3 se muestra la configuración seleccionada para llevar a cabo dicha separación. Para llevar a cabo la simulación se ingresaron los componentes que forman la mezcla, en donde se empleó el buscador de compuestos de Aspen en su base de datos, ingresando cada uno de los compuestos con su identificador CAS.

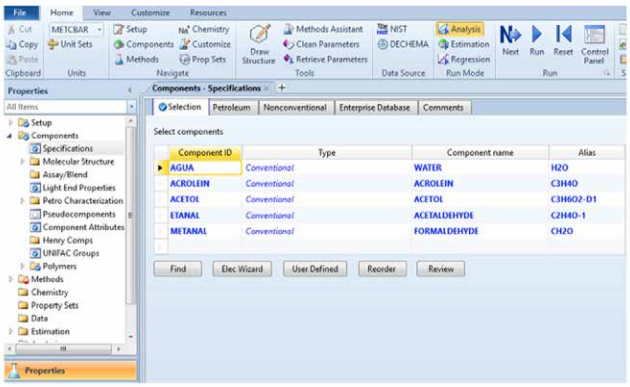


Figura 3. Selección de los componentes.

Posteriormente se seleccionó el modelo termodinámico que se empleó en la simulación, tomando en cuenta las propiedades físicas de miscibilidad y volatilidad de los componentes de la mezcla. Para la generación de los diagramas y el cálculo de los azeótropos se utilizó el modelo NRTL mostrado en la figura 4**.**

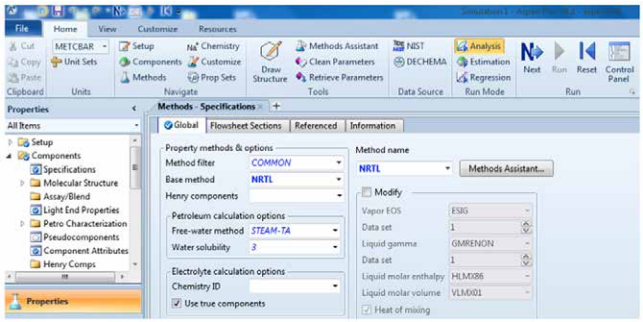


Figura 4. Selección del modelo termodinámico.

Para esta mezcla multicomponente se determinaron mediante el simulador Aspen Plus las diferentes combinaciones de mezclas binarias que se pueden presentar y determinar de las diferentes mezclas binarias cuáles presentan azeótropos en un proceso isobárico a una presión de 101.325 KPa. El simulador mostro que el sistema binario que presenta azeótropo es el sistema binario formado por la mezcla acroleína (1)-agua (2) que se muestra en el diagrama T-x-y en la siguiente figura 5, en donde se utilizó el modelo de coeficientes de actividad el modelo NRTL.

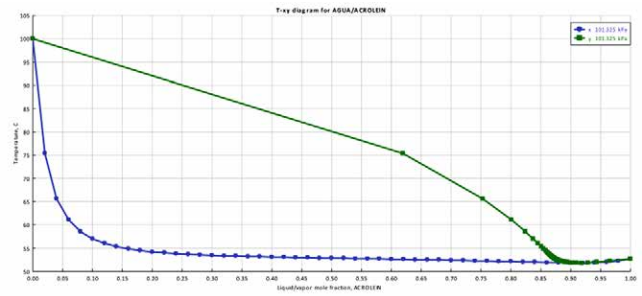


Figura 5. Diagrama T-x-y del sistema acroleína (1)- agua (2).

De la gráfica se puede ver que la composición del punto azeotrópico es de aproximadamente 0.9 fracción mol de acroleína, lo que indica que este valor representa la pureza máxima que se puede obtener de la acroleína en un proceso de destilación en el que se encuentre la mezcla binaria acroleína-agua. Utilizando el modelo NRTL se determinó el valor exacto de la composición y la temperatura azeotrópica, en donde se obtuvo que la composición azeotrópica es 0.9120 en acroleína a una temperatura de 51.89 °C. Con el simulador Aspen Plus se determinó si la mezcla quinaria presenta azeótropos ternarios o cuaternarios, que al realizarlo mostró que no existen. Lo que nos muestra que no existe problema para obtener una composición mayor al 90% mol de acroleína.

Resultados y discusión

Es importante la selección del diseño del proceso de separación que permita una separación de acroleína con una pureza del 90%mol, para utilizarla en el conjunto de reacciones de la figura 1, para la obtención de Niacinamida. Para esto se realizaron diferentes configuraciones con diferentes números de columnas de destilación. En el caso de una mezcla de cinco componentes se tienen 14 diferentes combinaciones con cuatro columnas de destilación, por lo que se probaron diferentes configuraciones hasta que se propone un arreglo minímo de columnas de forma que el proceso cumpla con los objetivos. En el diseño del proceso de separación, se empleó el modelo solución NRTL, como se había mencionado anteriormente conteniendo una columna de tipo flash y dos columnas Radfrac como se muestra en la figura 6.

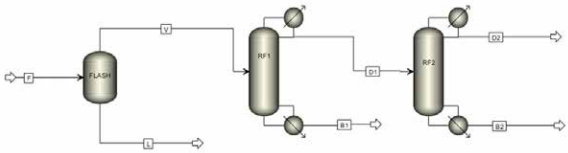


Figura 6. Simulación en Aspen Plus para separar la acroleína de la mezcla multicomponente.

Una vez introducido los componentes y el modelo termodinámico a utilizar en la pestaña de propiedades del Aspen Plus, se ingresaron las especificaciones de la corriente de alimentación y las especificaciones del proceso en la pestaña de simulación del Aspen Plus. La corriente de alimentación es una corriente de líquido saturado de la mezcla multicomponente antes mencionada con un flujo molar propuesto de 100 kmol/h y una presión de 101.325 KPa, en la figura 7 se muestra el llenado de las especificaciones en el simulador.

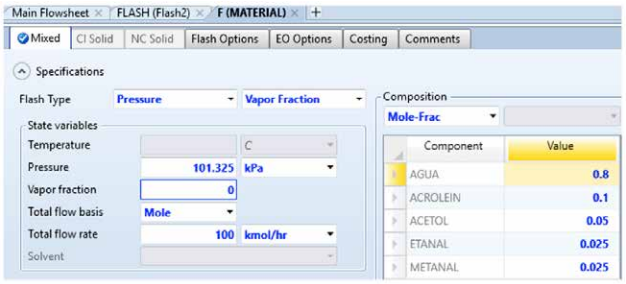


Figura 7. Especificaciones de la corriente de alimentación.

El diagrama de proceso de la figura 6 fue elaborado en el simulador para posteriormente indicar en el programa los parámetros de operación. Posterior a ello, se ingresó al simulador algunos parámetros en los que se está llevando a cabo el proceso.

La columna flash opera a la presión a la que se alimentó la mezcla (101.325 KPa), vaporizando el 40 % del flujo de alimentación; en la figura 8 se muestra cómo se ingresaron estas especificaciones de operación al simulador.

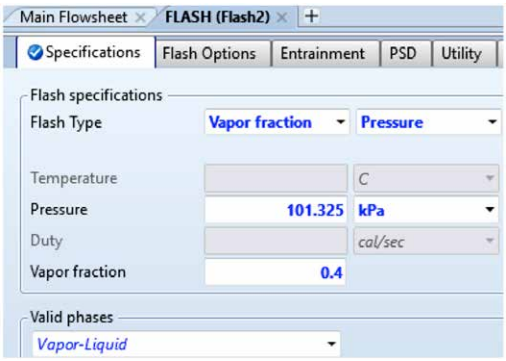


Figura 8. Especificaciones de la columna Flash.

Las dos columnas tipo RadFrac operan con un condensador total y un rehervidor parcial a la presión de 101.325 KPa. La primera columna RadFrac 1, opera con 13 etapas alimentando en la etapa 11 con una razón de reflujo de 6.21 y con un flujo en el destilado de 14.26 kmol/hr, que se introducen en el simulador como se muestra en la figura 9.

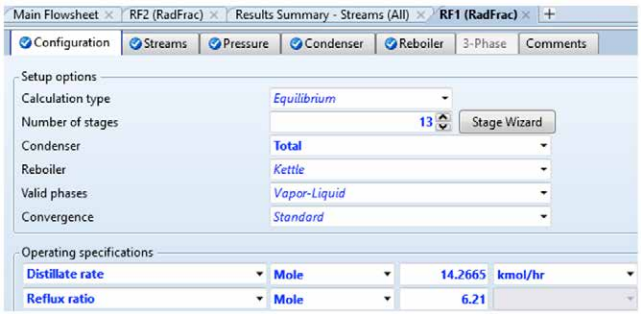


Figura 9. Parámetros de operación de la columna RadFrac 1.

De igual forma, se ingresaron datos de las condiciones a las que opera la segunda columna de destilación tipo RadFrac para llevar a cabo la operación unitaria. La segunda columna tipo RadFrac opera con 21 etapas de equilibrio, de las cuales se alimenta en la etapa 13 con un flujo en el destilado de 4.76 kmol/hr a una razón de reflujo de 3, como se muestra en la figura 10.

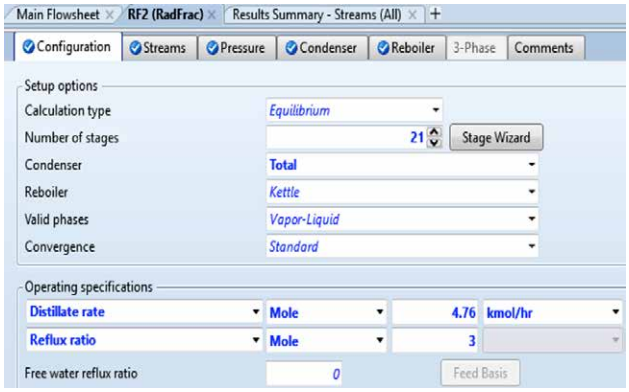


Figura 10. Parámetros de operación de la columna RadFrac 2.

La configuración mostrada permite obtener en el residuo de la segunda columna acroleína con una pureza del 92.78 % con un número de etapas de 13 y 21 respectivamente. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en Aspen Plus en donde se muestran los flujos y las composiciones presentadas en cada una de las corrientes involucradas en este proceso de separación.

Tabla 2. Flujos y composiciones de las corrientes del proceso de destilación.

Material								
Nombre de la Corriente	Unidades	F	L	V	B1	D1	B2	D2
Fase		Liquido	Liquido	Vapor	Liquido	Liquido	Liquido	Liquido
Temperatura	C	52.775	89.4618	89.4618	74.6549	21.2856	51.8131	-6.14424
Flujos Mol	kmol/hr	100	60	40	25.7335	14.2665	9.5065	4.76
AGUA	kmol/hr	80	54.88010	25.11990	24.43940	0.68048	0.68039	8.42E-05
ACROLEINA	kmol/hr	10	0.48023	9.51977	0.68660	8.83316	8.82049	0.01268
HIDROXIACETONA	kmol/hr	5	4.39570	0.60430	0.60430	3.47E-16	0	0
ACETALDEHÍDO	kmol/hr	2.5	0.07377	2.42623	0.00189	2.42434	0.00562	2.41872
FORMALDEHÍDO	kmol/hr	2.5	0.17021	2.32979	0.00127	2.32852	9.28E-07	2.32852
Fracciones Mol								
AGUA		0.8	0.91467	0.62800	0.94971	0.04770	0.07157	1.77E-05
ACROLEINA		0.1	0.00800	0.23799	0.02668	0.61915	0.92784	0.00266
HIDROXIACETONA		0.05	0.07326	0.01511	0.02348	2.43E-17	0	0
ACETALDEHÍDO		0.025	0.00123	0.06066	7.35E-05	0.16993	0.00059	0.50813
FORMALDEHÍDO		0.025	0.00284	0.05824	4.92E-05	0.16322	9.76E-08	0.48919

En la tabla 2 se observa en los flujos molares que en la primera destilación (flash), en el destilado representado por la corriente V se obtiene la mayor cantidad de acroleína, acetaldehído y formaldehído, separando la hidroxiacetona en los fondos del resto de la mezcla; en la primera destilación RadFrac, se separa el agua con la hidroxiacetona en los fondos representada por la corriente B1 y obteniendo la mayor parte de la acroleína en la corriente de destilado D1; y posteriormente en la

segunda columna de destilación RadFrac se obtiene la acroleína con una concentración del 92 % mol y el resto agua en la corriente B2.

Conclusiones

De la deshidratación del glicerol se obtiene la mezcla agua-acroleína–hidroxiacetona-acetaldehído–formaldehído, con la que se desea separar la acroleína para realizar el conjunto de reacciones que den lugar a la producción de la Niacinamida, la cual no se produce en México. Para la separación de la acroleína se propone el diseño del proceso de separación, que consta de un tanque flash y de dos columnas de destilación de 13 y 21 etapas teóricas respectivamente. Esta configuración permite obtener en la corriente de fondo B2 la acroleína con una pureza del 92% mol, cumpliendo con la premisa de conseguir una pureza mayor al 90%. Para realizar la separación la simulación del proceso de separación se llevó a cabo la simulación del proceso en el simulador comercial Aspen Plus.

Como modelo termodinámico se utilizó el modelo de NRTL, el simulador Aspen Plus permite identificar si el sistema multicomponente presenta azeótropos que compliquen el proceso de separación. Al realizar el cálculo se encontró que solo la mezcla binaria agua-acroleína forma azeótropo, pero cuando se mezcla con los demás componentes no se presenta azeótropo ternario o cuaternario, por lo que facilito la separación de la mezcla.

Referencias

Aguilar J., Pérez J., Martínez M. (2016). Obtención de acroleína a partir de glicerol utilizando como catalizador pt/alumina mesoporosa. Proyecto de Integración en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Cecilia J., Moreno A., Garcia C., Moreno R., Mérida J., Santamaria J., Maireles P. (2013). NB_2O_5 soportado en SBA-15 para la deshidratación de glicerol a acroleína. Artículo de Investigación, Universidad de Málaga, Sevilla, España.

Damián A., Espinoza E., Torres G.A. (1998). Incidencia de las variables operativas de una destilación por carga sobre la calidad y rendimiento de los productos., Centro de Información Tecnológica, Vol.9, No. 4 pp 370.

Dávila P. (2016). Estudio teórico del mecanismo de formación de acroleína a partir de la deshidratación del glicerol. Proyecto de Integración, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Domínguez V.D., Aguilar J. (2016). Obtención de acroleína a partir de la deshidratación catalizada de glicerol por medio del empleo de la teoría de funcionales de la densidad. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales septiembre 2016.

Ferrer V. (2011). Obtención de Niacinamida a partir de ácido nicotínico. Proyecto de Integración, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

García, D. (2014), Obtención de 3-Metilpiridina a partir de glicerina obteniendo como producto intermedio la ACROLEINA. Proyecto de Integración, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

George G., Patrick R., Michel G. (2009). Method for the purification of acrolein. United States Patent Office, Adisseo Ireland Ltd., Dublin (IE).

Guerra M.N. (2014). Proceso de obtención y purificación de niacinamida a partir de ácido nicotínico. Proyecto de Integración, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Navarrete L.M. (2012). Obtención de acroleína mediante la deshidratación de glicerina usando catalizadores de níquel y paladio soportados en tungstofosfato de cesio. Proyecto de Integración, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Quintana B., Nuño L., Luna R., Contreras J.L., Tapia C.R. (2018). Desarrollo de catalizadores para producir niacinamida a partir de glicerina. Proyecto de investigación, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Ramírez J. (2015). Diseño de una columna de destilación para la separación de la mezcla Piridina- 3-Metilpiridina. Proyecto de Integración, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Sánchez J. L., Nuño L., Luna R., Contreras J. L. (2009). Evaluación de catalizadores óxidos en un sistema de reacción mejorado para la síntesis de la 3-metilpiridina. XXX Encuentro Nacional de la AMIDIQ del 12 al 19 de Mayo del 2009, Mazatlán, Sinaloa.

Steven G. S., Samuel M. D., Richard A. S. (2003). Process for recovering acrolein or propionaldehyde from aqueous streams. United States Patent Office, Atofina Chemicals, Inc., Philadelphia.

Correlación de viscosidad de metano a n-octadecano en fase líquida a altas presiones utilizando la teoría de Eyring con la ecuación de estado Pc-Saft

Hernández-Galván Miguel Angel*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

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

Recibido:
11/mayo/2018

Aceptado:
6/agosto/2018

Palabras clave:
Viscosidad,
Eyring,
Pc-Saft

Keywords:
Viscosity,
Eyring,
Pc-Saft

RESUMEN

El cálculo de la viscosidad es una de las propiedades importantes en la simulación de procesos y de yacimientos petroleros en la que gobierna el movimiento de los fluidos. La viscosidad es también relevante en diferentes aplicaciones dentro del área de la ingeniería química tales como el diseño de equipos en procesos de transferencia de masa, calor, etc. En todo este tipo de aplicaciones es más conveniente contar con el uso de modelos matemáticos para predecir la viscosidad de los fluidos involucrados. El objetivo del presente trabajo es modelar la viscosidad de n-alcanos en fase líquida en un intervalo amplio de presión de 0.1 MPa a muy altas presiones (hasta 375 MPa) y en un amplio intervalo de temperatura, empleando la teoría de Eyring acoplada con una ecuación de estado no cúbica como Pc-Saft. Con las modificaciones pertinentes al modelo empleado en el presente trabajo se correlaciono adecuadamente los datos de viscosidad experimental de los n-alcanos (metano a n-octadecano) obteniendo una desviación promedio menor al 2%.

ABSTRACT

The estimation of viscosity is a important property in the process simulation and oil fields where the fluid movement control the process. The viscosity is also relevant in different areas in chemical engineering such as the equipment design in mass transfer processes, heat, etc. In this kind of applications it is more suitable mathematical models to predict the viscosity of the fluids. The purpose of this work is to correlate the viscosity of n-alkanes in liquid phase in a wide range of pressure from atmospheric pressure up to 375 MPa and a wide range of temperature using the Eyring theory coupled with a non-cubic equation of state Pc-Saft . With the appropriate modifications to the model, the experimental viscosity of n-alkanes (methane to n-octadecane) could be adequately correlated, obtaining an average deviation less than 2%.

Introducción

La viscosidad de líquidos puros y de sus mezclas es relevante en diferentes aplicaciones dentro del área de la ingeniería química tales como en el diseño de equipos en procesos de transferencia de masa, de calor, etc. En todo este tipo de aplicaciones, es más conveniente el uso de modelos matemáticos para predecir la viscosidad de los fluidos involucrados.

Para la determinación de la viscosidad de componentes puros o de mezclas existen un número importante de modelos reportados en la literatura para su correlación y predicción. En el caso de la viscosidad de gases ha sido descrita de forma excelente por la teoría cinética de los gases (Hirschfelder et al., 1954); ejemplo de ello es la teoría de Chapman-Enskog. Sin embargo para líquidos no existe aún una descripción teórica aceptable de la viscosidad, debido al pobre entendimiento del mismo estado líquido. A pesar de los grandes esfuerzos dedicados al entendimiento del mecanismo de transferencia de momentum molecular en líquidos, la interpretación de propiedades de transporte, con bases moleculares, es extremadamente difícil debido al problema de las interacciones de muchas moléculas.

Con respecto a los modelos de viscosidad de líquidos puros reportados en la literatura, éstos han sido previamente revisados y evaluados por Reid et al. (1987), Monnery et al. (1995), Przezdziecki y Sridhar(1985), Mehrotra et al. (1996) y por Poling et al. (2000). Los modelos reportados generalmente se aplican en un limitado intervalo de temperatura y muy pocos son aplicados a condiciones de alta presión. En general, esta revisión reveló que los modelos empíricos y semiempíricos para el cálculo de viscosidades de líquidos puros que reciben mayor atención, son aquellos modelos con funciones exponenciales en temperatura. En este caso, el principio de estados correspondientes junto con la teoría de velocidad absoluta de Eyring son los más ampliamente utilizados para representar la viscosidad de los líquidos puros.

De entre las teorías aproximadas para correlacionar la viscosidad de líquidos reportados en la literatura, la Teoría de la Velocidad Absoluta presentada por Eyring (Glasstone et al. 1941), es una de las aproximaciones más exitosas para representar la relación viscosidad-temperatura de un fluido puro, por lo que resulta atractivo aplicarla a sistemas binarios y multicomponentes. En el presente trabajo se utiliza para correlacionar la viscosidad líquida de n-alcanos una expresión que incluye la teoría de Eyring acoplada con una ecuación de estado no cúbica Pc-Saft.

No obstante la existencia de diferentes modelos de viscosidad, todavía no existe un modelo teórico o correlación que sea capaz de predecir viscosidades líquidas de componentes puros y mezclas dentro de la incertidumbre experimental. La mayoría de los modelos existentes en la literatura son principalmente función de la temperatura y son contados aquellos que se pueden utilizar para predecir viscosidades de líquidos en un amplio intervalo de temperatura y presión. De lo anterior, se deduce la importancia de contar con un modelo de viscosidad que sea aplicable a altas temperaturas y altas presiones, por lo que uno de los objetivos de este trabajo está orientado al modelado de viscosidades de líquidos en un amplio intervalo de presión y temperatura.

Desafortunadamente, una de las principales limitantes para el desarrollo de nuevos modelos de viscosidad de líquidos a altas presiones es la carencia de datos de viscosidad de líquidos reportados en un amplio intervalo de presión y temperatura, debido a la dificultad que representa obtener información experimental de viscosidades líquidas en amplios intervalos de temperatura y presión. En general, la mayoría de los datos reportados en la literatura de las viscosidades líquidas de hidrocarburos puros corresponde a valores reportados a la presión atmosférica y temperaturas que van de 293 a 298 K y solo un pequeño porcentaje han sido medidos a altas presiones. Desafortunadamente, los datos fiables sobre esta importante propiedad física no son abundantes en la literatura debido a numerosas dificultades experimentales que se presentan en la medición.

Cuando se simula el comportamiento de fluidos petroleros (formada principalmente de hidrocarburos), uno de los parámetros más importantes es la viscosidad del fluido, así como la distribución de los componentes que participan, son introducidos generalmente en el modelado. La determinación de la viscosidad de la mezcla, como función de la presión (1-100 MPa) y la temperatura (293 a 373 K), cubre en parte las condiciones encontradas en los yacimientos de petróleo: el intervalo del presente estudio sobrepasa estas condiciones.

Metodología

En trabajos previos (Hernández-Galván et al. 2012; Hernández-Galván et al. 2013) se correlaciono la viscosidad de n-alcanos líquidos a condiciones de saturación empleando la teoría de Eyring et al. (Glasstone et al. 1941) acoplada con ecuaciones de estado cúbicas (Macías-Salinas et al. 2003), para el cálculo de la viscosidad de líquidos se empleó la ecuación1.

$$\eta_l^s = \frac{RT}{\upsilon_l^s} * \frac{1}{\gamma} \exp\left[\alpha\left(\frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \Delta Z_{vap}\right)^{\beta}\right] \exp\left(Z_l^s\right) \quad (1)$$

Donde:

$\eta_l^s \rightarrow$ viscosidad del líquido saturado,

$v_l^s \rightarrow$ volumen del líquido saturado,

$\Delta H_{vap} \rightarrow$ calor de vaporización

$Z_l^s \rightarrow$ factor de compresibilidad del líquido saturado,

$\alpha, \beta, \gamma \rightarrow$ parametros del modelo

Para una presión y temperatura dada, las propiedades de equilibrio que aparecen en la ecuación (1) se calcularon por medio de una ecuación de estado no-cúbica Pc-Saft.

En este caso el uso de una ecuación de estado es bastante provechoso ya que permite la determinación simultánea del coeficiente de fugacidad del fluido puro, y el volumen molar del líquido puro, así como el factor de compresibilidad del líquido saturado y del vapor saturado, las entalpías de líquido y vapor saturado. Las ecuaciones comúnmente utilizadas son las ecuaciones cúbicas propuestas por Soave-Redlich-Kwong (Soave 1972), Peng-Robinson (Peng & Robinson 1976) y dentro de las ecuaciones con fundamento teórico se encuentra la ecuación no cúbica PC-SAFT (Gross & Sadowski 2001), la que es empleada en este trabajo.

La determinación de los parámetros α, β, γ se lleva a cabo minimizando la desviación entre la viscosidad experimental y la calculada con el modelo, representada por la siguiente expresión de la ecuación 2.

$$\min f = \sum_i^{N_p} \left[\frac{\eta_{i,\exp}(T,P) - \eta_{i,cal}(T,P)}{\eta_{i,\exp}(T,P)}\right]^2 \quad (2)$$

donde la suma es en todo el intervalo de presión y temperatura, N_p es el número de datos experimentales de la literatura y $\eta^{\exp}$ y η^{cal} son las viscosidades experimentales y calculadas del componente puro respectivamente. Para la minimización se utilizó el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

Para datos de viscosidad liquida saturada se consideró α constante e igual a 1 y β= 0.5. La ecuación (1) como se mencionó anteriormente solo se aplica para la correlación de la viscosidad de líquidos a la temperatura de saturación.

Para evaluar la viscosidad de un líquido comprimido a altas presiones se utilizó la ecuación 3.

$$\eta_l = \eta_l^s \cdot \frac{\upsilon_l^s}{\upsilon_l} \exp\left[\sigma\left(-\left(Z_l^s - Z_l\right)\right)\right] \quad (3)$$

Donde el subíndice l representa la propiedad del líquido comprimido. Con la viscosidad de líquido saturado obtenida a partir de la ecuación 1, se evalúa el factor de compresibilidad Z y volumen molar υ para el líquido comprimido y se correlaciona el parámetro σ. En un trabajo previo se correlaciono la viscosidad en fase líquida hasta una presión de 80 MPa (Hernández-Galván et al. 2012), de lo obtenido en ese trabajo se encontró que al emplear la ecuación 3 era suficiente con contar con un valor de σ constante, al llevar a cabo la minimización de la ecuación 2 para encontrar en este caso α, β, γ y σ con los datos experimentales de viscosidad a presiones de hasta 80 MPa.

Como se mencionó previamente para el cálculo de las propiedades de equilibrio se utilizó la ecuación de estado del tipo no cúbica PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Association Fluid Theory), desarrollada por Gross y Sadowski (2001), en donde las moléculas son concebidas como cadenas compuestas de segmentos esféricos, en las cuales el par potencial para el segmento de una cadena es dado por un potencial de pozo cuadrado modificado (Chen y Kreglewski, 1977). En esta ecuación, las moléculas que no se asocian se caracterizan por tres parámetros de componente puro: el diámetro del segmento independiente de la temperatura $\boldsymbol{\sigma^{PS}}$, la profundidad del potencial **ε** y el número de segmentos por cadena **m**. Los valores de estos parámetros para los n-alcanos se reportan en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de componentes puros para sustancias no asociadas

substancia	M [g/mol]	m [-]	σ [Å]	E/k [K]
metano	16.043	1.0000	3.7039	*150.03*
etano	30.07	1.6069	3.5206	191.42
propano	44.096	2.0020	3.6184	208.11
butano	58.123	2.3316	3.7086	222.88
pentano	72.146	2.6896	3.7729	231.20
hexano	86.177	3.0576	3.7983	236.77
heptano	100.203	3.4831	3.8049	238.40
octano	114.231	3.8176	3.8373	242.78
nonano	128.25	4.2079	3.8448	244.51
decano	142.285	4.6627	3.8384	243.87
undecano	156.312	4.9082	3.8893	248.82
dodecano	170.338	5.3060	3.8959	249.21
tetradecano	198.392	5.9002	3.9396	254.21
octadecano	254.5	7.3271	3.9668	256.20

Para mezclas de cadenas que no se asocian, la ecuación PC-SAFT, escrita en términos de la energía de Helmholtz

residual, $\tilde{A}^{res}$ consiste de una contribución de referencia de cadena rígida y una contribución de perturbación para cuantificar las interacciones atractivas. Expresando esta ecuación 4 en términos de cantidades reducidas se tiene:

$$\tilde{A}^{res} = \tilde{A}^{hc} + \tilde{A}^{disp} \quad (4)$$

donde $\tilde{A}^{res}$ es la energía de Helmoltz molar residual reducida.

La contribución de referencia de cadena rígida es:

$$\tilde{A}^{hc} = \bar{m}\tilde{A}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) ln\, g_{ii}^{hs}\left(\sigma^{PS}{}_{ii}\right) \quad (5)$$

Donde m es el número promedio de segmentos en la mezcla

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{N} x_i m_i \quad (6)$$

La energía de Helmholtz del fluido de esferas duras está dada por la expresión de la ecuación 7.

$$\tilde{A}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0}\left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0\right) ln(1-\zeta_3)\right] \quad (7)$$

Gross y Sadowski (2001), proporcionan en el artículo el conjunto de ecuaciones necesarias para calcular las propiedades termodinámicas cuando se utiliza la ecuación Pc-Saft, donde la energía libre de Helmoltz residual es el punto de partida para derivar las demás propiedades como la entalpía, el factor de compresibilidad y el volumen de líquido necesarios para aplicar la ecuación 1 y 3 en el cálculo de la viscosidad líquida a alta presión.

Cuando se correlaciono datos de viscosidad experimentales a presiones mayores de 100 MPa y hasta 400 MPa, la desviación porcentual de los datos experimentales con los valores obtenidos del modelo fue muy alta, con desviaciones absolutas del 20% de error o mayor al emplear un valor de σ constante y en algunos casos con algunos compuestos con presiones mayores a 100 MPa no convergió el método de búsqueda para encontrar los mejores valores de los parámetros α, β, γ y σ. El método empleado en este trabajo para obtener los parámetros del modelo por medio de la minimización de los residuales expresado en la ecuación 2, es el de Levenberg-Marquardt cuyas propiedades de convergencia son similares a las del método de Newton-Gauss, la convergencia local es lenta cuando el residuo es grande y cuando el problema es fuertemente no lineal.

Resultados y discusión

Las viscosidades líquidas experimentales de los n-alcanos obtenidos de literatura comprenden del metano al n-octadecano en un amplio intervalo de temperatura, que varía dependiendo de la sustancia desde 100 hasta 600 K y presión de 0.1 MPa hasta 375 MPa. En la tabla 2 se reporta los intervalos de presión y temperatura de los catorce hidrocarburos que va del metano al n-octadecano, se incluyen las referencias de donde se obtuvieron los datos experimentales y el porcentaje de las desviaciones absolutas promedio (%DAP) de cada componente, al llevar acabo la minimización de la ecuación 2 que permite obtener los valores de los parámetros γ y σ que dan la menor desviación absoluta promedio de los datos experimentales y de los valores calculados al aplicar las ecuaciones 1 y 3 para el cálculo de la viscosidad del líquido comprimido y de las propiedades de equilibrio con la ecuación de estado no cúbica Pc-Saft.

Tabla 2. Representación de datos experimentales de viscosidad líquida a altas presiones con la Teoría de Eyring acoplada a la ecuación de estado no cúbica Pc-Saft.

Compuesto	ΔP/Mpa	ΔT/K	Referencia	%DAP
Metano	1-400	150-180	(Mallard, 2017)	2.05
	2-30	100-110	(Stephan & Lucas, 1979)	4.10
etano	3-69	155-295	(Mallard, 2017)	1.38
Propano	4-100	187-343	(Mallard, 2017)	1.13
	2-35	175-230	(Stephan & Lucas, 1979)	7.40
n-butano	3-69	229-397	(Mallard, 2017)	1.21
	2-70	280-400	(Stephan & Lucas, 1979)	3.70
	13-69	323-413	(Kiran & Sen, 1992)	3.20
n-pentano	4-100	283-438	(Mallard, 2017)	1.73
	7-71	318-443	(Kiran & Sen, 1992)	2.30
	0.1-100	303-383	(Audonnet & Pádua, 2001)	0.83
n-hexano	5-100	297-477	(Mallard, 2017)	0.93
	.2-65	313-448	(Kiran & Sen, 1992)	2.10
	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	2.08
	0.1-250	303-348	(Oliveira & Wakeham, 1992)	1.60
n-heptano	5-100	302-506	(Mallard, 2017)	1.41
	1-50	300-530	(Stephan & Lucas, 1979)	3.50
	13-69	323-413	(Assael & Papadaki, 1991)	0.20
	0.1-251	303-323	(Oliveira & Wakeham, 1992)	2.10
n-octano	5-100	297-538	(Mallard, 2017)	1.42
	8-67	323-448	(Kiran & Sen, 1992)	1.20
	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	0.58
	0.1-200	298-473	(Caudwell et al., 2009)	1.10
	0.1-373	283-353	(Harris et al. ,1997)	3.06
	0.1-253	303-348	(Oliveira & Wakeham, 1992)	1.40
n-nonano	4-375	279-538	(Mallard, 2017)	1.93
	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	0.50
	0.1-69	303-323	(Assael & Papadaki, 1991)	0.20
n-decano	2-352	267-582	(Mallard, 2017)	3.14
	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	0.51
	0.1-191	298-473	(Caudwell et al., 2009)	0.54
	0.1-254	303-348	(Oliveira & Wakeham, 1992)	2.49
n-undecano	2-336	323-413	(Stephan & Lucas 1979)	1.49
	13-69	303-323	(Assael & Papadaki 1991)	0.29
n-dodecano	0.1-62	298-622	(Mallard 2017)	2.07
	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita 1982)	0.72
	18-50	300-520	(Stephan & Lucas 1979)	1.60
	0.1-192	298-473	(Caudwell et al. 2004)	0.88
n-tetradecano	0.1-60	313-393	Hernández-Galván et al. 2007	0.54
n-octadecano	0.1-90	298-473	(Caudwell et al. 2004)	0.61

Para poder aplicar el modelo presentado en este trabajo que utiliza la teoría de Eyring y ecuación de estado Pc-Saft a altas presiones de hasta 400 MPa y poder mejorar la desviación absoluta promedio de los datos experimentales con los valores reportados con el modelo, se propuso modificar los parámetros σ y γ. Se cambió el parámetro σ de la ecuación 3 por la siguiente expresión representada por $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 * \left(\frac{t}{t_c}\right)^2$, así como el parámetro γ de la ecuación 1, se sustituyo por $\gamma = \gamma_0 + \gamma_1 * p$.

En el presente trabajo al correlacionar la viscosidad líquida de n-alcanos (metano a n-eicosano) con el uso de la teoría de Eyring acoplada con la ecuación de estado no cúbica PC-SAFT se obtuvo una desviación absoluta promedio del 1.7%, que para fines prácticos corresponde en la mayoría de los casos a una desviación cercana al error experimental. En el caso particular, al correlacionar los datos experimentales de viscosidad de Mallar (Mallar,2017) algunos de los compuestos presentan una mayor desviación absoluta promedio considerablemente mayor a las obtenida con otros autores, en general esto se debe principalmente a que la temperatura es superior a los otros autores. Por ejemplo, los datos de Mallar para el decano tiene una temperatura máxima de 582K con una desviación del 3.14%, y para el mismo compuesto, la desviación con los datos experimentales de Kashiwagi es de 0.5% con una temperatura máxima de 348 K que está por debajo 234 K. En otros casos la mayor desviación, se presenta cuando se correlaciona los datos de viscosidad más antiguos a altas presiones y se observa por ejemplo en los datos experimentales reportados por Stephan (Stephan & Lucas, 1979) en donde la desviación absoluta promedio de todos los compuestos reportados por este autor es de 3.4% que está por encima del 1.7% de la DAP% obtenida para todos los compuestos de la tabla 3.

Tabla 3.- Valores de los parámetros de la ecuación 1 y 3 de datos de viscosidad líquida para los n-alcanos a altas presiones con la Teoría de Eyring y la ecuación de estado no cúbica Pc-Saft.

Compuesto	ΔP/Mpa	ΔT/K	Referencia	Yo	Y1	σ_0	σ_1	%DAP
Metano	1-400	150-180	(Mallard, 2017)	2.53742	5.0909E-05	-0.4339	0.5411	2.05
etano	3-69	155-295	(Mallard, 2017)	2.85395	2.9759E-03	0.1290	0.5119	1.38
Propano	4-100	187-343	(Mallard, 2017)	2.51961	1.6422E-03	0.0686	0.3751	1.13
n-butano	3-69	229-397	(Mallard, 2017)	2.19298	3.0088E-03	-0.0374	0.6169	1.21
n-pentano	4-100	283-438	(Mallard, 2017)	1.24372	5.2347E-04	-0.0471	0.3384	1.73
n-hexano	5-100	297-477	(Mallard, 2017)	1.57955	8.5168E-04	-0.0001	0.2533	0.93
n-heptano	5-100	302-506	(Mallard, 2017)	1.35032	1.3266E-03	-0.0423	0.3241	1.41
n-octano	5-100	297--538	(Mallard, 2017)	1.25185	1.7607E-03	-0.0483	0.4151	1.42
n-nonano	4-375	279-538	(Mallard, 2017)	0.71774	2.2618E-04	0.0076	0.1147	1.93
n-decano	2-352	267-582	(Mallard, 2017)	1.63201	4.8335E-05	0.0253	0.0944	3.14
n-dodecano	0.1-62	298-622	(Mallard 2017)	1.13332	3.1162E-05	0.0019	0.1026	2.07
n-hexano	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	1.00960	1.2883E-04	0.0506	0.1825	2.08
n-octano	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	2.60103	1.1750E-04	0.0636	0.1092	0.58
n-decano	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita, 1982)	3.52622	9.5802E-05	0.0764	0.0437	0.51
n-dodecano	0.1-100	298-348	(Kashiwagi & Makita 1982)	4.74292	1.9482E-04	0.0706	0.0338	0.72
n-tetradecano	0.1-60	313-393	(Hernández-Galván et al. 2007)	4.99580	3.3356E-03	0.0925	0.0916	0.54
n-octadecano	0.1-90	298-473	(Caudwell et al. 2004)	0.63210	1.1594E-03	-0.0399	0.2892	0.61

La representación de la viscosidad de los componentes puros, se llevó a cabo minimizando la función objetivo dada por la ecuación 2. Donde se determinó los valores de los parámetros γ y σ que se dan en la tabla 3, que nos permite describir la superficie viscosidad-temperatura-presión de los componentes de estudio. Los resultados de la desviación absoluta promedio que se dan en la tabla 3 muestran desviaciones absolutas promedio (DAP) satisfactorias, similar en la mayoría de los casos a la incertidumbre experimental de datos recientes (~1%). Con el propósito de mostrar el comportamiento de la viscosidad de la viscosidad de los componentes puros con respecto a las predicciones obtenidas con la correlación del modelo empleado en este trabajo, en la figura 1, se muestra el comportamiento de la viscosidad del n-tetradecano en función de la presión para diferentes isotermas, las líneas corresponden al cálculo obtenido de la viscosidad del líquido comprimido empleando la ecuación 1 y 3 y los puntos corresponden a los valores experimentales de viscosidad reportados en la literatura (Hernández-Galván et al., 2008), la desviación absoluta promedio para este compuesto fue de 0.54%.

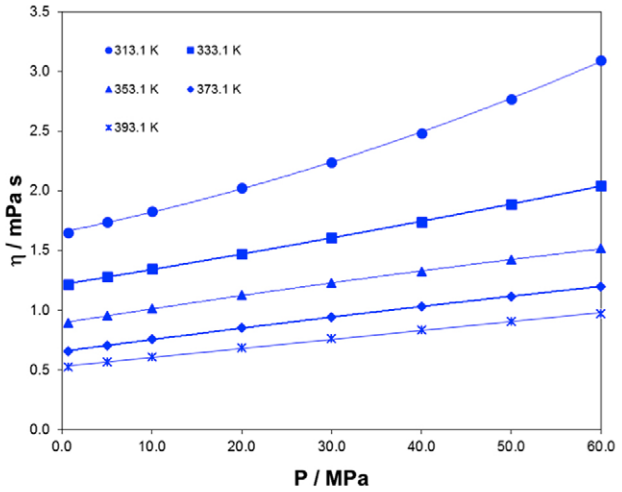


Figura 1: Viscosidad de la fase líquida del n-tetradecano a cinco temperaturas: 313.1, 333.1, 353.1, 373.1, 393.1 en función de la presión, los puntos datos experimentales (Hernández-Galván et al., 2008), línea continua modelo empleado en el presente trabajo.

Un análisis de la figura 1 muestra en general un comportamiento lineal de la viscosidad con la presión hasta los 60 MPa, solo a la temperatura más baja se observa un ligero comportamiento no lineal.

En la figura 2 se presenta una curva de superficie de la viscosidad como función de la presión y la temperatura

de la viscosidad del n-tetradecano en donde se puede observar que un cambio de 80 K afecta fuertemente la viscosidad que un cambio de presión de 60 MPa.

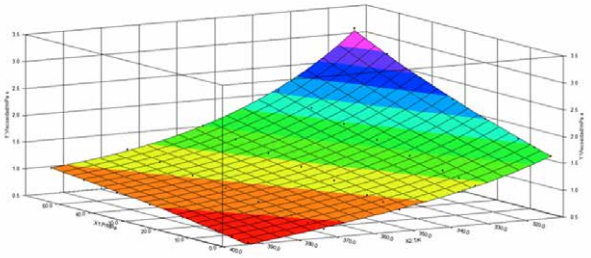


Figura 2: Superficie de la viscosidad líquida del n-tetradecano en función de la presión y la temperatura de los valores experimentales reportados en la literatura (Hernández-Galván et al., 2008).

Para visualizar el efecto de la presión sobre la viscosidad se analiza el compuesto n-octano reportado en la literatura (Harris et al., 1997) en donde se tiene un valor de presión superior a la de cualquiera de los otros compuestos del presente trabajo. El intervalo de presión de n-octano fue de la presión atmosférica hasta la presión de 375 MPa, los valores de la viscosidad experimental reportados por Harris se representan en la figura 3, por medio de los símbolos y las líneas continuas representan el valor calculado con el modelo de viscosidad de las ecuaciones 1 y 3 con las modificaciones a los parámetros σ y γ del presente trabajo. La desviación absoluta promedio obtenida para los datos experimentales de Harris para el n-octano es de 3.0%. Al comparar la línea continua con los valores experimentales de la viscosidad se observa una excelente reproducibilidad del modelo empleado en el presente trabajo. En el caso del n-tetradecano el comportamiento de la viscosidad con la presión es casi lineal, pero en el caso del n-octano con los valores experimentales de Harris el comportamiento de la viscosidad con la presión es no lineal como se observa a la temperatura de 283 K, a medida que la temperatura aumenta la viscosidad disminuye y el comportamiento se hace más lineal.

En la figura 4 se presenta la curva de superficie de la viscosidad líquida del n-octano reportada por Harris como función de la presión y la temperatura, en donde se puede observar que la temperatura en un intervalo de 70 K que va de los 280 K a los 350 K afecta grandemente la viscosidad, que el cambio que puede producir en la viscosidad un cambio de 375 MPa.

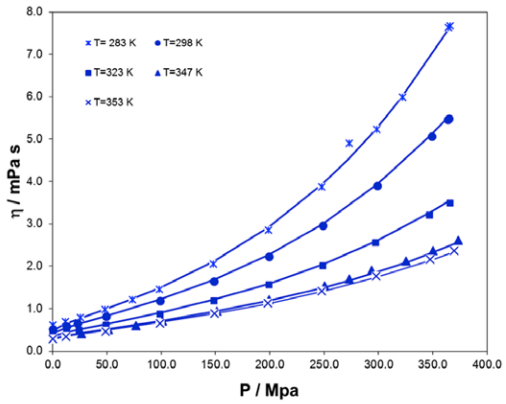


Figura 3. Viscosidad de la fase líquida del n-octano a las temperaturas: 283 , 298, 323, 347, 353 K a presiones de hasta 375 MPa, los puntos datos experimentales (Harris et al., 1997), la línea continua el modelo empleado en el presente trabajo.

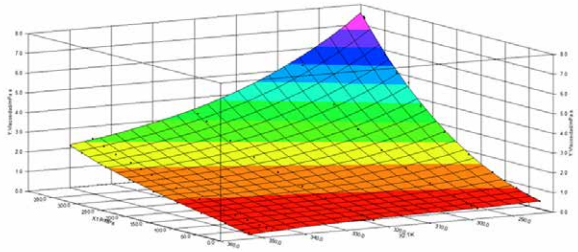


Figura 4. Superficie de la viscosidad líquida del n-octano en función de la presión y la temperatura de los valores experimentales reportados por Harris (Harris et al., 1997).

Conclusiones

El modelamiento de la viscosidad en fase líquida de n-alcanos con el programa de fortran, permitió realizar una representación adecuada de la superficie viscosidad-temperatura-presión en un amplio intervalo de temperatura y presión (de hasta 375 MPa). Las modificaciones realizadas a los parámetros σ y γ para su aplicación a altas presiones, en el modelo de viscosidad que incorpora la teoría de Eyring acoplada con una ecuación de estado Pc-Saft, resultaron ser satisfactorias para el cálculo de la viscosidad de n-alcanos puros en un amplio intervalo de presión que va de 0.1 a 375 MPa y temperatura de 100 K a 600 K.

La correlación de las viscosidades líquidas de estos catorce n-alcanos con la teoría de Eyring acoplada con una ecuación de estado Pc-Saft permitió describir adecuadamente los 40 diferentes conjuntos de datos experimentales, obteniendo una desviación absoluta

promedio del 1.7%, que es una incertidumbre aceptable para la mayoría de las aplicaciones de ingeniería.

Referencias

Assael, M.J. & Papadaki, M., 1991. Measurements of the viscosity of n-heptane, n-nonane, and n-undecane at pressures up to 70 MPa. International Journal of Thermophysics, 12(5): 801–810.

Audonnet, F. & Pádua, H., 2001. Simultaneous measurement of density and viscosity of n-pentane from 298 to 383 K and up to 100 MPa using a vibrating-wire instrument. Fluid Phase Equilibria, 181: 147–161.

Caudwell, D.R. Trusler, J. P. M., Vesovic, V., & Wakeham, W., 2004. The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K. International Journal of Thermophysics, 25(5), pp.1339–1352.

Caudwell, D.R. Trusler, J. P. M., Vesovic, V., & Wakeham, W., 2009. Viscosity and Density of Five Hydrocarbon Liquids at Pressures up to 200 MPa and Temperatures up to 473 K. J. Chem. Eng. Data, 54, pp.359–366.

Chen, S. S., & Kreglewski, A. (1977). Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, *81*(10), 1048–1052.

Glasstone, S., Eyring, H. & Laidler, K., 1941. The Theory of Rate Processes, New York: McGraw Hill.

Gross, J. & Sadowski, G., 2001. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. Ind. Eng. Chem. Res., 40: 1244–1260.

Harris, K.R., Malhotra, R. & Woolf, L. a., 1997. Temperature and Density Dependence of the Viscosity of Octane and Toluene. J. Chem. Eng. Data, 42(6): 1254–1260.

Hernández-Galván, M.A., Villarreal-Sánchez, H.E., Tapia-Medina, C., et al., 2013. Correlación de viscosidades líquidas de hidrocarburos a condiciones de saturación utilizando una ecuación de estado y la teoría de Eyring. In XXXIV Encuentro Nacional AMIDIQ. Mazatlán, Sinaloa.

Hernández-Galván, M.A. Contreras-Larios, J. L., Tapia-Medina, C., Quintana-Díaz, B., & Macías-Salinas, R., 2012. Correlación y Predicción de viscosidad liquida de n-alcanos de presión atm a 80 MPa utilizando el modelo de Macias et al. XXXIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ. San Jose del Cabo, BCS.

Hernández-Galván, M.A., García-Sánchez, F. & Macías-Salinas, R., 2007. Liquid viscosities of benzene, n-tetradecane, and benzene+n-tetradecane from 313 to 393K and pressures up to 60MPa: Experiment and modeling. Fluid Phase Equilibria, 262: 51–60.

Hernández-Galván, M.A., Villarreal-Sánchez, H.E. & Tapia-Medina, C., 2013. Correlación y predicción de viscosidad de n-alcanos a condiciones de saturación en un amplio intervalo de temperatura utilizando la teoría de Eyring una ecuación de estado PC-SAFT. In XXVIII Congreso Nacional de Termodinámica y Tercer Simposio Nacional de Fisicoquímica. México, D.F.

Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B., 1954. Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York.

Kashiwagi, H. & Makita, T., 1982. Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298-348 K at pressures up to 110 MPa. International Journal of Thermophysics, 3(4): 289–305.

Kiran, E. & Sen, Y.L., 1992. High-pressure viscosity and density of n-alkanes. International Journal of Thermophysics, 13(3): 411–442.

Macías-Salinas, R., García-Sánchez, F. & Hernández-Garduza, O., 2003. Viscosity model for pure liquids based on eyring theory and cubic EOS. AIChE Journal, 49(3): 799–804.

Mallard, P.J.L. and W.G., 2017. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology G. MD, ed., Available at: Gaithersburg MD.

Mehrotra, A.K.; Monnery, W.D.; Svrcek, W.Y., 1996. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 117: 344–355.

Monnery, W.D.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K., 1995. Viscosity: a critical review of practical predictive and correlative methods. *Can. J. Chem. Eng.* 73: 3-40.

Oliveira, C.M.B.P. & Wakeham, W. a., 1992. The viscosity of five liquid hydrocarbons at pressures up to 250 MPa. International Journal of Thermophysics, 13(5): 773–790.

Peng, D.-Y. & Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 15(1): 59–64.

Poling, E.; Prausnitz, J., O´connell J., (2000). The Properties of Gases and Liquids. 5th ed., McGraw Hill, New York.

Przezdziecki, J.W., Sridhar, T., (1985). Prediction of liquid viscosities, *AIChE J*. 31: 333–335.

Reid, R.C., Prausnitz J.M., Poling B. E., (1987). The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., Mc-Graw-Hill, New York.

Soave, G., (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science, 27(6): 1197–1203.

Stephan, K. & Lucas, K., (1979). Viscosity of Dense Fluids, Plenum Press.

Microscopía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Caracterización morfológica por MFA de óxido de aluminio sintetizadas sobre placas de ITO

Hernández Romero Adrian[1], Reza San Germán Carmen[2], Estrada Flores Miriam[2], Manríquez Ramírez María Elena[2], Valdéz Chagoya María de Jesús[2], Miranda Aranda Irazema[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Depto. Ingeniería Metalurgia y Materiales, Ciudad de México, C. P.07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Z, sección 5, 2do Piso, Ciudad de México, C. P.07738, México.

*Autor para correspondencia: creza@ipn.mx

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Anodizado, óxido de aluminio, MFA

Keywords:
Anodizing, aluminium oxide, AFM

RESUMEN

En este trabajo se estudió la formación de películas de óxido de aluminio sobre placas de ITO-SiO_2, utilizando el método de anodizado electroquímico. Para poder efectuar el anodizado es necesario realizar un depósito de aluminio sobre las placas de ITO-SiO_2, el método empleado para el depósito es por vía sputtering. Posteriormente se realiza la anodización electroquímica con diferentes voltajes de trabajo para lograr películas con características morfológicas diferentes a lo largo del área de las placas recubiertas con aluminio. Fueron analizadas dichas propiedades por medio Microscopía de Fuerza Atómica en modo imagen, en donde se puede obtener la morfología de las películas, tamaño de partícula y rugosidad; comprobando que la morfología y topografía de cada una de las muestras sintetizadas es diferente de acuerdo al voltaje aplicado.

ABSTRACT

In this work was studied the formation of aluminum oxide films on ITO-SiO_2 plates, using the electrochemical anodizing method. To be able to carry out the anodizing it is necessary to make an aluminum deposit on the ITO-SiO_2 plates, the method used for the deposit is by sputtering. Subsequently, electrochemical anodization is performed with different working voltages to achieve films with different morphological characteristics in the plates coated with aluminum. These properties were analyzed by means of Atomic Force Microscopy in image mode, where the morphology of the films, particle size and roughness can be obtained; verifying that the morphology and topography of each of the samples synthesized is different according to the applied voltage.

Introducción

Los materiales de óxidos metálicos han sido estudiados debido a que tienen propiedades estructurales que sirven para diferentes propósitos, en ocasiones se han utilizado como sensores de gases o de temperatura y humedad como soportes para medios catalíticos y fotocatálisis, celdas solares, entre otros. Las películas o membranas de este tipo de óxidos metálicos se pueden fabricar mediante diversos métodos de síntesis, como sol-gel (González et al., 2000), Depósito Químico de Vapor (Gómez et al., 2003), rocío pirolítico (Comina et al., 2005), entre otros, aunque la mayoría de éstos métodos son costosos. El método de anodizado se emplea durante esta investigación debido a su bajo costo, fácil de producir y su alta eficiencia en la obtención de películas con poros uniformemente ordenados (Barajas et al., 2007). El anodizado es un método de síntesis versátil para producir membranas o películas de óxido metálico a partir de la contraparte metálica; dicho método generalmente se establece con diferencias morfológicas de acuerdo al cambio de sus diversas variables de síntesis, las cuales son: voltaje aplicado, naturaleza y concentración del electrolito, tiempo de síntesis, naturaleza del electrodo, entre otros (Díaz del Castillo, 2008).

Se han realizado en el laboratorio síntesis de óxidos metálicos a partir de electrodos metálicos las cuales han resultado membranas porosas de Al_2O_3, TiO_2, SnO entre otros, pero en el presente trabajo se pretende analizar el comportamiento morfológico del material ITO + SiO_2, al complementar en su superficie un recubrimiento de Al y conocer que tan conveniente es la obtención del Al_2O_3 por anodizado sobre placas de ITO + SiO_2 (Li et al., 2016).

Es conveniente establecer diferencias en morfología superficial y rugosidad ya que eso depende del uso que se le puede dar a las membranas porosas, son conocidas las propiedades que tiene tanto el ITO, el SiO_2 asi como el Al_2O_3, como se mencionó en párrafos anteriores pueden servir como sensores de gases, catalizadores o celdas solares. Si estos materiales son utilizados como sensores, pueden tener un tiempo de respuesta más rápido debido a los efectos de rugosidad de la superficie (Lee, 2011) (Agarwal et al., 2016); si son utilizados como catalizadores es bien conocido que estas caracteristicas apoyan en el control de la actividad y/o estabilidad de las reacciones catalíticas (Smith et al, 2014); asi también al ser utilizados como celdas solares, si se tienen sustratos lisos tendrán un tamaño de grano más grande en la capa absorbente habrá un aumento en el voltaje generado, la eficiencia de algunas celdas solares, puede mejorarse al introducir la dispersión de la luz en las superficies rugosas (Scholtz et al, 2014). La Microscopia de Fuerza Atómica provee un gran apoyo en esta tarea.

Metodología

Preparación del electrodo

Para poder realizar la síntesis del Al_2O_3 fue necesario realizar varios pasos para preparar adecuadamente el electrodo de síntesis.

Sustrato de ITO + SiO_2

Se adquirieron placas de ITO con dimensiones de 7.5 cm x 2.5 cm y alta pureza (99%) marca Aldrich, con una resistividad de 8-12 Ω/sq, se limpiaron con una toalla húmeda con mucho cuidado para no generar rallones o depósitos diferentes al ITO.

Pulverización Catódica

La pulverización catódica es un sistema de recubrimiento al vacío ampliamente utilizado y muy versátil que se utiliza para la deposición de una variedad de materiales de revestimiento; consiste en bombardear iones hacia una superficie sólida, donde se presenta la proyección o pulverización catódica de los átomos de la superficie del blanco. Las partículas primarias energéticas pierden energía cuando se llevan a cabo colisiones elásticas e inelásticas con átomos en el blanco (Schenkel et al. 2000).

Experimento de Depósito de Al sobre ITO

Se utiliza un sistema de depósito de ultra alto vacío de la marca Intercovamex, el blanco a empleado es aluminio con alta pureza (99.99%) de la marca Kurt J. Lesker. Las condiciones de operación del equipo de pulverización al realizar el depósito de aluminio sobre ITO se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación del equipo sistema de depósito de alto vacío.

Condición	Valor
Presión	0.005 Torr
Potencia	200 Watts
Gas Argón	13.3 cm2/min
Temperatura inicial	21°C
Velocidad (tasa de densidad)	1.4 Å/S

Desarrollo experimental

A continuación se describe la secuencia de etapas que se llevan a cabo para la síntesis de películas de alúmina vía anodización electroquímica.

Preparación superficial de la placa de ITO + Aluminio

Se emplea la placa de ITO con el depósito de Aluminio con área de 7.5 cm x 2.5 cm. Las placas de ITO fueron cortadas en pequeños rectángulos de 2.5 cm x 1cm para adaptarlas al método de anodización, como ya tienen un acabado tipo espejo no es necesario que sean pulidas.

Las placas son utilizadas como electrodos, para realizar la anodización es necesario aplicar voltajes de 15, 20 y 25 volts en el ánodo (placas de ITO-Aluminio) para llevar a cabo el crecimiento de las películas del óxido de aluminio sobre la placa; como cátodo se utiliza un metal noble como el platino.

El proceso se llevó a cabo durante 4 horas, cuidando que se encuentre a una temperatura de entre -5 y 5 ºC, utilizando una solución electrolítica de ácido sulfúrico al 15%w. La Figura 1 muestra el montaje experimental del anodizado.

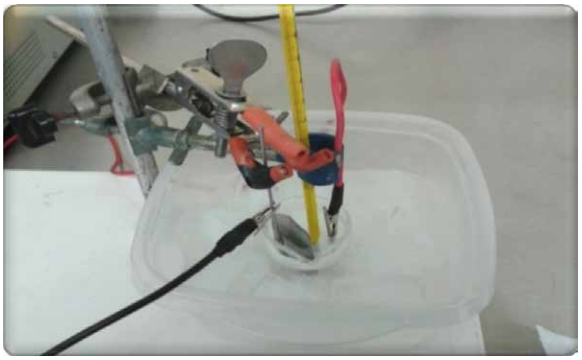


Figura 1. Montaje experimental del anodizado.

Al finalizar el proceso de anodización, las muestras se enjuagaron con agua destilada, y alcohol etilico, se secaron. Después, las placas ITO - Aluminio, ya con la película de alúmina crecida fueron analizadas por Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Resultado y Discusión

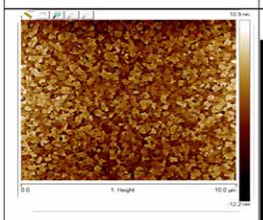
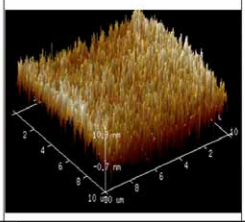
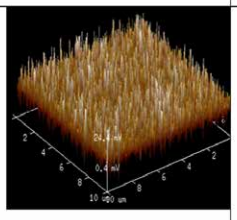
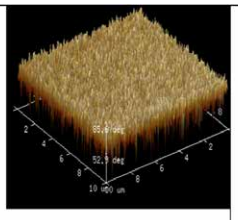
Microscopía de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), es un equipo importante para realizar análisis en la microestructura de materiales, generalmente películas. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real; debido a esto, el MFA es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas, La punta se debe elegir de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se necesiten analizar; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. (Resendiz y Castrellón, 2005).

Detalles del Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica

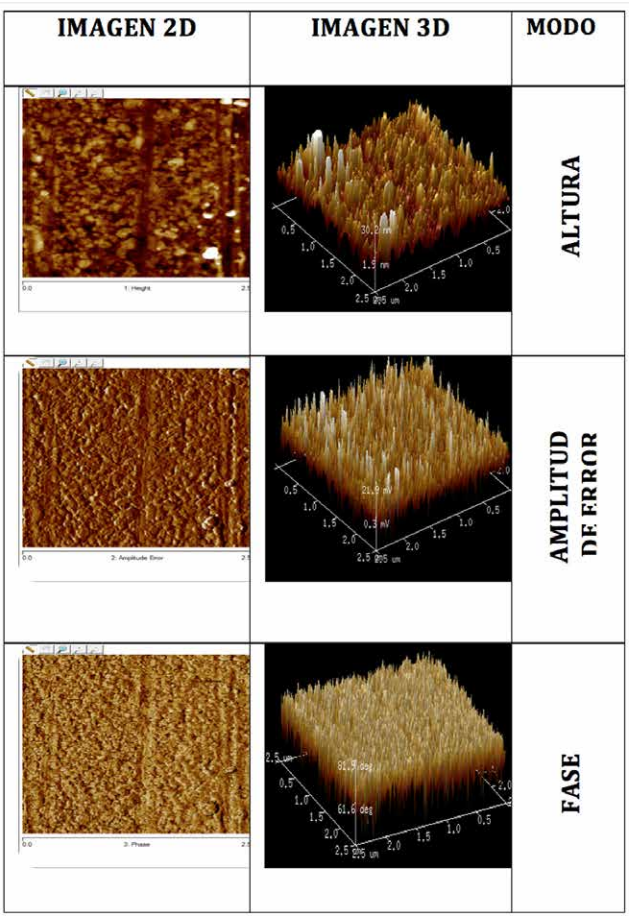
Las muestras fueron analizadas para modo imagen en donde se puede obtener la morfología de las películas, tamaño de partícula y rugosidad. El escaneo de las películas para obtener las imágenes fue en un barrido de 10 x 10 μm; en modo tapping, la Tabla 2 muestra los barridos realizados en una placa de ITO sin recubrir en 2D y 3D, para modo altura, amplitud de error y fase, se muestra muy bien la morfología, se puede ver que posee cristales regulares con las mismas dimensiones, para las imágenes 3D se puede observar que tiene una distribución muy regular de alturas. En 2D, del modo altura muestra que el nivel va de una relación de -12.2 nm a 10.9 nm en los picos más altos, con un promedio de 0.7 nm; también en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de -0.8 y 0.8 mV, aunque se verifican picos prominentes de 24.4 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 52.9°.

Tabla 2. Barridos de MFA modo imagen, realizados en una placa de ITO sin recubrir en 2D y 3D.

IMAGEN 2D	IMAGEN 3D	MODO
		ALTURA
		AMPLITUD DE ERROR
		FASE

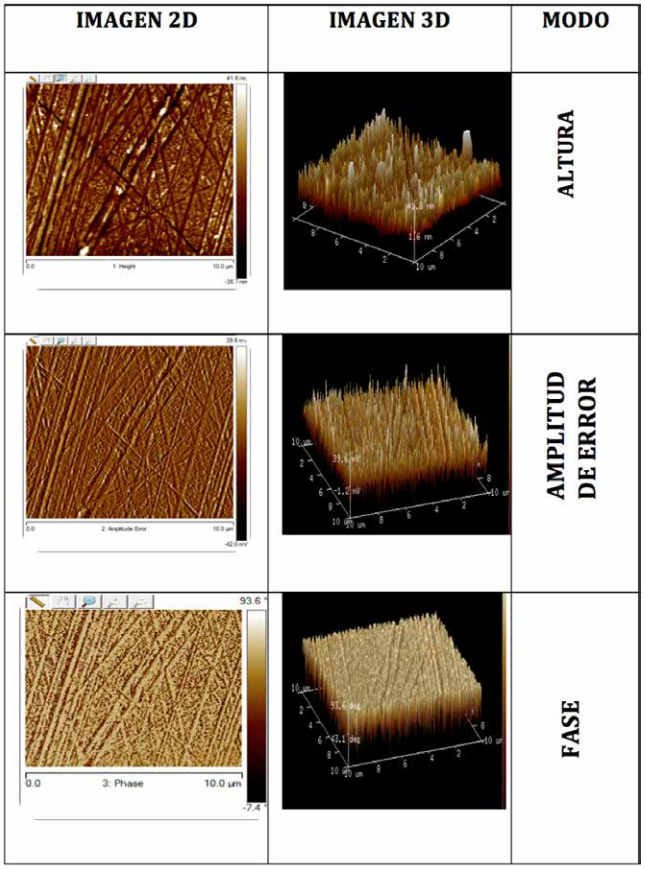
Para las imágenes de MFA arrojadas después del análisis en la placa de ITO + Aluminio, se verifica una diferencia enorme en la morfología superficial. Donde se verifican contrastes diferentes y profundidades irregulares que van de 1.9 nm y 30.2 nm en modo imagen, para en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de 0.3 y 21.9 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 81.9°, lo cual se exhibe en la tabla 3.

Tabla 3. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio.



Para las placas de ITO + Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 15 Volt, se verifica una diferencia en la morfología superficial observándose en la tabla 4. Se presentan contrastes diferentes y profundidades que van de 1.6 nm y 41.8 nm en modo imagen, 11.6 nm más que antes del anodizado, lo que corrobora la formación de la película del óxido, para en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de -1.2 y 39.6 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 93.6°, mucho mayores debido a la formación del Al_2O_3.

Tabla 4. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 15 Volts.



Para las imágenes de MFA para la placa de ITO + Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 20 Volt, se vuelve a corroborar la diferencia en la morfología superficial, aunque en este caso es muy similar a la anterior. Donde las profundidades observadas en modo imagen van de hasta 189.6 nm en modo imagen, lo que muestra que a mayor voltaje hay mayor formación de Al_2O_3, para en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de 33.3 mV y en modo fase se puede apreciar que posee un contraste arriba de 87.9°. Puede observarse que la imagen fue difícil de obtener mostrando imágenes más ideales para realizar las lecturas, lo cual es notorio en la tabla 5.

Tabla 5. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 20 Volts.

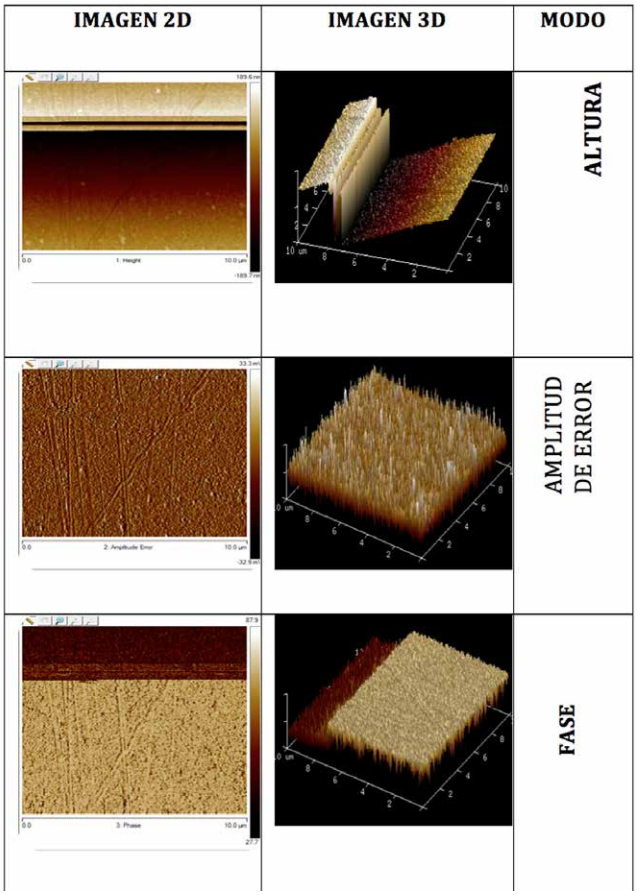
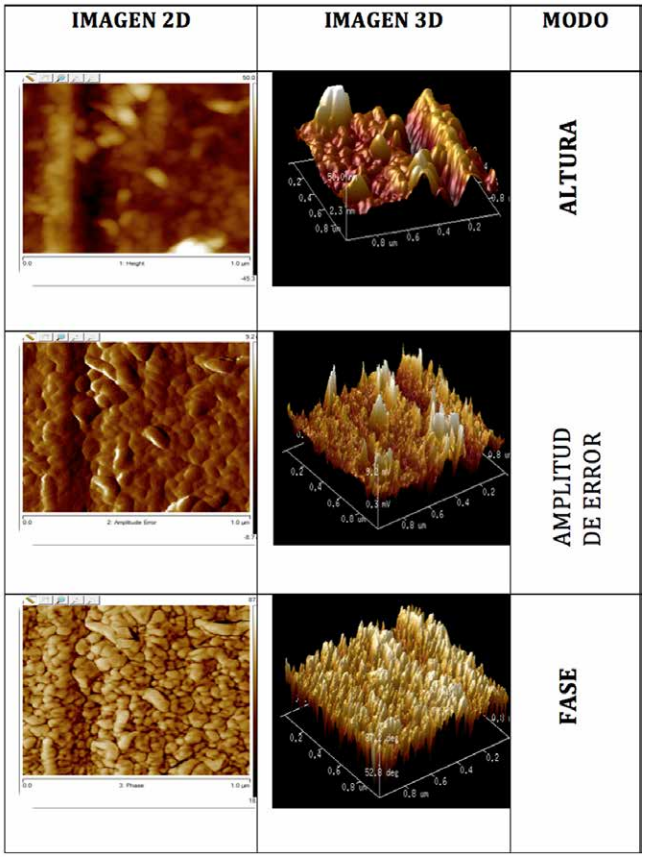


Tabla 6. Imágenes de Fuerza Atómica en la placa de ITO+ Aluminio + Al2O3 anodizado a 25 Volts.



Finalmente para las imágenes de MFA para la placa de ITO + Aluminio + Al_2O_3 anodizado a 25 Volt, se vuelve a corroborar que existe una diferencia en la morfología superficial, aunque en este caso es muy marcada que en las anteriores. Donde las profundidades observadas en modo imagen van de 2.3 nm y 50 nm en modo imagen existiendo mayor rugosidad, en modo de amplitud de error tiene un contraste que se verifica entre un valor de 0.3 y 9.2 mV y en modo fase se puede verificar que posee un contraste arriba de 93.6°, las imágenes se muestran en la tabla 6.

Conclusiones

Se realizó un estudio del anodizado del óxido de aluminio por medio de Microscopía de Fuerza Atómica, se verificaron los casos de morfología superficial de las películas de ITO mostrando una morfología muy ordenada, con alturas muy similares a lo largo de toda la película.

Al realizar el depósito de aluminio se puede comprobar el cambio en la morfología superficial, aunque al realizar los anodizados de 15 y 20 Volts la morfología es muy similar aunque los contrastes son diferentes así como la diferencia de alturas, lo que verifica la formación de óxido de aluminio.

Para el anodizado de 25 Volts se llega a observar una enorme diferencia en la morfología superficial entre los anodizados anteriores y el de 25 Volts, los crecimientos cristalinos del óxido de aluminio son mucho mayores, aunque las profundidades son sin embargo menores, lo que quiere decir que en esta variable de síntesis es más probable la formación del óxido de aluminio.

De acuerdo a las morfologías y la rugosidad presentada, y teniendo en cuenta las condiciones de sintesis, se pueden correlacionar los datos para establecer un método de síntesis adecuado dependiendo del uso final que se requiera para las membranas (sensor, catalizador o celda solar).

Agradecimientos

Gracias a los Proyectos SIP-20181280, SIP-20180913 y SIP20180145 otorgados por el Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

Agarwal S., Giri P., Prajapati Y.K., Chakrabarti P. (2016). Effect of Surface Roughness on the Performance of Optical SPR Sensor for Sucrose detection: Fabrication, Characterization and Simulation Study, *IEEE Sensors Journal*, 16, 24, 8865-8873.

Comina G., Rodriguez J., Solís J., Estrada W., Diseño y construcción de un sistema para la supervisión in-situ del crecimiento de una película delgada de ZnO fabricada por rociado pirolítico, Lima Perú, Recuperado el 5 de agosto 2017 de http://dspace.ipen.gob.pe/bitstream/ipen/413/1/_37-43_%20ZnO.pdf

Díaz del Castillo Rodríguez F., (2008). Principios de electrodeposión, Laboratorio de Tecnología de Materiales, pp 1-42.

Gómez A. Fernández, C., Albella J.M., Ojeda F, Martí F.J. (2003). Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD), *Sociedad Española de Ceramica y Vidrio*, 42 [1] 27-31.

González Hernández, J.F. Pérez Robles, F. Ruiz,J.R. Martínez (2000). Vidrios SiO_2 nanocompuestos preparados por sol- gel, *Superficies y vacío*, pp 1-16.

Lee J.M., Lee W. (2011). Effects of surface roughness on hydrogen gas sensing properties of single Pd nanowires, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(3):2151-4

Li Y., Chen Y., Qiu M., Yu H., Zhang X., Sun X.W. and Chen R., (2016). Preparation of Aluminum nanomesh Thin Films From an Anodic Aluminum oxide template as transparent conductive electrodes. *Scientific Reports* Feb 2;6: 20114.

Reséndiz González M. C. y Castrellón-Uribe J. (2005). "Microscopio de Fuerza Atomica", Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica Zacatecas, Zac, Marzo 17—18, CIICAp, pp 1-6.

Schenkel T.. Newman M.W., Niedermayr T.R., Machicoane G.A., McDonald J.W., Barnes A.V., Hamza A.V., Banks J.C., Doyle B.L., Wu K.J. (2000). Electronic sputtering of solids by slow, highly charged ions: Fundamentals and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163, 65-75

Scholtz L., Ladanyi L., Mullerova J. (2014). Influence of Surface Roughness on Optical Characteristics of Multilayer Solar Cells. *Applied Physics, Advances in Electrical and Electronic Engineering*. 12, 6, 631 -638.

Smith M.A., Zoelle A., Yang Y., Rioux R.M., Hamilton N.G., Amakawa K., Nielsen P.K., Trunschke A., (2000). Surface roughness effects in the catalytic behavior of vanadia supported on SBA-15. *Journal of Catalysis*, 312, 170-178.

Metalurgía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Interpretación del flujo plástico suscitado en procesos de conformado mecánico por compresión

Salas Reyes Antonio Enrique[1*], García Robledo Jaime Francisco[1], Rodríguez Ortiz Gabriel[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Circuito de la Investigación Científica S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México.
[2]Universidad Politécnica de Juventino Rosas, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Hidalgo 102, Comunidad de Valencia, Santa Cruz de Juventino Rosas, Guanajuato, C.P. 38253, México.

*Autor para correspondencia: enriquesalas@comunidad.unam.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
19/julio/2018

Palabras clave:
Procesos de conformado, deformación plástica

Keywords:
Metal forming processes, plastic deformation

RESUMEN

Generalmente, en los procesos de manufactura se aplican grandes fuerzas de compresión para darles forma a los materiales metálicos. Y dado que éstos son opacos, no es posible observar con facilidad los patrones de flujo tras la deformación plástica. Por lo tanto, con la finalidad de observar dichos patrones es que este trabajo se elaboraron modelos físicos para describir e interpretar el flujo plástico derivado de procesos de conformado mecánico por compresión, al emplear un material sintético blando, moldeable y de colores diversos. Así, con el material sintético fue posible observar las "bandas de deformación" y el gradiente de deformación al interior del material, mostrándose que los mayores esfuerzos se concentran hacia el centro de la pieza de trabajo y, donde los posibles defectos se originan por gradientes de energía mecánica y fricción. Finalmente, se hace evidente aplicar tratamientos térmicos para liberar tensiones internas y disminuir la acritud del material.

ABSTRACT

Generally, in manufacturing processes large compression forces are applied to give metallic materials their form. Furthermore, as metals are opaque, it is not possible to observe flow patterns after plastic deformation with facility. Hence, with the purpose to observe those flow patterns, in this work physical models were developed to describe and interpret the plastic flow derived from mechanical compression processes, using a soft synthetic material, which is moldable and with diverse colors. Thus, with the synthetic material it was possible to observe the "shear bands" and the deformation gradient inside the material, showing that the major stresses concentrate towards working piece and, where the possible defects originate by gradients of mechanical energy and friction. Finally, it is evident to apply heat treatments to release internal tensions and decrease the hardness of the material.

Introducción

Ya que el conformado mecánico de materiales metálicos es relativamente económico y tecnológicamente muy importante, el proceso de deformación plástica ha sido objeto de un extensivo estudio, tanto experimental como teórico, a lo largo de los años (Bergström, 2010). En este sentido, dos factores son considerados importantes al estudiar el conformado mecánico, por un lado se encuentra el factor del material (por ejemplo, microestructura, tamaño de grano, ductilidad, etc.) y, por otro, el factor de procesamiento (por ejemplo, la forma del material, geometría del herramental, fricción, etc.).

En general, en los procesos de conformado se aplica un esfuerzo, ya sea de compresión, de tracción o de corte, para deformar plásticamente el metal. La extrusión y la forja se incluyen en los procesos de conformado por deformación volumétrica que aplican cargas compresivas, caracterizados por presentar deformaciones significativas y cambios de forma, donde la relación entre el área superficial y el volumen de trabajo es relativamente pequeña. La forma de trabajo inicial para estos procesos incluye tochos cilíndricos y barras rectangulares (García, 2005). Los tipos de extrusión dependen básicamente de la geometría y del material a procesar. En la extrusión directa, se deposita en un recipiente un lingote en bruto llamado tocho, que será comprimido por un pistón y obligado a fluir dentro de un dado adoptando la geometría que tenga éste. En la forja abierta, la pieza de trabajo se comprime unidireccionalmente entre dos dados o matrices, ya sean planos o con forma, permitiendo que el material fluya sin restricciones en una dirección lateral con respecto a la superficie de los dados (Contreras, 2013).

Para optimizar dichos procesos es de suma importancia conocer la capacidad de flujo plástico de los materiales y, sobre todo, interpretar la componente de propiedades resultantes dependientes de la intensidad y de las condiciones de la deformación plástica durante el conformado mecánico (Knoerr et al., 1992).

Por otra parte, debido a la complejidad y riesgos que supone la experimentación en un proceso industrial, muchos de los procesos de conformado mecánico pueden ser simulados usando técnicas experimentales que emplean materiales de similar comportamiento y equipo relativamente sencillo, que cercanamente reemplacen el proceso real (Sofuoglu, 1990). Materiales tales como la plastilina, cera y polímeros son empleados para la simulación física, debido a que la producción de especímenes de prueba es fácil y de bajo costo; la fuerza requerida para la deformación es relativamente pequeña, la observación de los patrones de flujo tras la deformación es apropiada y, sobre todo, los procedimientos experimentales son simples (Sofuoglu y Rasty, 2000). Además, los herramentales son construidos de materiales económicos.

Debido a ello, en más de 60 años, la plastilina ha sido empleada ampliamente como un material de modelado conveniente para simular la deformación plástica observada en los procesos de forja, laminación y extrusión (Kawai et al., 1975; Green, 1951).

Por otro lado, las actividades lúdicas representan ser herramientas imprescindibles en la docencia como medios de enseñanza. De esta manera, y como parte de una actividad de laboratorio de la materia de conformado mecánico, para desarrollar este trabajo se ha empleado plastilina para modelar el tocho metálico (producto semi-terminado de sección transversal cuadrada o redonda obtenido por colada continua) y dispositivos comerciales para simular los procesos de extrusión y forja. Consecuentemente, estudiantes de licenciatura con especialidad en metalurgia pueden observar, analizar y comprender el flujo plástico derivado de los procesos antes mencionados, así como identificar defectos típicos correlacionados con aquellos originados en los procesos reales, siendo el objetivo primordial de este trabajo.

Desarrollo

Para simular al tocho metálico en el proceso de extrusión se utilizó plastilina y se emplearon jeringas de volúmenes comerciales que actuaron como dado y pistón, evaluando así la capacidad de flujo plástico de la plastilina al emplear una condición sin lubricación y una lubricada.

Para ello, se elaboraron 20 bolitas de plastilina de 1 cm de diámetro; 12 bolitas de plastilina color 1 (rojo) y 6 bolitas de plastilina de color 2 (azul), con la finalidad de obtener 6 tochos. De estos 6 tochos, 3 de ellos se usaron para realizar la deformación en la condición sin lubricación (condición 1) y los 3 restantes para la condición lubricada (condición 2), usando aceite comercial para dirección hidráulica, como lubricante, impregnado sobre la pared interna del cilindro de la jeringa. La construcción de los tochos a extruir consistió en colocar las bolitas de plastilina en el orden color 1, color 2 y color 1, de tal manera que al manipularlas adecuadamente se asegure el ajuste con el diámetro interior del cilindro de la jeringa, tal y como se muestra en la figura 1. Como herramental se emplearon 3 jeringas de volúmenes comerciales con capacidad de 20, 10 y 5 ml, respectivamente. Finalmente, la fuerza empleada en la carga de presión se limitó a la generada por el brazo de una persona.

De manera general, el experimento se realizó colocando el tocho de plastilina en el interior del cilindro de la jeringa (abertura grande) y empujando manualmente el pistón (émbolo), de modo que la plastilina fluyera por la cavidad de abertura chica, que en este caso representa ser la salida del dado. El material extruido se colocó en una superficie lisa y resistente (por ejemplo, vidrio) para su observación. En seguida, se seccionó el producto extruido longitudinalmente (sentido de la deformación) con la finalidad de observar los patrones de flujo, midiéndose de esta manera la distancia entre meniscos.

En el caso del experimento usando aceite como lubricante, el impregnado se realizó sobre la pared interna del cilindro de cada jeringa. Especial cuidado se dedicó al tiempo de colocar el tocho dentro del cilindro de la jeringa para evitar atrapar aire, asegurándose de esta manera la mínima perturbación en el experimento.

En la Tabla 1 se muestran las dimensiones de las jeringas usadas para representar al dado y, en la Tabla 2 se resume la matriz de experimentos realizados por los alumnos en su práctica de laboratorio.

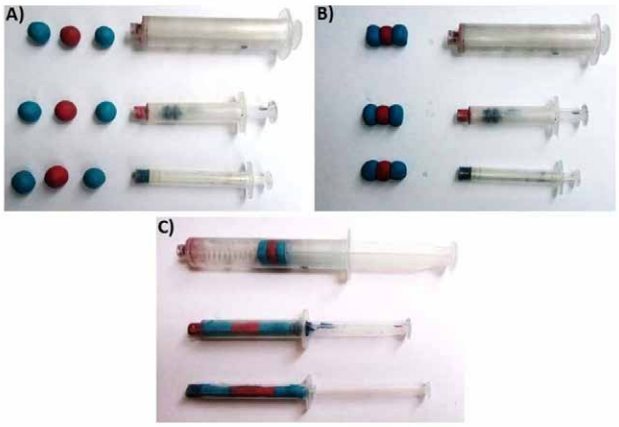


Figura 1. A. Representación del material (plastilina) y equipo de extrusión (jeringas). **B.** Tochos de plastilina. **C.** Sistemas de extrusión.

Tabla 1. Dimensiones de las jeringas comerciales.

Diámetro (cm)	Jeringa 1 (20 ml)	Jeringa 2 (10 ml)	Jeringa 3 (5 ml)
Abertura grande	1.86	1.36	0.81
Abertura chica	0.84	0.7	0.57

Tabla 2. Matriz de experimentos para el proceso de extrusión directa con plastilina.

Herramental	Diámetro interno jeringa, (cm)	Longitud inicial del tocho (cm)	
		Condición 1 (sin lubricar)	Condición 2 (lubricando)
Jeringa 1 (20 mil)	1.86	0.8	0.8
Jeringa 2 (10 mil)	1.36	1.36	1.36
Jeringa 3 (5 ml)	0.81	4.3	4.3

Para el caso de la forja abierta, primero se formaron 4 cilindros de plastilina de color 1 con dimensiones de 2 cm de espesor por 5 cm de diámetro y, además, se formaron 3 cilindros adicionales de 0.5 cm de espesor por 5 cm de diámetro de plastilina de color 2. Enseguida, se encimaron uno a uno, intercambiando el orden del color, es decir, color 1, color 2, color 1, etc., hasta lograr construir un cilindro uniforme de colores alternados de plastilina. Este procedimiento se repitió para obtener 3 probetas cilíndricas, como se muestra en la figura 2. Posteriormente, dichas probetas se colocaron en una máquina universal de ensayos con capacidad máxima de carga de 20 Ton, y se ensayaron a compresión hasta alcanzar 30, 50 y 70% de reducción en su altura (ver figuras 3 a 5), respectivamente. Finalmente, las probetas de plastilina en la condición de deformación se seccionaron en su sentido longitudinal con la finalidad de observar y comparar la forma que adoptó cada capa de plastilina (cada cilindro) por efecto del flujo plástico tras la compresión.

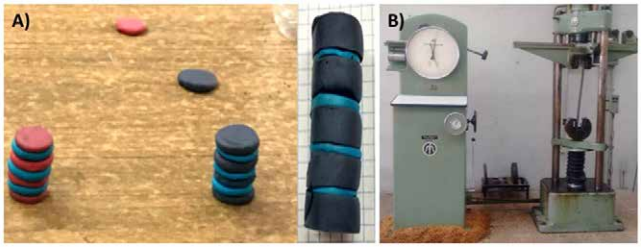


Figura 2. A. Construcción de probetas para simular el tocho de forja (condición previa a la deformación). **B.** Máquina de ensayos universales.

Cabe resaltar que para conservar la manejabilidad y estabilidad de las formas de plastilina, tanto las bolitas como los cilindros, e inclusive las probetas ya ensayadas, constantemente éstas se estuvieron colocando sobre hielo. De esta manera, fue posible conservar la reproducibilidad de los experimentos.

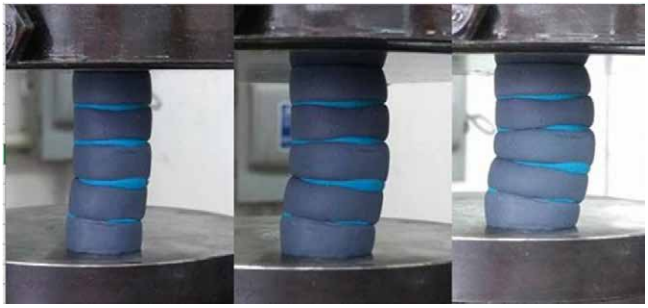


Figura 3. Secuencia de forja abierta en una condición de deformación al 30 %.

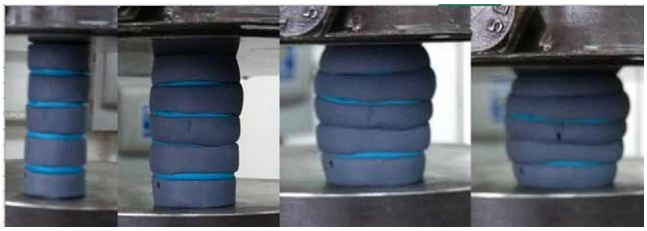


Figura 4. Secuencia de forja abierta en una condición de deformación al 50%.

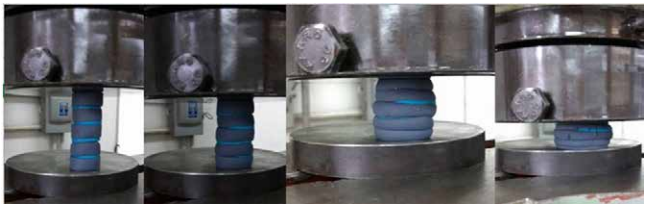


Figura 5. Secuencia de forja abierta en una condición de deformación al 70%.

Resultados y discusión

Proceso de extrusión

El flujo plástico se ve reflejado en el porcentaje de alargamiento de las probetas al pasar por cada dado. En la figura 6 se muestran los detalles de los productos extruidos, tanto en la condición de deformación sin lubricante como con lubricante. A medida que aumenta el diámetro interno de la jeringa (abertura grande del cilindro) se puede observar que la longitud final del producto extruido es mayor. Adicionalmente, se puede observar que existe una simetría axial en el sentido longitudinal de la deformación, percibiéndose claramente la forma geométrica de los meniscos debido al color azul de la plastilina. Una de las consideraciones contempladas para la utilización de esta metodología, es que la plastilina conserva un comportamiento ideal, por lo que la longitud medida en el color central del perfil obtenido (color azul) es proporcional a la fuerza aplicada. También se pudo observar que al incrementarse la abertura grande de la jeringa (diámetro del cilindro) se requiere un mayor esfuerzo para hacer fluir al material y lograr su reducción de área transversal. Por lo tanto, el hecho de aplicar lubricante sobre la pared interna del cilindro tiene un efecto positivo en el grado de flujo plástico, siendo éste más fácil; aspecto que es muy visible al comparar ambas condiciones de deformación.

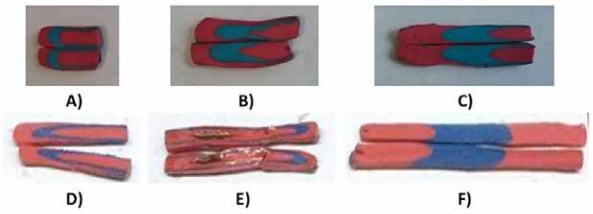


Figura 6. Productos extruidos en jeringas de 20, 10 y 3 ml, respectivamente, para la condición: **(A-C)** Sin lubricante y **(D-F)** Con lubricante.

Así, en la Tabla 3 se presentan los valores obtenidos, tanto de porcentaje de reducción de área (RA) como de alargamiento de los productos extruidos, para ambas condiciones de deformación.

Tabla 3. Valores dimensionales de los tochos después de la deformación plástica en ambas condiciones.

Herramental	Condición 1 (sin lubricar)		Condición 2 (lubricando)	
	%RA	%*l*	%RA	%*l*
Jeringa 1 (20 ml)	64	48	64	50
Jeringa 2 (10 ml)	50	9	50	11
Jeringa 3 (5 ml)	21	13	21	15

Ya que la apertura chica (dado) se mantiene constante en las condiciones de experimentación, es de esperarse que la reducción de área transversal se mantenga también constante en ambas condiciones de deformación. Sin embargo, en el caso del alargamiento final se aprecia un aumento de dos unidades en la condición 2 respecto de la condición 1. Por lo cual aparentemente se observa un efecto benéfico en el uso de lubricante, facilitándose el flujo plástico.

En la figura 7 se pueden apreciar dos tipos de defectos que se han generado bajo la presente metodología experimental para simular el proceso de extrusión. El primero de ellos (inciso A) corresponde a una

inhomogeneidad del flujo plástico en el material debido a la variación de la presión (carga) en el pistón de extrusión. El segundo de ellos (inciso B) representa una discontinuidad en la masa del material extruido, semejando rechupes internos, los cuales son llamados "Chevrones". Finalmente, el tercero de ellos (inciso C) corresponde al agrietado superficial que se asocia al a un aumento de la velocidad de extrusión, lo cual conduce a la generación de altos gradientes de deformación, asociado con el desprendimiento de calor. Finalmente, en el inciso D se puede observar el ejemplar de un producto real presentando dicho defecto.

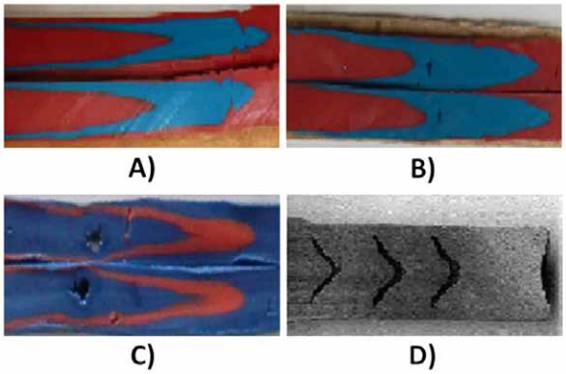


Figura 7. Tipos de defectos generados en los modelos físicos durante el proceso de extrusión: **(A)** Inhomogeneidad plástica, **(B)** Chevrones, **(C)** Agrietado interno y superficial y **(D)** Defecto Chevron real.

Es importante mencionar que la realización de este experimento utilizando plastilina como material para simular el proceso de extrusión ayuda a conceptualizar el uso y control de variables, siendo primordial mantener la velocidad de deformación uniforme. Sin embargo, esto se vuelve más complejo cuando se extruyen perfiles de secciones irregulares. Adicionalmente, la configuración de las boquillas de los dados deben de compensar los cambios volumétricos que se producen en el material, de modo que al final se obtenga el producto con las dimensiones requeridas; donde principalmente los factores que provocan cambios en el tamaño y en la forma del material son el estado de tensiones y el control de la disipación (enfriamiento) de calor por efecto del trabajo mecánico (fricción).

Proceso de forja abierta

De acuerdo con la Tabla 4, se puede observar una gran similitud entre el porcentaje de reducción de altura experimental y la calculada teóricamente, por lo que el hecho utilizar modelos de plastilina da una buena aproximación del comportamiento que tiene el material al ser trabajado por forja.

Tabla 4. Porcentajes de reducción de altura con las correspondientes lecturas de altura inicial y final.

%R (h teórica)	h_0 (cm)	$h_{f\,teórica}$ (cm)	$h_{f\,real}$ (cm)	%R (h real)
30	6	4.2	4.57	23.75
50	6	2.77	3.05	44.95
70	6	1.71	1.98	65.26

Por lo tanto, a medida que aumenta el porcentaje de reducción de altura, se genera el abarrilamiento del material, donde en el centro de la pieza se concentra el mayor esfuerzo de compresión. Esto se puede apreciar en las líneas de flujo presentadas en la figura 8. A medida que aumenta el grado de compresión se presenta una componente de fragilización por efecto del endurecimiento del material, en términos de la densidad de dislocaciones.

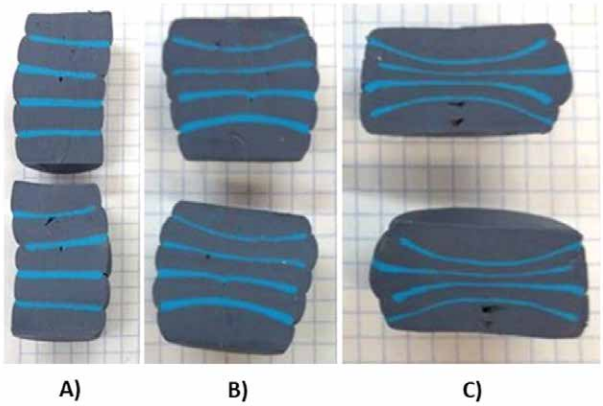


Figura 8. Modelos físicos en plastilina deformados por forja mostrando un corte longitudinal al centro de la pieza: **(A)** Deformación al 30%, **(B)** Deformación al 50% y **(C)** Deformación al 70%.

En general, muchos metales y aleaciones se pueden forjar; si bien, la facilidad de la operación varía de unos materiales a otros y en función del espesor (altura inicial). Así, la relativa forjabilidad del material la determinan los elementos químicos existentes en la aleación, es decir, cuántos más elementos de aleación hay presentes, más difícil es la forja y más rápidamente se desgastan los herramentales.

Así, al observar las regiones azules en cada pieza de trabajo, representadas a modo de "bandas de deformación", éstas permiten observar el gradiente de deformación al interior del material. La formación de bandas de deformación durante el trabajado en frío de metales ocurre por la concentración de flujo plástico, donde éstas representan ser una de las características

microestructurales más observadas durante la deformación plástica en materiales dúctiles (Jia et al., 2012). De esta manera, se hace evidente que los mayores esfuerzos se orientan hacia el centro de pieza y, donde los posibles defectos, sobre todo en el centro, son debidos a la concentración de energía mecánica y de la misma fricción. De esto que sea necesario aplicar tratamientos térmicos para liberar las tensiones internas y disminuir el grado de acritud de los materiales.

Conclusiones

El uso de modelos físicos empleando plastilina para sustituir materiales metálicos (y de materiales similares) son de gran importancia, sobre todo con propósitos académicos, para poder simular procesos de deformación plástica, ya que por un lado, es posible estudiar los conceptos básicos que gobiernan cada uno de los procesos de conformado mecánico, así como estudiar situaciones complejas, que puede resultar en la propuesta de mejoras a nivel industrial, controlando el flujo plástico. Por lo tanto, se puede enfatizar que la simulación de los procesos de extrusión y de forja, empleando plastilina, son útiles para representar las condiciones de deformación plástica en el conformado de piezas, así como detectar defectos extrapolables a aquellos obtenidos en materiales reales.

Finalmente, la actividad en el laboratorio complementa los conocimientos teóricos y no requiere de contar con maquinaria compleja o de alta tecnología para que los estudiantes logren comprender la deformación plástica en materiales metálicos e integren varios canales de aprendizaje, tales como el visual y el kinestésico.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de los alumnos de la carrera de Ingeniería Metalúrgica, FQ–UNAM, Damián Avilés de la Cruz, Diana Esquivel Hernández, Daniel Ricardo González Morales, Ángel Mauricio Peña Villanueva, Jesús Noyola Jiménez, Linda Karina González Olivares y Jorge Alejandro López Morales, por el apoyo brindado para la realización de los experimentos.

Referencias

Bergström Y. (2015). The plastic deformation process of metals – 50 years development of a dislocation based theory. P.p. 1-42. Recuperado el 3 de mayo de 2017, de: https://www.researchgate.net/publication/275583972_The_plastic_deformation_process_of_metals_-_50_years_development_of_a_dislocation_based_theory_A_journey_from_homogeneous_to_inhomogeneous_plastic_deformation

Contreras A.E. (2013). Optimización del proceso de forja abierta para evitar defectos internos. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

Green A.P. (1951). The use of Plasticine models to simulate the plastic flow of metals. *Philosophical Magazine*, 42: 365–73.

Kawai M., Kamishohara K. (1975). The use of Plasticine models to simulate the stress in metals under plastic deformation. International Forging *Conference*, Paris, France, 1975.

Knoerr M., Lange K., Altan T. (1992). An integrated approach to process simulation and die stress analysis in forging. *Proceedings of American Manufacturers Research Conference*, 20: 53-60.

Sofuoglu H. (1990). Physical modeling of extrusión process. MSc Thesis, Texas Tech University, USA.

Sofuoglu H., Rasty J. (2000). Flow behavior of plasticine used in physical modeling of metal forming processes. *Tribology International*, 33: 523-529.

Wang X., Zhang D., Gu C., Shen Z., Liu H. (2014). Research on the Micro Sheet Stamping Process Using Plasticine as Soft Punch. *Materials*, 7: 4118-4131.

Jia N., Eisenlohr P., Roters F., Raabe D., Zhao X. (2012). Orientation dependence of shear banding in face-centerd-cubic single crystals. *Acta Materialia*, 60: 3415-3434.

Mineralogía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Estudio y caracterización de pedernal del Municipio de Tepalcingo Morelos, México

Naranjo Castañeda Felix Antonio[1,3*], Chávez Martínez Margarita[1], Holguín Quiñones Saúl[1], Martínez Jiménez Anatolio[2], Palacios Grijalva Laura Nadxieli[3], Salcedo Luna María Cecilia[4]

[1] UAM-Azcapotzalco, Área. Química, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México.
[2] UAM-Azcapotzalco, Área. Física Atómica Molecular Aplicada, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, CDMX, C.P. 02200, México.
[3] ITTLA, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Instituto Tecnológico S/N, La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, C.P. 054070, México.
[4]UNAM, Facultad de Química, USAII, Lab. Rayos-X de polvos, CU, Coyoacán, CDMX, C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: flexingambient@hotmail.com

Recibido:
30/mayo/2018

Aceptado:
3/septiembre/2018

Palabras clave:
Pedernal,
Tepalcingo,
α-SiO_2

Keywords:
Pedernal,
Tepalcingo,
α-SiO_2

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se realizó un estudio y caracterización de pedernal proveniente del cerrito la Bolita, localizado en el Municipio de Tepalcingo Estado de Morelos, México. Por Difracción de Rayos–X de polvos (DRX), se determinó la fase mineralógica alfa cuarzo. Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se obtuvo los siguientes elementos: Carbono, Oxígeno y Silicio como elementos principales, registrándose los siguientes porcentajes en peso: 11.42, 56.59 y 31.48, respectivamente. Los compuestos químicos encontrados fueron $CaCO_3$, Al_2O_3 y SiO_2. La morfología de los cristales fue determinada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), con forma pseudopoligonal y tamaño de cristalito de 100 µm. Por último, la Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) muestra la forma superficial plana y tridimensional de la zona accidentada en el barrido. Se encontró una superficie cuasi plana granular con granos en su superficie. A partir de estos estudios se logró caracterizarlo como mineral de cuarzo color blanco α-SiO_2.

ABSTRACT

In the present research work, a study and characterization of pedernal was carried out from the little hill the la Bolita located in the Municipality of Tepalcingo, Morelos, Mexico. By last X-ray powder diffraction (XRD) the α-cuarzo mineralogical phase was determined. By Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), The following elements were obtained, such as: Carbon, Oxygen and Silicon and the following percentages by weight 11.42, 56.59 y 31.48 respectively. The chemical compounds found were $CaCO_3$, Al_2O_3 y SiO_2. The morphology of the crystals was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM), with pseudopolygonal shape and crystallite size of 100 µm. This material was also characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) shows the flat and three-dimensional surface shape of the rugged area in the sweep. A granular quasi-flat surface with grains was found on its surface. From these studies it was possible to characterize it as white quartz mineral α-SiO_2.

Introducción

En el Estado de Morelos, la selva baja es el tipo de vegetación dominante y actualmente sólo se conserva en una fracción ubicada en la sierra de Huautla, al sureste del estado, con una composición y fisonomía muy variadas. En el año 2009 fue decretada Reserva de la Biosfera Sierra de Huautla con una superficie de 59 031 ha (SEMARNAP, 2000).

Tepalcingo municipio del Estado de Morelos, México., tiene una superficie de 349.7 km^2, limita al norte con la Ciudad de México y el Estado de México, al este y sureste con Guerrero, Oeste y suroeste con Puebla. El mapa de la figura 1 fue tomado del Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal (INAFED, 2012). Tiene zonas accidentadas que abarcan el 50% del territorio, además de tener áreas montañosas. En la colonia Buenos Aires, hay un cerrito llamado la Bolita. En diciembre de 2017, nuestro grupo de investigación realizó un muestreo a cielo abierto de rocas localizado en el paralelo 18° 36´de latitud norte y 98° 51´ de longitud oeste al meridiano de Greenwich. Tiene un clima cálido-subhúmedo, registra una temperatura media de 36°C, con lluvias en los meses de junio a octubre a una altura de 943 msnm.

Figura 1. Tepalcingo Morelos México.

La zona de estudio es una región rural, hay crecimiento y formación de pastizales, pertenece a la selva baja caducifolia, se realiza la extracción forestal principalmente de leña, resinas y cortezas que en gran medida son para autoconsumo. Sus cultivos principales son maíz, frijol y cebolla con base a estudios de la comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas de la Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (CONANP-SEMARNAT, 2004). En el cerrito La Bolita se encuentran rocas de diversas formas y tamaños. Una roca en particular los habitantes del sitio la conocen como piedra del pedernal, Las piedras se formaron por cambios en espacio y tiempo por la acumulación de fragmentos inorgánicos y agregados minerales, que fueron transportadas por la acción del agua y el viento. En general, la zona presenta una topografía accidentada, con pendientes pronunciadas y escarpadas; fisiográficamente Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGÍ, 2010).

Una roca es un agregado natural de uno o más minerales. Es un material formado como consecuencia de un proceso geológico como volcanes, sedimentación, transformaciones de otras rocas, etc. Un mineral es un sólido homogéneo por naturaleza, de composición química definida y composición atómica ordenada. Una roca es una masa cohesiva y sólida de un mineral puro o un agregado de dos o más minerales (Klein, Cornelius y Hurbut, 1991).

El pedernal de Tepalcingo. Proviene de la raíz náhuatl: tekpa-tl: "pedernal", tzintli: "salva honor", tzinco: "parte trasera de un individuo", por lo que finalmente quiere decir: tekpatzinko: "abajo o de tras de los pedernales"(INAFED, 2012).

El pedernal está formado por micro cristales equidimensionales de cuarzo de forma sin facetas es decir granos minerales que no muestran ningún desarrollo de forma cristalina, y de *calcedonia* consistente en una variedad criptocristalina del cuarzo, pertenece al grupo de los óxidos, con fórmula SiO_2 (Johnson, 1976).

Los silicatos es un grupo mineral muy importante, porque incluye gran parte de los minerales formadores de rocas. El criterio de clasificación de los minerales es la disposición espacial de los tetraedros de su estructura cristalina. El cuarzo es el mineral más abundante en la naturaleza. Tanto el color como el brillo varían según la variedad. En cuanto al color puede ser: incoloro, rosa, violeta, amarillo, pardo-negruzco. El brillo más característico es vítreo, pero puede presentar otros como adamantino, mate, etc. Es un mineral muy duro, en cuanto a la morfología, puede aparecer de forma masiva o bien como ejemplares bien cristalizados, de hábitos variados, destacando los prismas hexagonales combinados con bipirámides y/o romboedros (Sánchez, 2016).

El cuarzo se formó a presión y temperaturas muy elevadas. Este material presenta las siguientes propiedades: dureza siete, peso específico 2065 Kg/m^3, incoloro o colorado. Brillo: vitrio, graso y oleoso. Es transparente, vertical ministrita, opaco o amarillento, tres ejes de simetría polar con vibración u orientación. Es ópticamente activo ya que ha de girar por el plano de polarización y forma fosforilación de cristales (Sagrado, 1974).

El cuarzo blanco o cristal de roca es una variedad de cuarzo transparente, blanca o incolora. Está compuesto por dióxido de silicio, el mineral más abundante de la corteza terrestre después de los feldespatos. Su nombre proviene de la palabra alemana "*quartz*" y del griego "*krystallos*". El cuarzo presenta piezoelectricidad convirtiendo la tensión mecánica en electricidad, y la electricidad en vibraciones mecánicas. Presenta estado cristalino en forma de cristales prismáticos visibles, y en forma criptocristalina formando cristales microscópicos (Vives de la Cortada, 2018).

Las actividades de ganadería y recolección de cultivos generan contaminación ambiental, una de las causas es porque en cierta temporada seca del año los miembros de la población practican la quema de los pastizales ocasionando diversos daños a la biodiversidad y al medio ambiente principalmente a la reserva de la Biosfera de Huautla Morelos.

Una posible solución al problema es utilizar las rocas de cuarzo blanco o rocas tipo pedernal como retenedores de humedad que son soporte base para el diseño de jardinería o traspatios campesinos útiles para la reserva y cuidado de estos espacios.

Para conocer la mineralogía, textura y granulometría, es necesario analizar la muestra. El objetivo de este trabajo de investigación es realizar el estudio y la caracterización de roca o piedra tipo pedernal. Para ello se emplearon diversas técnicas, tales como: el estudio de Difracción de Rayos-X de polvos (DRX), para determinar el contenido de fases mineralógicas, con la base de datos del international Centre for Diffraction Data-Powder Diffraction File 2018 (ICDD-PDF, 2018) e identificarlas en la muestra. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para determinar las características morfológicas de la muestra. Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) para determinar los elementos químicos y, por último, Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) para observar la morfología superficial de la muestra a una escala nanométrica Con todos estos estudios se logró caracterizar y determinar el cuarzo blanco.

Metodología

En la expedición hacia Tepalcingo se realizó un muestreo de rocas y minerales de este lugar, a cielo abierto a 100 m^2. Se encontraron y recolectaron muestras de cuarzo, pedernal y diversas variedades de rocas. Estas rocas son una representación abiótica característica del lugar. En la figura 2 se observa a la roca de color beige en los extremos superficiales y algunos bordes de color blanco y en el centro color café. Tacto grasiento brilloso. Sus dimensiones (4.3x5.0x3.9) cm. La figura 3 muestra los minerales extraídos de la roca.

Figura 2. Roca de muestreo.

Figura 3. Minerales representativos de la roca.

Los minerales que se muestran en la figura 2, provienen sólo de una roca, la cual fue limpiada con una fresadora marca DREMEL modelo MM30, se trituro con martillo y un soporte metálico y cubierto para evitar pedida de la muestra. Se molió en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIA WARE, durante un 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 (300, 150, 48 y 38) µm respectivamente, Posteriormente, las muestras separadas fueron pesadas en una balanza analítica marca OHAUS PIONEER con 0.0001 gramos de precisión y capacidad máxima de 200 gr. Se realizó una granulometría utilizando un microscopio óptico marca Carl Zeiss, modelo K7M1142 para evaluar la proporción granular de los diferentes tamaños de partículas, La muestra elegida para los análisis espectrales que caracterizaran a la piedra fue de la malla número 325.

Los estudios de Difracción de Rayos-X de polvos, se utilizó un difractómetro BRUKER, D8 Advance Da Vinci. La radiación fue CuKα_1 con λ = 1.54060 Å, con detector Lynx Eye.

Para los estudios de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se realizaron con un equipo marca SUPRA 55 PV, Carl Zeiss. La resolución fue de 1000 a 3000X aumentos. El estudio

de Microscopia de Fuerza Atómica se realizó con un equipo Digital Instruments BRUKER, con una resolución menor a un nm.

Resultados y discusión

Granulometría

El peso total de la muestra de molida fue de 82.8804 gr. Cada fracción separada en los tamices fue pesada para obtener el porcentaje en peso retenido (%PR). La tabla 1 muestra el No., de malla, el tamaño de partícula, el peso en gramos y él %PR en los tamices.

Tabla 1. Porcentaje en peso retenido en las mallas.

Número de malla	Tamaño de partícula (μm)	Peso (g)	% Peso retenido
50	300	55.0652	66.44
100	150	21.1507	25.52
325	48	6.5733	7.93
400	38	0.0912	0.11

La figura 4 muestra curva granulométrica, la cual permite visualizar la tendencia homogénea o heterogénea que tienen los tamaños de grano y diámetros de las partículas.

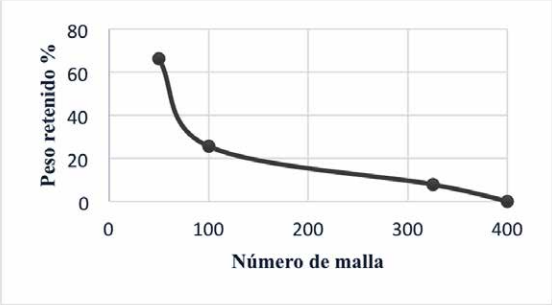


Figura 4. Granulometría de la roca.

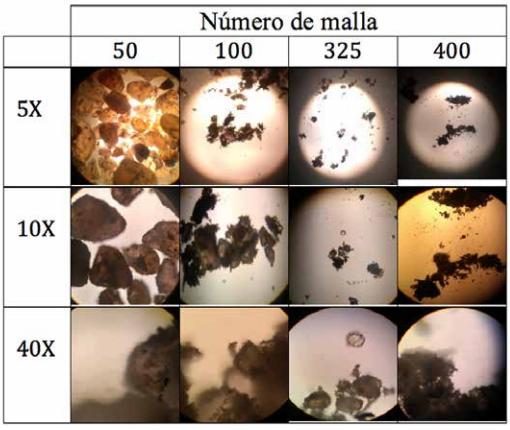


Figura 5. Aumento de la cristalinidad por las mallas.

Se aprecia el aumento de la cristalinidad en la figura 5, las muestras captadas por el microscopio óptico Carl Zeiss, por diferentes objetivos 5 a 40X de aumento. Los tamaños de partícula más pequeños muestran cristalitos. Por ello se elige el polvo de la muestra que haya pasado por la malla número 325. En la tabla 2 se muestra los resultados encontrados en la figura anterior.

Tabla 2. Resultados de la observación con el microscopio óptico en las mallas 50.

Colores observados	Mineral posible observado	Fórmula química
Blancos	Cuarzo, Caolín	SiO_2 $Al_2O_3{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$
Incoloros, transparentes	Feldespato	$K_2OAl_2O_3{\cdot}6SiO_2$ $Na_2OAl_2O_3{\cdot}6SiO_2$
Incoloros o colores claros	Micas	$Si_6Al_2O_{20}(OHF)Al_4K_2$
Rojos	Minerales con hierro Hematita, Limonita, Ilmenita Siderita, Magnetita Pirita	 Fe_2O_3 $FeO(OH)$ $FeTiO_3$ $FeCO_3$ Fe_3O_4 FeS_2

La importancia de la granulometría, es el grano selección o grano clasificación. En mineralogía la clasificación de tamaños de partícula puede diferenciarse muy bien al observarlos con un microscopio óptico. Aquí la gráfica de la figura 4 exhibe una curva grano decreciente, esto es, el porcentaje retenido o cantidad retenida de tamaño de partícula de 38 μm fue menor.

Difracción de Rayos X (DRX) de polvos

El difractograma mostrado en la figura 6.

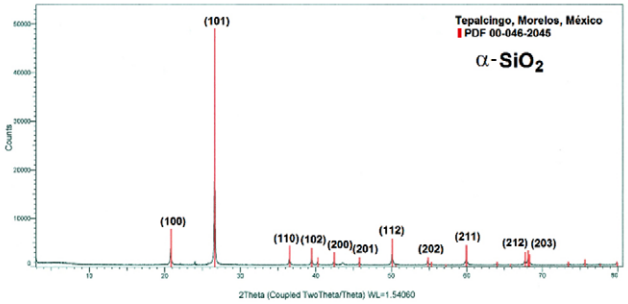


Figura 6. Difractograma de cuarzo blanco.

Presenta la fase mineralógica de cuarzo blanco que resulto estar presente en la roca. Los datos fueron cotejados con la base de datos del International Centre for Diffraction Data y los Power Difraction File (ICDD-PDF, 2013).

Este mineral se clasifica como silicato, por lo que las señales de difracción son a ángulos altos; lo que evidentemente se observa en el difragtograma obtenido (Crystal Structure Source, 1954).

Los valores de los ángulos de incidencia, distancias Inter planares, intensidades y *hkl* se presentan en la tabla 3. Las tres señales más intensas para cada mineral están en negritas.

Tabla 3. Datos de difracción por Rayos-X del mineral α-SiO_2 experimentales.

Cuarzo blanco			
2θ (°)	*d* (Å)	I	hkl
20.85	**4.25**	**16**	**100**
26.63	**3.34**	**100**	**101**
36.54	2.45	9	110
39.46	2.28	8	102
40.29	2.23	4	111
42.44	2.13	6	200
45.79	1.98	4	201
50.14	**1.81**	**13**	**112**
50.62	1.80	<1	003
54.87	1.67	4	202
55.32	1.66	2	103
57.23	1.60	<1	210
59.95	1.54	9	211
64.03	1.45	2	113
65.78	1.41	<1	300
67.74	1.38	6	212
68.14	1.37	7	203
68.31	1.37	5	301
73.46	1.28	2	104
75.65	1.25	3	302
77.67	1.22	1	220
79.88	1.20	2	213

La tabla 4 muestra los datos cristalográficos.

Tabla 4. Datos cristalográficos del **α-SiO_2.**

Cuarzo α-SiO_2 ICDD-PDF 00-046-1045
PM=60.08 $Si_{46.74}$ $O_{53.26}$
%Atómico= $O_{66.67}$ $Si_{33.33}$
hexagonal
P41212 (92)
a= 4.913Å, b: 4.913Å, c: 5.405Å α = β= 90°, γ = 1200°
Z: 4 Vol. 113.01Å^3
D_x 2.649 g/cm^3, Color: Blanco
Grupo espacial: p3221 (154) Crystal data Axial ratio c/a. 1.1 a/b:1 c/b1.1 5G simetría de operación

Por la forma estructural cristalina en proyeccion c y b, mostrado en la figura 7 se deduce que en el llamado cuarzo (pedernal) proveniente del Municipio de Tepalcingo Morelos, México, es α-SiO_2 es Hexagonal con geometria trigonal con los dos oxígenos que enlazan con el elemento principal silicio, obsérvese que forman anillos de tipo ditrigonal.

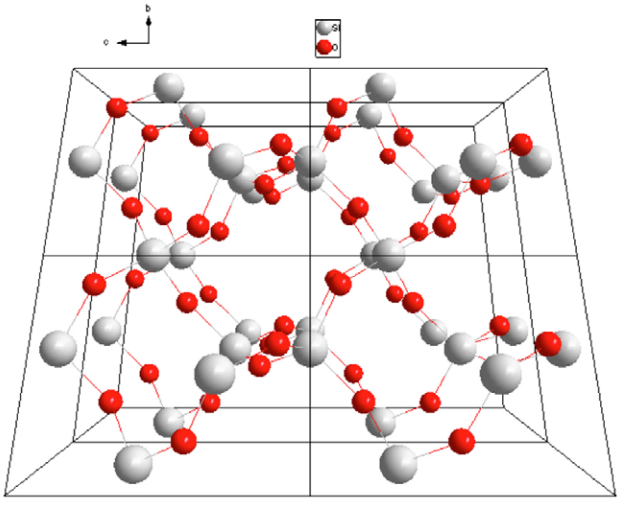


Figura 7. Estructura cristalina de cuarzo.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La figura 8 muestra las micrografías (MEB) de la roca analizada; en (a) se exhibe una placa con morfología plana multitud de granos aislado en su superficie, visto a 200X de aumentos. En los incisos (b) y (c) es el mismo campo capturado con un acercamiento de 1000X y 3000X de magnificencia respectivamente. La placa es lisa y los granos son de diferentes tamaños y con forma poliangular. Este estudio permitió determinar las características microestructurales como topografía, morfología y tamaño de partícula.

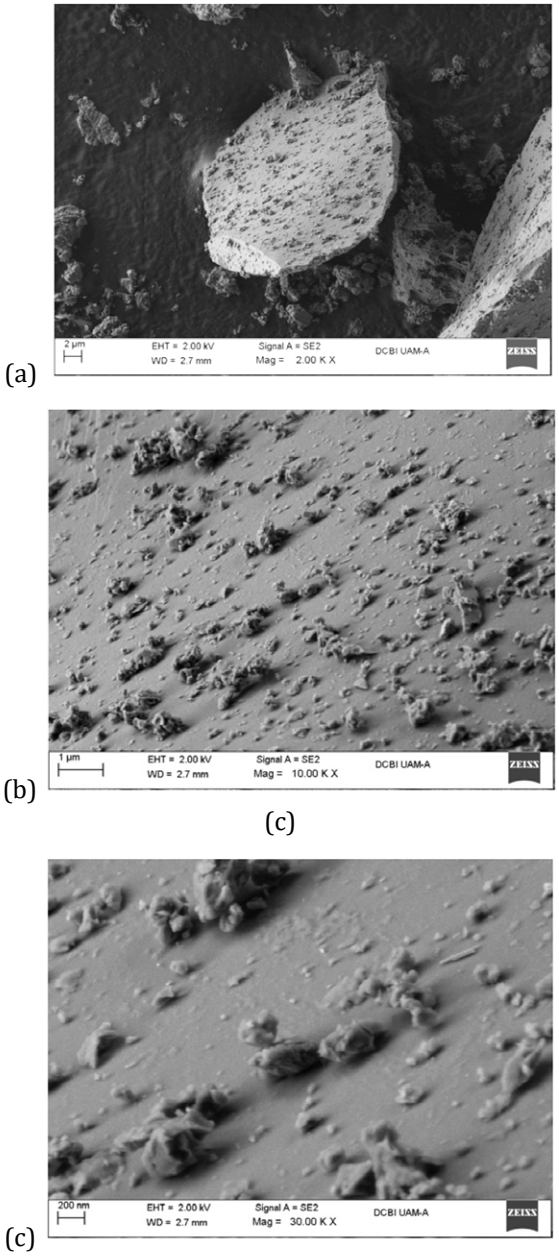


Figura 8. Micrografía de la roca en magnificencia de (a) 200, (b) 1000 y (c) 3000) X.

Las imágenes muestran las resoluciones de (a) en 2 µm, (b) en 5 µm y (c) en 200 nm 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 pueden 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)

Durante el procesamiento del espectro, se analizaron cuatro elementos con sus posibles enlaces identificados, tales como: C-$CaCO_3$, O-SiO_2, Al-Al_2O_3, Fe-Fe bajo el estándar, 1-Jun-1999 12:00 am. En la figura 9 se observa el espectro EDS, el campo electrónico y su micrografía. Las señales más intensas fueron para silicio, oxigeno; otras señales menos intensas mostraron la presencia de carbono, hierro y aluminio. Esto llevo a predecir la posible existencia de carbonatos, cuarzo, óxidos de aluminio y hierro (Kerna, 1993).

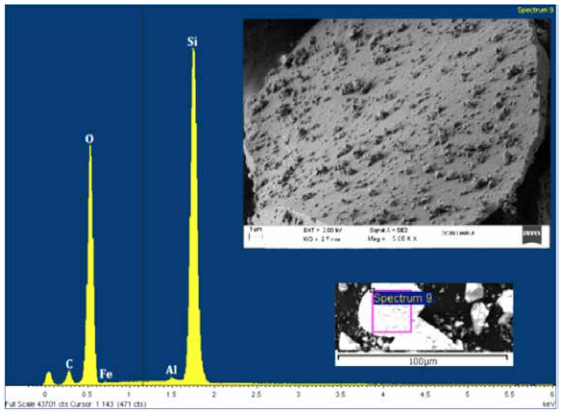


Figura 9. TEM y EDS elementos químicos determinados C, Ca, O, Si, Al y Fe.

La región especificada de incidencia electrónica en el Spectrum 9, La zona corresponde a la del recuadro de color magenta indica que el fragmento sobre el que se realizó el análisis de composición química elemental, sobre una superficie cuasi plana con granos poliangulares en su espacio con una resolución de 100µm. Los valores pueden mostrarse en combinación con oxígeno y silicio como elementos químicos puros.

Por consiguiente, los minerales pesados emiten más electrones retro dispersados que los ligeros, de modo que los detectores captan mucha más intensidad y, por tanto, transmiten a la pantalla una imagen brillante. Por otra

parte, la intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad del mismo que haya en la muestra, de modo que el espectro en energía de los rayos X emitidos (intensidad versus energía) contiene dos niveles de información: por una parte, al espectro continuo se le superpone el espectro característico, en el que la posición de cada señal indica la energía de una radiación X característica de un elemento; por otra parte, la intensidad de cada señal (o lo que es lo mismo, la altura de la mismo), es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra (Melgarejo et al., 2010).

La tabla 5 presenta el microanálisis con porcentajes de peso en masa y masa atómica de los elementos químicos, determinados específicamente en la región 9 mostrada en la figura 9.

Tabla 5. Microanálisis de los elementos encontrados.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	11.42	16.92
O	56.59	62.92
Al	0.19	0.12
Si	31.48	19.94
Fe	0.32	0.10
Total	100	100

Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Los resultados por AFM se muestran en la figura 10,

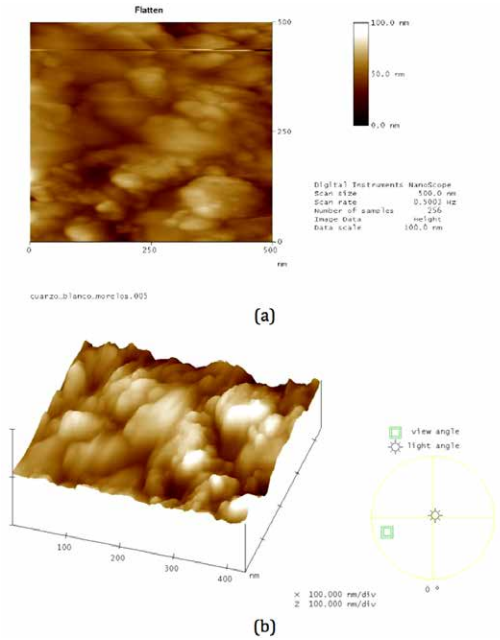


Figura 10. Espectro AFM. (a) Imagen superficial, (b) Imagen Tridimensional.

En el recuadro (a) la imagen cuyo código de colores está escalado a 100 nm en la vertical, permite observar las irregularidades exhibidas por la superficie de la muestra. Las líneas que difieren del resto de la imagen en la parte superior son un indicador de cambios notorios en la morfología en dicha zona, la cual es censada a través del monitoreo de la fuerza aplicada por la punta en el barrido. En general, la morfología superficial del material muestra de manera clara y nítida la formación de gránulos y encima de ellos gránulos más pequeños. En (b) la imagen tridimensional se observa más detalle de los gránulos en cuestión sobre la superficie con zonas accidentadas. Se aumentó el set point o deflexión para resolver adecuadamente la topografía de la superficie, logrando así mejorar la calidad de la imagen.

Conclusiones

El resultado del estudio de caracterización de las rocas minerales de pedernal provenientes del cerrito la Bolita, del Municipio de Tepalcingo estado de Morelos; mostró que se trata de la sílice, SiO_2 en forma de cuarzo alfa, α-SiO_2. es la fase mineralógica, procedente de la roca pedernal, de tipo sedimentaria, compuesto con tetraedros SiO_4 o calcedonia SiO_2, la cual a veces se encuentra como una mezcla de calcedonia y moganita $SiO_2 \cdot nH_2O$; pero los resultados obtenidos por medio Difracción de Rayos -X, fueron convincentes o decisivos porque sólo mostraron la fase mineralógica cristalina de α-SiO_2.

En tanto, por Espectroscopía de Energía Dispersiva, el análisis elemental obtenido mostró contenido en porciento atómico C=11.42, O=56.59, Si=31.48, Al=0.19 y Fe=0.32; quienes están presentes en forma de óxidos, tales como, $CaCO_3$, Al_2O_3, SiO_2, pero en cantidades mínimas, pues ninguna de las fases cristalinas de carbonato de calcio y alúmina fue encontrada (DRX).

Los resultados por AFM mostraron una forma más detallada de la superficie de las partículas de α-cuarzo. Se distinguen formas irregulares, pero repetitivas de tamaño homogéneo. En tanto la morfología obtenida por (MEB), se observaron granos pseudo poligonales y tamaño de 100µm.

Este trabajo es de base fundamental para la aplicación del diseño de jardinería. Porque el cuarzo blanco retiene la humedad del agua.

Los resultados obtenidos aquí, servirán para desarrollar un proyecto de investigación llamado "Generación de energía biofotovoltaica en un sistema modular de muro verde", que conformará un proyecto a nivel nacional para

la preservación de la Reserva de la Biosfera Sierra de Huautla en el Estado de Morelos, México.

Agradecimientos

A CONACYT México, beca otorgada. No. 706588 a FANC, en el programa de maestría en ciencias de la ingeniería.

A Fernando Almanza Hernández, por los estudios realizados de EDS y MET. En el Laboratorio de Microscopia electrónica de Transmisión de la UAM-Azcapotzalco, México.

Referencias

CONANP-SEMARNAT. (2005). Programa de conservación y manejo de la reserva de la biosfera sierra de Huautla, México.

Crystal Structure Source (1954). LPF. Optica data: Swanson, Fuyat Nate Bur Standard (U.S.) Circ. 539 3,24.

INAFED. (2012). Mapas municipales de México. Enciclopedia de los municipios y delegaciones de México. Obtenida de: www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia

Klein, Johannes. (1985). Diccionario Rioduero Geología y Mineralogía. España: Biblioteca de Autores. Traductor; José Sagrado. 2da Ed, España.

Klein, Cornelius y Hurlbut, Cornelius S. (1996). Manual de Mineralogía- basado en la obra de J. D. Dana. Vol. 1. 4ª. Ed. España: Reverte.

Mapas.net. (2018). Mapa del municipio de Morelos. Obtenido de: https://descargarmapas.net/mexico/morelos/mapa-estado-morelos-municipios

ICDD-PDF. (2013). International Centre for Diffraction Data and Power Difraction File

Johnson, Thomas C. (1976). Biogenic opal preservation in pelagic sediments of a small area in the Eastern tropical pacific. Geological Society of America Bulletin. Vol. 87 (9): 1273-1282. Obtenido de: https://doi.org/10.1130/0016-7606 (1976)87<1273: BOPIPS>2.0.CO; 2

Kern a., Eysel W. (1993). Mineralogische-Petrogrph, Inst. Heidelberg, ICDD Grant.in-Aid, Alemannia.

Melgarejo, Joan Carles; Proenza, Joaquin; Gali, Salvador y Llovet, Xavier. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, vol. 62, 1: 1- 23.

Sánchez Vizcaíno, Jesús. (2016). Guía general para el reconocimiento de rocas y minerales. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Caminos Canales y Puertos. Ciudad Real. Obtenido de: https://jsvsl.wikispaces.com/file/view/GEO+APLICADA.+RECONOCIMIENTO+DE+ROCAS+Y+MINERALES.pdf

SEMARNAP. (2000). Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Programa de trabajo SEMARNAP, México, D.F.

Vives de la Cortada (2018). Cuarzo blanco. Obtenido de: https://vivescortadaimport.com/diccionario-minerales/minerales/cuarzo-blanco/index.php

Nanoquímica

Estructura Metal-orgánica híbrida Fe@CuBTC estable en medio acuoso para una elevada remoción de diclofenaco y naproxeno de agua

García Martínez Diana Carolina*, Castañeda Ramírez Aldo Arturo , Maubert Franco Ana Marisela

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: ingcarolinagm@gmail.com.

Recibido:
30/mayo/2018

Aceptado:
8/agosto/2018

Palabras clave:
Fe@CuBTC,
diclofenaco,
naproxeno

Keywords:
Fe@CuBTC,
diclofenac,
naproxen

RESUMEN

En este trabajo se estudió un material híbrido compuesto de dos MOF´s con el objetivo de aprovechar las propiedades más importantes de cada uno y lograr una mejora en el secuestro de contaminantes de última generación, como los fármacos que forman parte de los denominados PPCP´s (productos farmacéuticos y de aseo personal, por sus siglas en inglés). En este trabajo se obtuvo un material híbrido a base de dos MOF´s (HKUST-1 y FeBTC), preparado mediante síntesis solvotermal el cual fue caracterizado y expuesta su naturaleza mediante difracción de rajos-X, espectroscopia infrarroja y Raman, y adsorción-desorción de nitrógeno. El material MOF híbrido fue denominado Fe@CuBTC, éste demostró una buena estabilidad en medio acuoso y presentó una remoción de diclofenaco y naproxeno (478 y 127 mg por gramo de material, respectivamente) mejor que la FeBTC pura y mejor que los resultados reportados en la literatura.

ABSTRACT

In this work a hybrid material composed of two MOF's was studied in order to take advantage of the most important properties of each MOF and achieve an improvement in the catch of contaminants of last concern, such as drugs that are part of the so-called PPCP' s (pharmaceutical and personal care products, by its acronyms in English.) In this work we obtained an hybrid material based on two MOFs (HKUST-1 and FeBTC) prepared by solvotermal synthesis which was characterized and exposed its nature through X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, and nitrogen desorption-adsorption The hybrid MOF material was named Fe@CuBTC, it showed good stability in aqueous medium and showed a removal of diclofenac and naproxen (478 and 127 mg of diclofenac and naproxen per gram of material, respectively) better than FeBTC pure and better than the results reported in the literature.

Introducción

En las aguas residuales se encuentra toda clase de contaminantes como: basura del sector residencial, desechos industriales, agrícolas, ganaderos, del transporte, etc. Siendo el sector industrial el que contamina en mayor escala con sus desechos químicos, entre los que destacan: el nitrógeno, fósforo, flúor, organismos patógenos (bacterias y virus), materia orgánica, detergentes, productos farmacéuticos y de aseo personal, etc. Éstos son algunos de los contaminantes que representan riesgos importantes a la preservación de la flora y fauna, así como en la salud pública (SEMARNAT).

Entre los contaminantes emergentes se encuentran los PPCP´s (productos farmacéuticos y de aseo personal, por sus siglas en inglés), donde están englobados los productos cosméticos, fármacos de cuidado a la salud y productos de aseo personal. La utilización continua de estos productos en el sector residencial y el agua de desecho de la industria, provocan que estos productos acaben en ríos, mares, aguas subterráneas, etc. (Peña y Castillo, 2015).

Aunque los PPCP´s han estado presentes en las aguas residuales durante décadas, se han comenzado a cuantificar y reconocer sus niveles en el medio ambiente como un peligro potencial para los ecosistemas y la salud pública. Esto ha llevado a la creación de un campo de investigación conocido como productos farmacéuticos en el medio ambiente (Rivera et al., 2013). Se ha demostrado que los métodos existentes de tratamiento de aguas residuales no logran eliminar por completo este tipo de contaminantes.

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales incluyen la adsorción, la coagulación, sedimentación, filtración, procesos químicos y tecnologías de membrana. Aunque estos procesos se utilizan comúnmente, no eliminan completamente los residuos; además, implican altos costos de operación y pueden generar contaminantes secundarios tóxicos (Dias y Petit, 2015).

Entre los métodos que se están estudiando ampliamente, está la captura de los contaminantes en materiales porosos como un método eficaz, amigable con el medio ambiente y económico. Existen materiales basados en nanopartículas, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanofibras, etc.; sin embargo, las MOF´s han mostrado ser excelentes materiales debido a sus características porosas, elevada superficie específica, interacción metálica, propiedades multifucionales, etc.

Las Estructuras Metal-Orgánicas (MOF´s por sus siglas en inglés), son según la IUPAC: "una red de coordinación con ligandos orgánicos que contienen vacíos potenciales" (Batten et al., 2013). Una definición más aterrizada sobre las MOF's, podría ser: materiales de estructura híbrida inorgánica-orgánica con alta porosidad y elevada superficie específica, formadas de dos componentes principales: un clúster metálico (ion metálico o un grupo de iones) y un ligando orgánico (molécula orgánica que está coordinada con el componente metálico). Los ligandos orgánicos actúan como "amortiguadores" o puentes para los centros metálicos considerados como unidades secundarias de construcción (SBU´s por sus siglas en inglés), que a su vez actúan como "articulaciones" en la arquitectura de la MOF resultante.

La MOF HKUST-1 también llamada MOF-199, Cu-BTC y Basolite C300 (comercial). Posee una estructura cristalina altamente ordenada (Ver Fig. 1). Además, posee propiedades importantes como: área específica de Langmuir por encima de 2100 m^2/g, microporosidad con un volumen de poro total mayor a 0.73 m^3/g. además de poseer sitios metálicos expuestos con buena interacción con otras especies.

Una MOF menos estudiada que la HKUST-1 es la FeBTC, también conocida comercialmente como Basolita F300, la que a pesar de tener una composición química conocida ($C_9H_3FeO_6$), se desconoce del todo la estructura que esta MOF presenta debido a su pobre cristalinidad, pero su clúster metálico expuesto, área específica considerable (superior a los 500 m^2/g BET), y su estabilidad en medio acuoso orientan a una gama altamente interesante de aplicaciones en la ciencia de los materiales (Castañeda, et al., 2016).

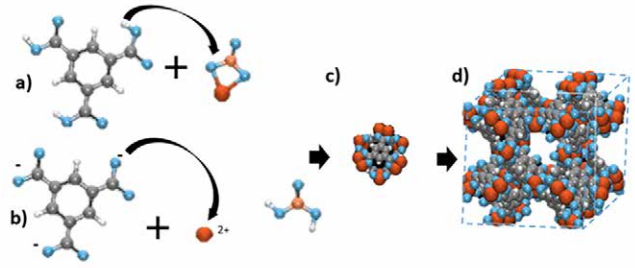


Figura 1. (a) interacción del ácido trimésico con el nitrato de cobre como primer paso, (b) formación del BTC, ion de cobre y el ácido nítrico, (c) SBU de la HKUS-1 coordinada con el ligando orgánico, (d) formación de la celda unitaria del HKUST-1 (Cu-naranja; C-gris; O-azul; H-blanco)(Castañeda et al., 2016).

Algunas de las investigaciones de remoción de PPCP´s con MOF´s han demostrado ser altamente eficientes. Las MOFs MIL-101(Cr) y MIL-100 (Fe) estudiadas por

Jhung y colaboradores (Hasan et al., 2012), demostraron ser buenas candidatas para la remoción de naproxeno y ácido clorhídrico, tras analizar el proceso de captura de estos contaminantes llegaron a la conclusión de que la propiedad que domina en el proceso de adsorción es la interacción electrostática y la estéreo selectividad porosa. Posteriormente, este mismo grupo de investigación (Hasan et al., 2013), estudió la adsorción de estos mismos contaminantes sobre la MIL-101-Cr pero adicionando moléculas ácidas y básicas para estudiar esta propiedad sobre el proceso, y tras esa investigación llegaron a la conclusión de que la propiedad más importante está regida por la interacción ácido-base.

Recientemente Bhadra y colaboradores (Bhadra et al., 2017) desarrollaron investigaciones sobre la ZIF-8 y un derivado de esta MOF tras recibir un tratamiento pirolítico (PCDMs), estos materiales mostraron ser mejores removiendo los contaminantes hasta en 3 y 5 veces más que el carbón activado. Este grupo concluyó tras haber estudiado el efecto del pH en el proceso y el potencial Z en el material, que el enlace por transferencia de hidrógeno (adsorbente-adsorbato como donador-aceptor) es el mecanismo principal que rige el proceso de la captura del contaminante en la MOF.

Metodología

Síntesis

Síntesis de la FeBTC

Este método de síntesis se realizó de acuerdo a trabajos previos reportados por nuestro grupo de investigación (Rojas et al., 2014; Peña and Castillo, 2015). Se pesaron nitrato de hierro hexahidratado (8.7 mmol) y ácido trimésico (H_3BTC, 8.3 mmol) para posteriormente adicionarse en 30 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) y agitar en un baño de ultrasonido por 5 minutos. Posteriormente, fueron agregados 30 mL de etanol a la mezcla anterior para ser sonicada por 5 minutos más. Subsecuentemente, para asegurar la completa disolución de los componentes, se agregaron 30 mL de agua desionizada a la solución y se dejó por 30 min más. La mezcla fue sometida a calentamiento en un baño de arena por 24 horas a 358 K bajo agitación constante, una vez transcurrido el tiempo de síntesis, se dejó enfriar y se filtró para activarse mediante tres lavados con metanol, seguidos de tres filtrados. Los cristales de color rojizo se obtuvieron después de filtrar la tercera vez y secar en una estufa a 353 K por 24 h, para finalmente ser guardado en un desecador (Castañeda et al., 2016).

Síntesis de la MOF híbrida Fe-Cu (BTC)

Para la síntesis de una MOF híbrida core-shell MOF-MOF (Koh et al., 2009; Tang et al., 2015). El método se basa en colocar en un matraz la MOF previamente sintetizada (core junto con los precursores para formar la otra MOF (shell) utilizando las mismas condiciones de síntesis que las individuales.

Se agregó en un matraz de bola un porcentaje en peso de la MOF previamente sintetizada que será el core (6.1.2 o 6.1.3, según sea el caso) en 30 mL de DMF y se colocaron en agitación; posteriormente, se adicionaron el precursor metálico y el ácido trimésico y se dejaron en agitación por 30 min. Posteriormente, se le agregaron 30 mL de etanol y se colocó en agitación por sonicación durante 5 min, después se le agregaron 30 mL de agua y se sometió nuevamente a agitación por sonicación por 30 min más. Para finalizar la síntesis solvotermal, se colocó en un baño de arena a 358 K por 24 h. El material híbrido se filtra y se lava tres veces con metanol con un tiempo de reposo de 24 horas en el disolvente, entre cada filtración. Finalmente, los cristales del material híbrido son secados en una estufa a 353 K por 24 h (Azhar et al., 2017).

Caracterización de los materiales sintetizados

Los materiales fueron caracterizados mediante: Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), Espectroscopia Raman y Adsorción-desorción de nitrógeno. Los resultados de la caracterización se detallan en cada apartado.

Difracción de rayos-X

Los análisis de difracción de rayos-X fueron realizados en un equipo Philips X'Pert con fuente de radiación CuKα (λ=1.54 Å) en el rango de 5 a 50° de 2 theta.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fue realizada en un equipo Thermo Nicolet Magna-IR 750, por el método de pastilla, utilizando cantidades controladas de KBr para cuidar la intensidad de bandas comparativas entre cada muestra.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman fue realizada en un equipo Renishaw InVia utilizando como línea de excitación un

láser verde (λ = 532 nm), una potencia del láser de 1% y un intervalo de medición de 100 a 2000 cm^{-1} de desplazamiento Raman.

Adsorción-desorción 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 77 K. 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. Antes de someter a análisis las muestras, éstas fueron pre-tratadas mediante calentamiento a 403 K y flujo de nitrógeno durante 24 h, esto con el objetivo de dejar la superficie de la MOF lo más libre posible para garantizar una medición más exacta.

Determinación del punto isoeléctrico

Para la obtención del punto isoeléctrico se prepararon 10 soluciones de 5 mL con 0.01 M a diferentes valores de pH entre 2 y 12, los cuales fueron regulados mediante la adición de soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio 0.05 M. Una vez obtenidas estas soluciones, a cada una le fueron adicionados 15 mg de la MOF. Posteriormente, se sometió a agitación durante 72 horas a una temperatura de 23 °C. Finalmente, se tomó la medición del pH.

El punto isoeléctrico es aquel punto que resulta de la intersección con la línea con punto en el origen y de pendiente 1. con la curva obtenida al graficar los puntos de pH inicial contra pH final (Jiménez et al., 2013; Ma et al., 2011).

Evaluación de los materiales sintetizados

Se prepararon dos soluciones madre de 100 ppm de diclofenaco ($C_{14}H_{10}C_{l2}NNaO_2$, 98%) y 16 ppm de naproxeno sódico ($C_{14}H_{13}NaO_3$, 98%). Con ellas se prepararon seis disoluciones con diferentes concentraciones para construir una curva de calibración mediante la ley de absorción o Ley de Lambert-Beer (Ecuación 1).

$$A\lambda = \varepsilon\lambda \, d \, C \qquad \text{Ecuación (1)}$$

Donde, C es la concentración [mg/L], Aλ es la absorbancia a una longitud de onda específica, d es el espesor de la muestra [cm] y ε es la constante de absortividad [L/cm mg] (Zijlstra et al., 2000).

Se preparó una solución binaria con concentraciones iniciales de: 60 mg/L y 16 mg/L para el diclofenaco sódico y el naproxeno sódico, respectivamente (Rivera et al., 2013b), los cuales se disolvieron en 40 mL de agua desionizada con un pH de ~4.4 y 40 mg de material MOF como adsorbente en agitación durante 12 horas (Abbasi and Van, 2015; Bhadra et al., 2017).

Experimentos de adsorción

Las concentraciones de los fármacos se determinaron utilizando la absorbancia con un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz (Varian 500, Agilent Technologies). Para el diclofenaco y naproxeno se utilizaron las bandas que aparecen a una longitud de onda de 276 y 230 nm, respectivamente.

La cantidad de contaminante adsorbido sobre los diferentes adsorbentes se calculó del balance de masa con la Ec. (2), donde: Co y Ct (mg/L) son las concentraciones en fase líquida del contaminante a los tiempos 0 y t, respectivamente y V (L) y W (g) son el volumen de la solución y el peso (g) de los materiales, respectivamente.

$$qt = (Co-Ct)*(V/W) \qquad \text{Ecuación (2)}$$

El porcentaje de eliminación del contaminante (RE (%)) se obtuvo a partir de la Ec. (3) (Mahmoud and Hoadley,2012):

$$RE\ (\%) = [(Co-Ct)/Co]*100 \qquad \text{Ecuación (3)}$$

Resultados y discusión

En la Figura 2 se observa el difractograma de la HKUST-1 representativo de este material (color azul), con un pico característico en alrededor de 2θ=12°, el cual corresponde al plano (222), los dos siguientes en intensidad intermedia se localizan alrededor de 2θ = 3 y 9°, los cuales corresponden a los planos (200) y (220) respectivamente. Otros picos de menor intensidad se presentan alrededor de 2θ = 13, 15, 18 y 19° correspondientes a los planos (400), (331), (500) y (440), respectivamente (Lin et al., 2012). Estos picos son característicos de una estructura cúbica tipo sodalita con parámetro de red a= 26.303 Å (Yakovenko et al., 2013), cuyo grupo espacial cúbico corresponde a un Fm3 m (Hendon and Walsh, 2015).

En relación con el patrón de difracción de la FeBTC (Fig. 2 color rojo), aunque es un difractograma de un material amorfo, no lo es, ya que el patrón que se muestra es típico de este material con una microcristalinidad, (Opanasenko

et al., 2013). Es por esta razón que es muy difícil estudiar este material estructuralmente, algunos autores refieren este tipo de material como semi-desordenado (Dhakshinamoorthy et al., 2012).

El patrón de difracción que corresponde al material híbrido (Ver Fig. 2 color naranja) presenta un patrón muy semejante al de la MOF FeBTC, lo cual era de esperarse, ya que al poseer 90% de este material, predomina por encima de la HKUST-1, aunque también es posible observar una tendencia a la formación de otro pico alrededor de 2θ = 36° que presenta también la HKUST-1.

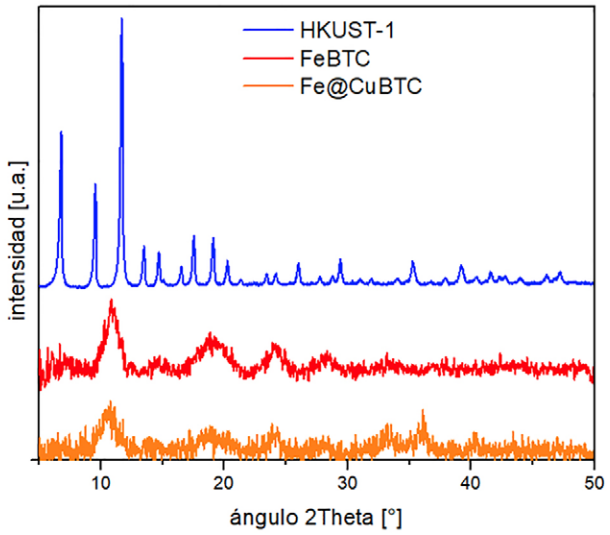


Figura 2. Patrón de difracción de los materiales.

Los espectros FTIR de la HKUST-1 y FeBTC son muy similares (Ver Fig. 3) ya que poseen el mismo ligando orgánico (bencentricarboxilato). Las principales bandas que presentan son: 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. Las bandas características de las vibraciones de los grupos C-C están alrededor de 1000 cm^{-1} y las de los enlaces C-H del anillo aromático están alrededor de 760 cm^{-1}. Mientras que las interacciones del metal con los grupos carboxilato se encuentran en 938 cm^{-1} (Li et al., 2013). Estas mismas bandas están presentes en el espectro de la MOF híbrida.

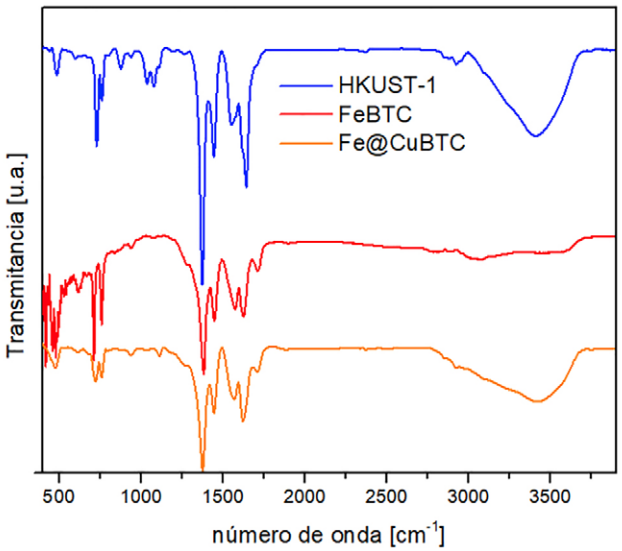


Figura 3. Espectros infrarrojos de los materiales.

Al igual que en los espectros FTIR, en los espectros Raman también existe mucha similitud entre la HKUST-1 y la FeBTC (Ver Fig. 4). Cabe mencionar que la única diferencia importante que existe es la simetría en las bandas de vibración (mayor simetría en la HKUST-1 que en la FeBTC), esto se puede atribuir a que los espectros Raman con mayor simetría nos dan información de un mejor ordenamiento estructural o un menor grado de perturbación estructural.

El espectro Raman característico de la HKUS-1 y la FeBTC presenta dos zonas importantes, la zona asociada a vibraciones del ligando orgánico, comprendida entre 1800 y 730 cm^{-1} y la segunda con desplazamientos Raman menores a 600 cm^{-1}, donde se tienen vibraciones que corresponden a la presencia del metal. Más específicamente, entre 1612 y 1003 cm^{-1} se encuentran las vibraciones correspondientes a la presencia de grupos C=C de los anillos del benceno, las bandas en 826 y 742 cm^{-1} son características de vibraciones tipo estiramiento y flexión de los enlaces C-H, respectivamente. Las bandas situadas en 1461 y 1546 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos $C-O_2$, respectivamente (Prestipino et al., 2006). Por otro lado, la zona asociada a la parte metálica presenta ciertas variaciones con respecto al posicionamiento de las bandas asociadas a la coordinación O-M, varían en el intervalo de 118 y 500 cm^{-1}, y las bandas cerca de 180 cm^{-1} están referidas a una interacción M-M del sitio metálico expuesto u “open metal site” (Kim et al., 2015).

Es posible observar como el material híbrido posee una ganancia en la simetría de las bandas que lo componen, esto se podría deber a que existe un ordenamiento estructural mayor pero leve de éste, ya que quizá la FeBTC utiliza los centros de nucleación de la HKUST-1 ayudándose para su formación.

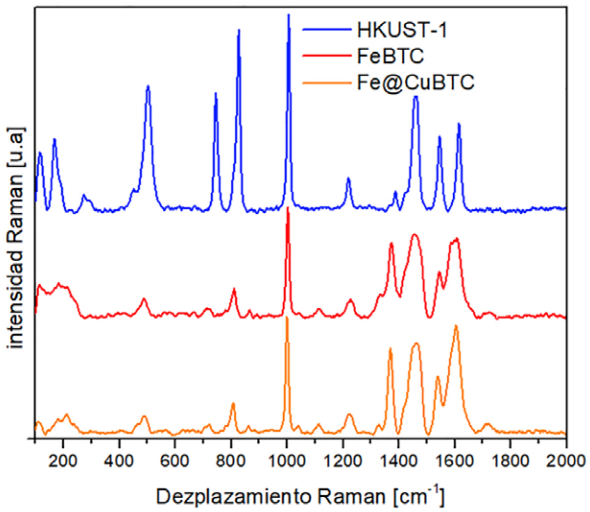


Figura 4. Espectros Raman de los materiales.

En la Figura 5 podemos observar las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y presiones por debajo de una atmósfera, de los materiales prístinos y del material híbrido. Es posible observar que la HKUST-1 presenta una isoterma tipo I (b) típica de materiales microporosos. El lazo de histéresis de este material es prácticamente nulo, lo cual nos da información sobre la presencia de poros cilíndricos abiertos por ambos extremos.

La FeBTC presenta una isoterma entre el tipo I y IV, predominando el parecido con esta última, esto se debe a que este material está en el límite del meso y microporo. El lazo de histéresis que posee este material es del tipo H3 según la clasificación de la IUPAC (Thommes et al., 2015) característica de materiales mesoporosos generados por el agregado de partículas en forma de placas.

En cuanto a la isoterma de adsorción del material híbrido, se presenta una isoterma más parecida al tipo I pero con un lazo de histéresis del tipo H4 según la clasificación de la IUPAC, correspondiente a poros en forma de tintero, es decir, de forma esférica y cuello estrecho, típicos de materiales mesoporosos. Esto confirma la hipótesis de que el material tiende a un mayor ordenamiento tras hacerlo crecer usando de núcleo la HKUST-1, aunque se hubiera esperado que el área del material se incrementara (ver Tabla 1).

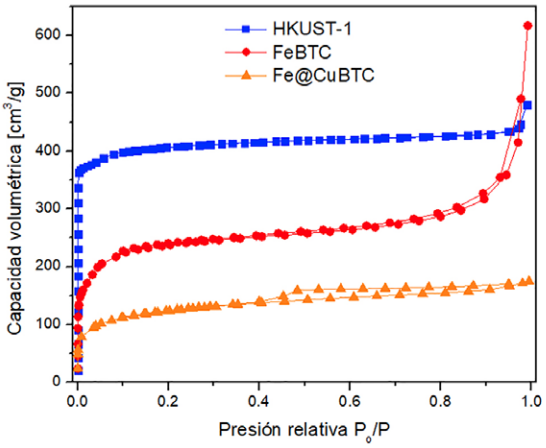


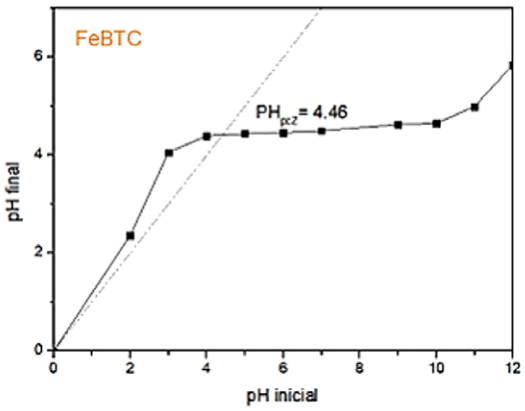
Figura 5. Isotermas de adsorción de los materiales.

Tabla 1. Valores de las propiedades texturales de los materiales.

Material	BET [m^2/g]	Vol. de poro total [m^3/g]	Tamaño de poro BJH, *HK [nm]
HKUST-1	1421.9	0.739	0.67
FeBTC	815.8	0.9216	2.257
Fe@CuBTC	424.8	0.2684	3.71

Para lograr una buena interacción electrostática, la carga total del material debe de ser contraria a la del contaminante Figura 6. Sabiendo que los puntos isoeléctricos de los fármacos son de 4.5 para el naproxeno y de 8.9 para el diclofenaco, y tras explorar el punto isoeléctrico de ambos materiales que caen entre 4.4, se decidió trabajar con este valor (ver Fig. 7).

A la HKUST-1 no fue posible calcularle el punto isoeléctrico ni evaluarla para la remoción de fármacos porque colapsa en medio acuoso.



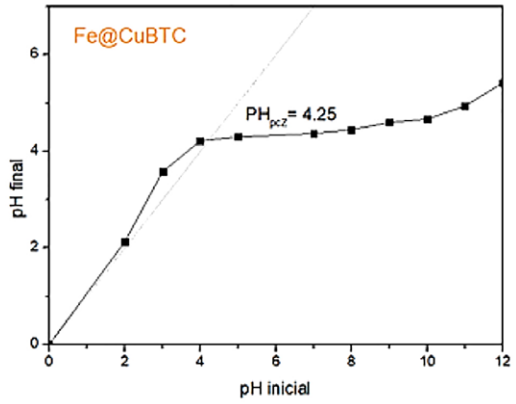


Figura 6. Determinación del punto isoeléctrico.

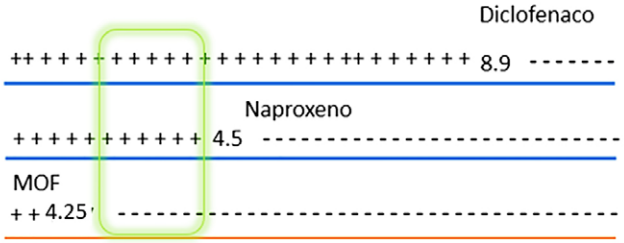


Figura 7. Región de mejor interacción electrostática MOF-contaminante.

Tras observar la actividad de los materiales en la remoción de los fármacos del agua (Ver Fig. 8), se puede ver claramente que el material híbrido logró una mejora en la captura tanto de diclofenaco como de naproxeno para un tiempo total de 12 h, donde aparentemente está llegando al equilibrio, para ello se procedió a encontrar el modelo cinético que describiera el proceso de adsorción.

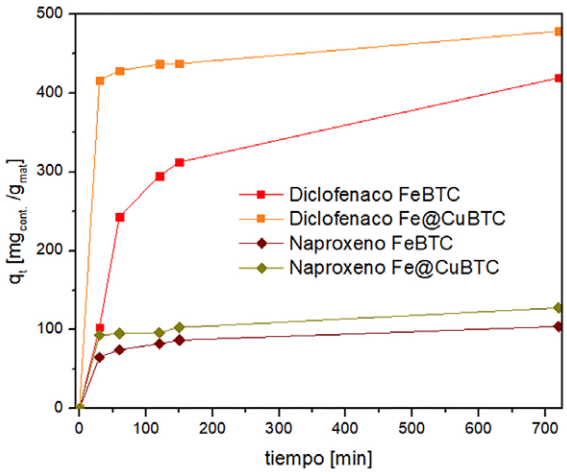


Figura 8. Actividad de remoción de contaminantes para los diferentes materiales.

Los modelos de adsorción se originan a partir de la cinética química y se modelan como un sistema de pseudo-segundo orden. La tasa de adsorción de contaminante basada en la capacidad de adsorción, puede ser modelada como lo muestra la ecuación 4.

$$\frac{dqt}{dt} = k_2 \left(q_e - q_t\right)^2 \qquad \text{Ecuación (4)}$$

donde: qt (mg$_{contaminante}$/g$_{material}$) representa la cantidad de contaminante adsorbido en el tiempo t, qe (mg $_{contaminante}$/ g$_{material}$) es la cantidad de contaminante adsorbido en equilibrio, y k$_2$ es el valor promedio de la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Resolviendo la ecuación 4 con la condición inicial de que qt = 0 en t = 0 podemos obtener:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t \qquad \text{Ecuación (5)}$$

Los valores de adsorción son mucho mejores (ver Fig. 9 y Tabla 2) a los resultados reportados en el 2017 por el grupo de Bhadra y Jhung que reporta 350 mg/g de diclofenaco removido y 119 mg /g para el naproxeno (Bhadra et al., 2017; Hasan et al., 2013).

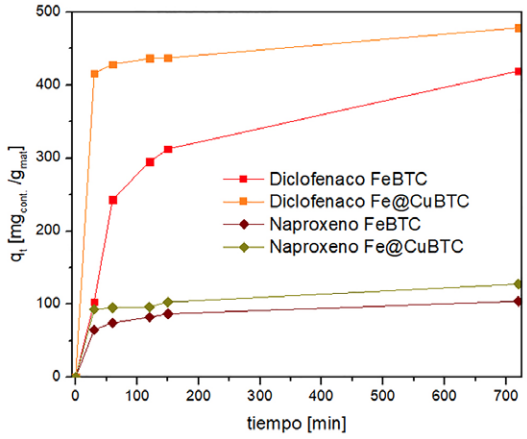


Figura 9. Actividad de remoción de contaminantes para los diferentes materiales.

Tabla 2. Valores de remoción de contaminantes

Material	**Remoción de diclofenaco** sódico [mg/**g$_{mat}$**]	**Remoción de naproxeno** sódico [mg/**g$_{mat}$**]
FeBTC	419	104
Fe@CuBTC	478	127

En la Tabla 3 se reportan los valores de los parámetros cinéticos del proceso de adsorción para un modelo de pseudo-segundo orden, donde se observa como de acuerdo al factor de correlación, se ajustan adecuadamente y la concentración de equilibrio prácticamente se ha alcanzado tras las 12 horas de adsorción (ver Fig. 10).

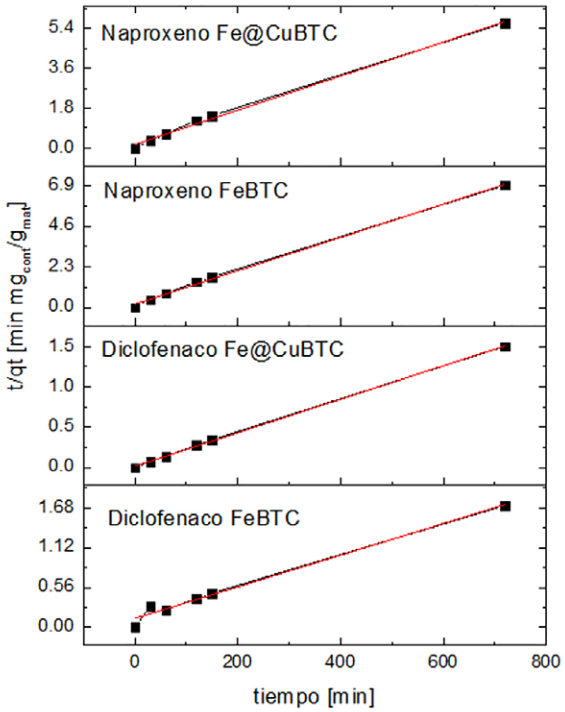


Figura 10. Linealización de la actividad de los materiales para los distintos contaminantes, para un modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Tabla 3. Valores cinéticos para el proceso de adsorción de los materiales para el diclofenaco y el naproxeno.

Material	Adsorción en el equilibrio mg $_{cont}$/g $_{mat}$	Constante cinética g $_{mat}$/min mg $_{cont}$	Correlación R^2
Diclofenaco			
FeBTC	454	0.00004	0.993
Fe@CuBTC	476	0.00028	0.999
Naproxeno			
FeBTC	106	0.00043	0.998
Fe@CuBTC	130	0.00035	0.999

Conclusiones

El material híbrido Fe@CuBTC, mostró ser un material estable en condiciones acuosas, donde los resultados de la caracterización revelaron un material MOF con estructura semejante y grupos funcionales característicos de las MOFs que lo componen.

Tras el desarrollo de este trabajo se obtuvieron resultados importantes en cuanto a la remoción de fármacos, donde es posible superar los mejores resultados de estos contaminantes en la literatura.

Las propiedades que probablemente hacen que la MOF híbrida tenga mejores características de adsorción, no están en función de la mejora del área específica, como en un principio se especulaba. El incremento de esta propiedad se atribuye a la interacción electrostática del cobre que favorece el proceso de adsorción, el cual se ve reflejado en la disminución del punto isoeléctrico.

Agradecimientos

Al CONACyT por las Becas otorgadas (Diana Carolina García Martínez y Aldo Arturo Castañeda Ramírez) para realizar sus estudios de maestría y doctorado, respectivamente.

Referencias

Abbasi Alireza, Tahereh Moradpour, and Kristof Van Hecke. (2015). A New 3D Cobalt (II) Metal–organic Framework Nanostructure for Heavy Metal Adsorption. *Inorganica Chimica Acta* 430: 261–67.

Azhar Muhammad Rizwan, Sun Hongqi, Abid Hussein, and Wang Shaobin. (2017). One-Pot Synthesis of Binary Metal Organic Frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for Enhanced Adsorptive Removal of Water Contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science* 490: 685–94.

Batten Stuart R. Champness Neil R., Chen Xiao-Ming, Gracía-Martìnez Javier., Kitagawa Susumu, Öhrström Lars, O'Keeffe Michael, Myunghyun Paik Suh and Reedijk Jan. (2013). Terminology of Metal–organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem*. 85(8):1715–24.

Bhadra Biswa Nath, Imteaz Ahmed, Sunghwan Kim, and Sung Hwa Jhung. (2017). Adsorptive Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Water Using Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon. *Chemical Engineering Journal* 314: 50–58.

Castañeda Ramírez Aldo (2016). Incorporación de Nanotubos de Carbono en Estructuras Metal-Orgánicas para el Almacenamiento de Hidrógeno. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales UAM-A.

Castañeda Aldo, Rojas Elizabeth and Maubert Ana. (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(2): 166–67.

Dhakshinamoorthy Amarajothi, Alvaro Mercedes, Horcajada Patricia, Gibson Emma, Vishnuvarthan Muthusamy, Vimont Alexandre, Grenéche Jean-Marc, Serre Christian, Daturi Marco and García Hermenegildo. (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. *ACS Catalysis* 2(10): 2060–65.

Dias Elton M., and Camille Petit. (2015). Towards the Use of Metal–organic Frameworks for Water Reuse: A Review of the Recent Advances in the Field of Organic Pollutants Removal and Degradation and the next Steps in the Field. *J. Mater. Chem*. A 3(45): 22484–506.

Hasan Zubair, Eun-Jeong Choi, and Sung Hwa Jhung. (2013). Adsorption of Naproxen and Clofibric Acid over a Metal–organic Framework MIL-101 Functionalized with Acidic and Basic Groups. *Chemical Engineering Journal* 219: 537–44.

Hasan Zubair, Jaewoo Jeon, and Sung Hwa Jhung. 2012. Adsorptive Removal of Naproxen and Clofibric Acid from Water Using Metal-Organic Frameworks. *Journal of Hazardous Materials,* 209: 151–57.

Hendon Christopher H., and Aron Walsh. 2015. Chemical Principles Underpinning the Performance of the Metal–organic Framework HKUST-1. *Chem. Sci.* 6(7): 3674–83.

Jiménez-Cedillo M. J., M. T. Olguín, C. Fall, and A. Colin-Cruz. (2013). As(III) and As(V) Sorption on Iron-Modified Non-Pyrolyzed and Pyrolyzed Biomass from Petroselinum Crispum (Parsley). *Journal of Environmental Management* 117: 242–52.

Kim Hong Ki, Yun Won Seok, Kim Min-Bum, Kim Jeung Yoon, Bae Youn-Sang, Lee JaeDong and Jeong Nak Cheon. (2015). A Chemical Route to Activation of Open Metal Sites in the Copper- Based Metal–Organic Framework Materials HKUST-1 and Cu-MOF-2. *Journal of the American Chemical Society*, 137(31): 10009–10015.

Koh Kyoungmoo, Antek G. Wong-Foy, and Adam J. Matzger. (2009). MOF@MOF: Microporous Core–shell Architectures. *Chemical Communications* 0(41): 6162.

Li Ling, Liu Xiao Lan, Geng Hong Yun, Hu Bin, Song Gong Wu and Xu Zu Shun. (2013). A MOF/Graphite Oxide Hybrid (MOF: HKUST-1) Material for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution. *Journal of Materials Chemistry* A 1(35): 10292–99.

Lin Kuen-Song, Adhikari Abhijit Krishna, Ku Chi-Nan, Chiang Chao-Lung and Kuo Hua, (2012). Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37(18): 13865–71.

Ma Wei, Zhao Nannan, Yang Gang, Tian Liyan and Wang Ren. (2011). Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution by the Calcination Product of Mg-Al-Fe Hydrotalcite-like Compound. *Desalination* 268(1–3): 20–26.

Mahmoud Akrama, and Andrew F.A. Hoadley. (2012). An Evaluation of a Hybrid Ion Exchange Electrodialysis Process in the Recovery of Heavy Metals from Simulated Dilute Industrial Wastewater. *Water Research* 46(10): 3364–76.

Opanasenko Maksym, Amarajothi Dhakshinamoorthy, Jiří Čejka, and Hermenegildo Garcia. (2013). Deactivation Pathways of the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks in Condensation Reactions. *Chem. Cat. Chem.* 5(6): 1553–61.

Peña-Álvarez Araceli, y Castillo-Alanís Alejandra. (2015). Identificación y Cuantificación de Contaminantes Emergentes En Aguas Residuales Por Microextracción En Fase Sólida-Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (MEFS-CG-EM). Tip 18(1): 29–42.

Prestipino C., Regli, L., Vitillo, J.G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P. L., Kongshaug K. O. and 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(5): 1337–46.

Rivera-Utrilla José, Sánchez-Polo Manuel, Ferro-García, Ángeles, Prados-Joya, Gonzalo and Ocampo-Pérez, Raúl. (2013)a. Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review *Chemosphere* 93(7): 1268–87.

Rojas-García Elizabeth, López-Medina Ricardo, May-Lozano Marcos, Hernández-Pérez Isaias, Valero María J. and Maubert-Franco Ana M. (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron-Benzenetricarboxylate, *Materials*. 7(12), 8037–8057.

SEMARNAT. (2017). Agua. http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/pdf/Cap6_agua.pdf (May 16, 2017).

Tang Jing, Salunkhe Rahul R., Liu, Jian, Torad Nagy L., Imura Masataka, Furukawa Shuhei and Yamauchi Yusuke, (2015). Thermal Conversion of Core–Shell Metal–Organic Frameworks: A New Method for Selectively Functionalized Nanoporous Hybrid Carbon. *Journal of the American Chemical Society* 137(4): 1572–1580.

Thommes Matthias, Kaneko Katsumi, Neimark Alexander V., Oliver James P., Rodriguez-Reinoso Francisco, Rouquerol Jean and Sing Kennet Stafford William, (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(9–10): 1051–1069.

Yakovenko Andrey A., Joseph H. Reibenspies, Nattamai Bhuvanesh, and Hong-Cai Zhou. (2013). Generation and Applications of Structure Envelopes for Porous Metal–organic Frameworks. *Journal of Applied Crystallography* 46(2): 346–353.

Zijlstra W. G. (Willem Gerrit), Anneke Buursma, and O. W. van. Assendelft. (2000). Visible and near Infrared Absorption Spectra of Human and Animal, *Haemoglobin : Determination and Application*. VSP.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

$CaFe_2O_4$ nanocristalina preparada por el método del malato-nitrato activa bajo luz solar

Medina Mendoza Manuel[1], Angeles Beltrán Deyanira[1]*, Collins Martínez Virginia Hidolina[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Laboratorio de Química de Materiales, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua Chihuahua, Chih., C.P. 31136, México.

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

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
$CaFe_2O_4$, nanotecnología, fotocatálisis

Keywords:
$CaFe_2O_4$, nanotechnology, photocatalysis

RESUMEN

Se sintetizaron polvos de ferrita de calcio ($CaFe_2O_4$) en su fase espinela a partir de $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ y empleando como agente acomplejante ácido málico. El precursor obtenido se analizó por análisis termogravimétrico (ATG) y se estudió el efecto del tratamiento térmico en la pureza de las muestras obtenidas por análisis de difracción de rayos X (DRX). Experimentalmente se obtuvo $CaFe_2O_4$ pura desde un tratamiento térmico final de 700°C por 3 horas, la muestra obtenida a estas condiciones tiene un tamaño de cristal promedio de 47 nm de acuerdo con la ecuación de Scherrer por lo que es un material nanocristalino, se caracterizó por espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis y presentó un "band gap" óptico directo de 1.9 eV, lo que indica que es semiconductor fotoactivo a longitudes de onda de radiación electromagnética menores a 653 nm.

ABSTRACT

Calcium ferrite ($CaFe_2O_4$) powders were synthesized in their spinel phase from $Ca(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ and using malic acid as complexing agent. The obtained precursor was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) and the effect of the heat treatment on the purity of the samples obtained by X-ray diffraction analysis (XRD) was studied. Experimentally, pure CaFe2O4 was obtained from a final thermal treatment of 700 ° C for 3 hours, the sample obtained at these conditions has an average crystal size of 47 nm according to the Scherrer equation, so it is a nanocrystalline material, it was characterized by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and presented a direct optical "band gap" of 1.9 eV, which indicates that it is a photoactive semiconductor at wavelengths of electromagnetic radiation lower than 653 nm.

Introducción

En el campo de la fotocatálisis heterogénea se requiere de materiales cada vez más eficientes y 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 $CaFe_2O_4$ ha sido poco estudiada como fotocatalizador alternativo al ampliamente estudiado TiO_2, de acuerdo con ISI Web of Science hay solamente 19 publicaciones relacionadas con sus propiedades fotocatalíticas contra 16,637 para el TiO_2. Adicionalmente, la $CaFe_2O_4$ se encuentra en una categoría de ferritas que es presentada de manera más caótica en la literatura disponible que otras ampliamente estudiadas por sus propiedades catalíticas (Kharisov et al., 2014).

La $CaFe_2O_4$ solamente presenta la fase espinela y es una mezcla altamente dispersa o solución sólida de los óxidos CaO-Fe_2O_3 en una relación molar 1:1, lo que implica que el método de síntesis debe asegurar una relación 1:2 de los cationes Ca^{2+} y Fe^{3+} y garantizar la adecuada dispersión, las dificultades que implican su síntesis son superadas empleando mezclas precursoras con los cationes correspondientes y un ácido orgánico polifuncional que contenga al menos un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo (Marcilly et al., 1970).

Metodología

Método de síntesis

Se tomó como base lo reportado por (Doi et al., 2014) realizando modificaciones en el método de secado del precursor, la pulverización como operación adicional y las condiciones de calcinación. A continuación, se describe el método de síntesis de la ferrita de calcio nanocristalina.

Síntesis del precursor de $CaFe_2O_4$

1.461 g de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ Merck >98.5%, 5.000 g de $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ J. T Baker >99.2 % y 2.489 g de ácido málico Cosmopolita >99.0%, 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 continuó con el secado en una estufa a 95 °C por 2 hrs y posteriormente, a vacío entre 70 y 75 °C por 1 h., el producto obtenido se pulverizó con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. El diagrama de flujo de la síntesis de este precursor etiquetado como $CaFe_2O_4$-AM-S/C se muestra la figura 1, la fórmula propuesta, de acuerdo con la cantidad estequiométrica de reactivos empleada se muestra en la figura 2. Este precursor se caracterizó por análisis termogravimétrico con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y empleando un flujo de aire de 10 ml/min, el termograma obtenido se muestra en la figura 3.

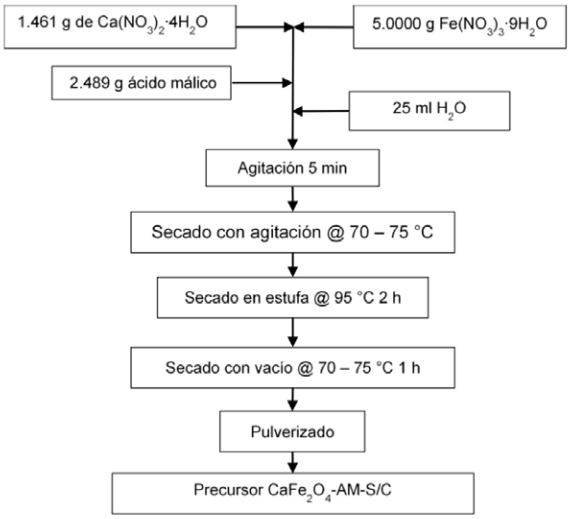


Figura 1. Diagrama de flujo para la preparación del precursor $CaFe_2O_4$-AM-S/C

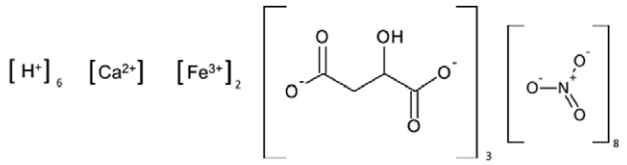


Figura 2. Fórmula química prouesta del precursor $CaFe_2O_4$-AM-S/C.

Tratamiento térmico del precursor de $CaFe_2O_4$

En el termograma del precursor de la figura 3 se observan dos principales procesos iniciales que implican pérdidas de masa significativa asociados principalmente con la eliminación de materia orgánica, a fin de asegurar que estos se lleven a cabo y evitar pérdidas de material por autocombustión se estableció un tratamiento inicial de las muestras de 250 °C por 2 h y posteriormente 400 °C por otras 2 h. Posteriormente se llevó a cabo la búsqueda de condiciones de temperatura y tiempo de calcinación en aire que no sea mayor al necesario que produzca $CaFe_2O_4$ pura, lo cual se verifica por análisis de Difracción de Rayos X (DRX), esto con el fin de establecer un método de síntesis que optimice consumo energético y evite sinterización en la medida de lo posible para producir un menor tamaño de partículas. En la tabla 1 se muestran los tratamientos que se realizaron, en todos los casos las rampas de calentamiento fueron de 25 °C/min.

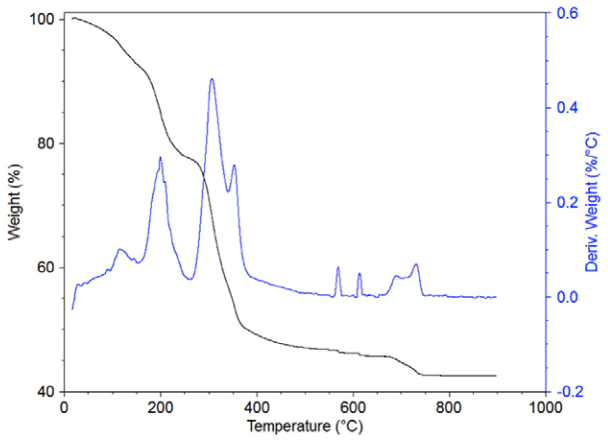


Figura 3. Termograma del precursor $CaFe_2O_4$-AM-S/C.

Caracterización de las muestras

Las muestras obtenidas se analizaron por DRX en un equipo Philips X'Pert empleando una longitud de onda de 1.54060 Å (Cu-Kα1), los difractogramas obtenidos se muestran en la figura 4. Para el análisis de UV-Vis se utilizó un equipo Cary 100 UV-Vis con esfera de integración y el análisis térmico gravimétrico se realizó en un analizador TA Instruments SDT Q600.

Resultados y discusión

De acuerdo a los espectros de DRX de las muestras obtenidas se observa que a partir de un tratamiento final a 700 °C por 2 h del precursor $CaFe_2O_4$-AM-S/C se obtiene $CaFe_2O_4$ en su fase espinela. En la muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-2 se encontró un pico en 2θ ≈ 34.5° que por comparación con la carta JCPDS 12-0145 indica que se tiene ferrita hemicálcica de fórmula $CaFe_4O_7$ producto de la reacción (1) y que no se detecta a mayores temperaturas y tiempos de calcinación.

Tabla 1. Tratamientos térmicos del precursor $CaFe_2O_4$-AM-S/C.

Tratamiento térmico	Nombre de la muestra
250 °C 2 h 400 °C 2 h	$CaFe_2O_4$-AM-400-2
250 °C 2 h 400 °C 3 h	$CaFe_2O_4$-AM-400-3
250 °C 2 h 400 °C 2 h 600° C 3 h	$CaFe_2O_4$-AM-600-3

Tabla 1. Tratamientos térmicos del precursor $CaFe_2O_4$-AM-S/C. (continuación)

250 °C 2 h 400 °C 2 h 700° C 2 h	$CaFe_2O_4$-AM-700-2
250 °C 2 h 400 °C 2 h 700° C 3 h	$CaFe_2O_4$-AM-700-3
250 °C 2 h 400 °C 2 h 800° C 2 h	$CaFe_2O_4$-AM-800-2
250 °C 2 h 400 °C 2 h 800° C 4 h	$CaFe_2O_4$-AM-800-4
250 °C 2 h 400 °C 2 h 800° C 6 h	$CaFe_2O_4$-AM-800-6
250 °C 2 h 400 °C 2 h 800° C 12 h	$CaFe_2O_4$-AM-800-12

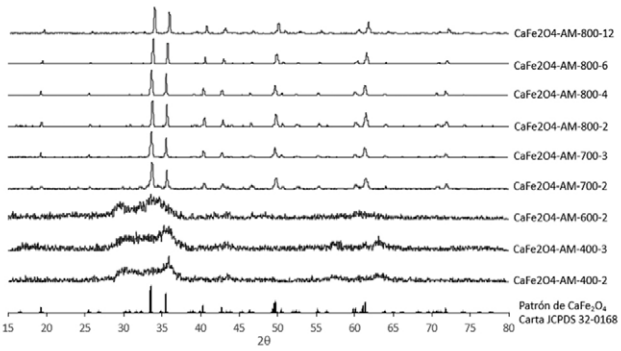


Figura 4. Resultados de los análisis de DRX para los distintos tratamientos térmicos del precursor $CaFe_2O_4$.

$$CaFe_2O_4 + Fe_2O_3 \xrightarrow{\Delta} CaFe_4O_7 \quad (1)$$

La muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-3 es en la que a menor temperatura y tiempo de calcinación se encuentra $CaFe_2O_4$ pura en su fase espinela con un sistema cristalino ortorrómbico y parámetros de red a = 9.2281 Å, b = 10.705 Å y c = 3.0185 Å obtenidos por comparación de su espectro de DRX con la carta JCPDS 32-0168.

Se determinó el tamaño de cristal del material $CaFe_2O_4$-AM-700-3 empleando la ecuación de Scherrer, los parámetros utilizados se muestran en la tabla 2. El tamaño de cristal promedio es de 47 nm lo que indica que esta muestra es nanocristalina.

Tabla 2. Tamaño de cristal para la muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-3 de la ecuación de Sherrer y parámetros utilizados.

λ (Å)	Factor de forma	FWHM (° 2θ)	Posición del pico (° 2θ)	Tamaño de cristal (nm)
1.5406	0.9	0.176	33.580	47

Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Se llevó a cabo esta caracterización para establecer de manera preliminar el potencial como fotocatalizador de la muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-3. En la figura 5 se muestra el espectro de la función de reflectancia de Kubelka-Munk (F(R)) vs energía del fotón (hv). Para determinar el ancho de banda prohibida (Eg) o "band gap" se emplean las curvas de Tauc con $(hvF(R))^2$ vs *hv* para el modelo de transición directa, figura 6 y $(hvF(R))^{1/2}$ vs *hv* para el modelo de transición indirecta. El modelo de transición que corresponde a esta muestra es directo porque con este modelo se obtiene un valor más cercano de "band bap" al obtenido de la gráfica *F*(*R*) *vs hv*.

Para que un fotocatalizador pueda aprovechar la luz visible su "band gap" de energía debe ser menor a 3.0 eV, para la muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-3 el band gap experimental es directo de alrededor de 1.9 eV, lo que indica que el material es fotoactivo a longitudes de onda de radiación electromagnética menores a 653 nm, este resultado de "band gap" es consistente con lo reportado por (Doi et al., 2014) directo de 1.9 eV y (Zhang & Wang, 2014) directo de 1.82 eV.

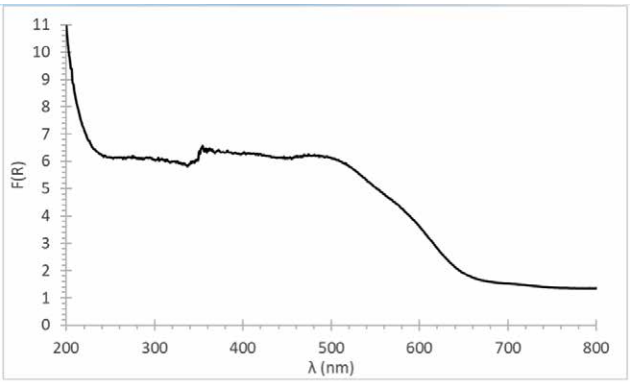


Figura 5 Espectro de la función de reflectancia UV-Vis para la muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-3.

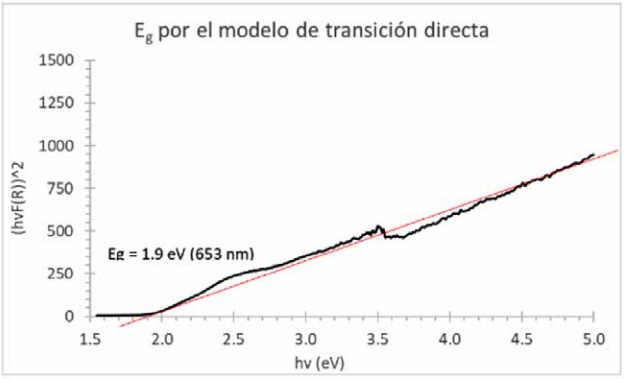


Figura 6 Gr*á*fico de Tauc para estimación del ancho de banda prohibido de la muestra $CaFe_2O_4$-AM-700-3 con el modelo de transición directa.

Conclusiones

Se evaluaron condiciones de síntesis de $CaFe_2O_4$ por el método del complejo del malato-nitrato a fin de establecer el menor tiempo y temperatura de calcinación que produce $CaFe_2O_4$ pura en su fase espinela de acuerdo a análisis de DRX, estas condiciones de acuerdo a los resultados experimentales se logra con un tratamiento térmico final de 700 °C por 3 horas, la muestra obtenida bajo estas condiciones tiene un tamaño de cristal de 47 nm por lo que es nanoestructurado y un "band gap" directo de 1.9 eV. Los resultados obtenidos contribuyen en la búsqueda de métodos de síntesis de materiales nanoestructurados que aprovechen recursos energéticos, nanoestructurados y con propiedades fotocatalíticas que resulten una alternativa viable al ampliamente estudiado TiO_2 para aplicaciones como la degradación de contaminantes en agua y aire, así como en la fotoproducción de hidrógeno a partir de agua empleando el espectro de la luz solar.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de doctorado No. 601527.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

Referencias

Doi, A., Nomura, M., Obukuro, Y., Maeda, R., Obata, K., Matsushima, S., & Kobayashi, K. (2014). Characterization of Ti-doped $CaFe_2O_4$ prepared from a malic acid complex. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, *122*(1422): 175-178.

Kharisov, B. I., Dias, H. R., & Kharissova, O. V. (2014). Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian Journal of Chemistry*.

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*(1): 56-57.

Zhang, Z., & Wang, W. (2014). Solution combustion synthesis of $CaFe_2O_4$ nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst. *Materials letters*, *133*: 212-215.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de SiO_2 mesoporosas por el método sol-gel

Hernández Rosas Britany, Salazar Salazar Rodrigo

División Académica de Tecnología Ambiental y Nanotecnología, Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Avenida Emiliano Zapata S / N, Colonia el Tráfico, Nicolás Romero, C.P. 54400, Estado de México. México

*Autor para correspondencia: hilaryhr@hotmail.com

Recibido:
2/junio/2018

Aceptado:
25/julio/2018

Palabras clave:
Nanopartículas mesoporosas de sílice, MCM-41, MSN, cemento Portland

Keywords:
Nanoparticles, mesoporous silica MCM-41, MSN, Portland cement

RESUMEN

En este artículo se presenta la síntesis y la caracterización de nanopartículas mesoporosas de SiO_2 (MSN) mediante un proceso de sol-gel, utilizando Tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor, y amoniaco (NH_4OH), donde se obtienen MSN del tipo MCM-41, de forma esférica y tamaño promedio de 70 nanómetros (nm), con mesoporos de 2.8 nm de diámetro. Comprobadas por medio de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido, de Transmisión y Difracción de Rayos X, para la determinación de los tamaños de partícula y su distribución. Posteriormente se adicionan las MSN a un cemento portland obteniendo resultados significativos ante las pruebas de compresión.

ABSTRACT

This paper presents the synthesis and characterization of mesoporous nanoparticles of SiO_2 (MSN) by a sol-gel process, using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a precursor, and ammonia (NH_4OH), where MSN of type MCM-41 is obtained , of spherical shape and average size of 70 nanometers (nm), with mesoporos of 2.8 nm in diameter. Tested by means of the Techniques of Scanning Electron Microscopy, Transmission and X-ray Diffraction, for the determination of the particle sizes and their distribution. Subsequently, the MSNs are added to a portland cement, obtaining results before the compression tests.

Introducción

Durante una década, las nanopartículas de SiO_2 mesoporosas (MSN) han atraído la atención de la comunidad científica. Este hecho se debe a sus excepcionales propiedades físico-químicas, como su resistencia mecánica. Las nanopartículas mesoporosas (MSN) son nanopartículas formadas por una matriz de sílice (SiO_2) con canales o cavidades más o menos regulares en su interior de un tamaño comprendido entre 2-50 nm, lo que les confiere una superficie específica grande, para poder preparar MSN para su uso en la aplicación sobre la adición de nanopartículas para cemento "portland". (Rios R,2013)

Un hito en la historia de los materiales porosos ocurre en 1992 con el descubrimiento de una nueva familia de materiales mesoporosos, M41S, de la Compañía Mobil (Beck, 1992) (Kresge, 1992). El representante más conocido de esta familia es la sílice mesoporosa MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41, Figura 1) que se produce mediante el uso de surfactantes que forman micelas cilíndricas con arreglos hexagonales) que sirven como patrón o plantilla (template) sobre las cuales se da el proceso sol-gel, recubriendo las paredes de las micelas con sílice. Al final, el surfactante se retira mediante calcinación, obteniéndose un material nanoparticulado, con tamaños menores a 300 nm y diámetros de poro de 2-4 nm). La MCM-41 presenta altas áreas superficiales (>900m_2/g), altos volúmenes de poro (>0.7cm^3/g) y canales unidireccionales uniformes (Vallet M, 2012).

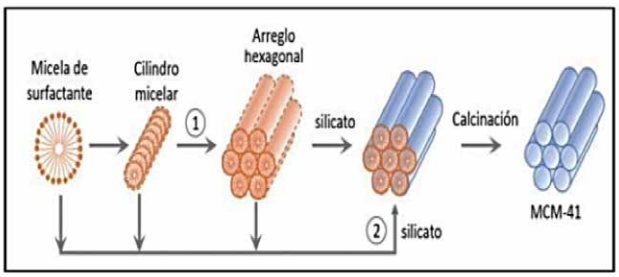


Figura 1. Mecanismo propuesto para la formación MCM-41 adaptado de (Beck et al 1992)

Dado que las MSN presentan propiedades físicas y químicas excepcionales han sido aplicadas en muchos campos para fabricar nuevos materiales con funciones novedosas en propiedades como las eléctricas y las mecánicas, es por esto que la nanotecnología se asocia comúnmente a grandes desarrollos médicos, electrónicos, telecomunicaciones y militares (Kanga, S 2004), pero este desarrollo tecnológico está empezando a llegar a cosas tan cotidianas como el hormigón, es por esto que ya existen empresas en el mundo que dentro de su catálogo de productos ofrecen cementos adicionados con nanopartículas, buscando generar hormigones de alto desempeño.

Porcentaje de adición

En el caso de la MNS se puede afirmar que no hay consenso en cual es el contenido más apropiado de adición. Hay autores que plantean que son mejores porcentajes bajos de adición como (Shih, Chang y Hsiao, 2006) quienes proponen 0.6% como el porcentaje óptimo de adición de MNS, para alcanzar la máxima resistencia a la Compresión, (Li, Zhang, 2006) quienes encontraron mejores resultados de resistencia a la flexión y a la compresión con el 1% de adición de MNS, otra característica importante es que las nanopartículas rellenan los poros del cemento densificando la matriz y disminuyendo la porosidad y permeabilidad de pastas y morteros, esto a su vez incrementa la resistencia, tal como lo hace el humo de sílice (Li, Xiao; Ou, 2004). con la utilización de MSN es con el objetivo de mejorar propiedades mecánicas de los cementos donde surge un campo de investigación muy prometedor en el área de los nanocompuestos y en el desarrollo de mejores y nuevas aplicaciones como construcciones muy elevadas, muy amplias o sistemas de infraestructura civil inteligente (Li et al, 2004; Li, Xiao & Ou, 2004).

Metodología

Las nanopartículas se forman mediante el proceso de sol-gel catalizado en medio básico, La formación de las esferas ocurre mediante la hidrólisis y condensación de un precursor inorgánico, en este caso TEOS, que reacciona rápidamente con agua. Para lograr una adecuada velocidad de reacción se requiere de la presencia de un catalizador. En el caso de generación de esferas para el catalizador se ocupó el NH_4OH (Ríos, R, 2013).

Proceso experimental (sol-gel)

Por medio de cálculos específicos se pesa en una balanza analítica 17.7 ml de NH_4OH y 1.45 ml de TEOS. Se agrega el NH_4OH en un vaso de precipitados y el TEOS en un gotero donde gota a gota se le adiciona al NHO4OH con un lapso de 1 segundo entre gota y gota. Dicha solución obtenida se somete en ultrasonido durante 50 minutos con ayuda de un soporte universal y una pinza de 3 dedos, conduciendo a una mejor mezcla y desaglomeración de las partículas. Esto resulta en tamaño de las partículas más pequeño, forma de la partícula esférica, y morfología mejorada.

Después se le da lugar a la evaporización dejándolo por 3 horas en la mufla a 100 °C. Se filtra al vacío y se pesa cuanto se obtuvo de nanoparticulas. A la final obtención de nanoparticulas se dio el seguimiento al adicionamiento en el cemento portland.

Preparación de probetas

Las probetas fueron con un tamaño de 4 pulgadas de largo y 1 pulgada de ancho, haciendo 1 probeta pura (sin nada) y 5 con diferentes cantidades de nanoparticulas (0%, .5%, 1.0%, .1.5%, 2.0% y 2.5%), con el fin de conocer la resistencia de cada una de ellas y cómo influyen en ellas cierta cantidad específica, utilizando el cemento portland.

Primero los moldes para realizar las probetas de cemento con MSN, se hicieron 5 moldes de tubo de PVC de 4" de largo por 1" de ancho.

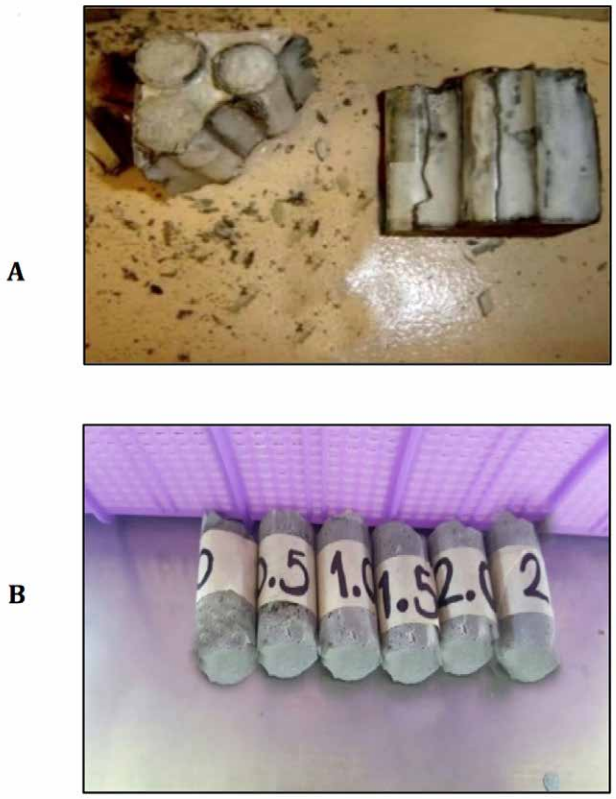


Figura 2. A Probetas de cemento portland con MSN en lapso de reposo **B.** Probetas de cemento extraídas, para prueba de compresión (UTFV, 2017).

Seguidamente se pesó la cantidad de cemento (en gramos) que cabe en cada probeta. Dependiendo de la cantidad de gramos de la probeta se va a sacar el % de nanopartículas que se le van a añadir a cada probeta. La dosis que se utilizo fue 1% a 5%. Una vez que se obtuvo el % se agrega a cada probeta 2ml de H2O y se mezcla junto con el cemento portland. Se dejaron secar las probetas por 28 días a temperatura ambiente de 25 °C (como se muestra en la Figura 2 a))

Finalmente se extrae las probetas de cemento de los moldes, llevándose a cabo las pruebas de resistencia, en un maquina universal, para conocer los resultados de fuerza de compresión.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la figura 3 se presenta el difractograma, a bajo ángulo, de las muestras analizadas. En él se observan tres picos que son asociados a los planos (100) (110) y (200) relacionados, con una estructura 2D hexagonal (como lo muestra la figura 3) con la señal de mayor intensidad alrededor de 2θ = 2°. Se demuestra que el material aquí sintetizado posee los 3 picos principales, con el más intenso en 2.128° para el material. De acuerdo con el b) se observa un material mesoporoso tipo MCM-41, con picos de difracción muy bien definidos en comparación con el difractograma patrón.

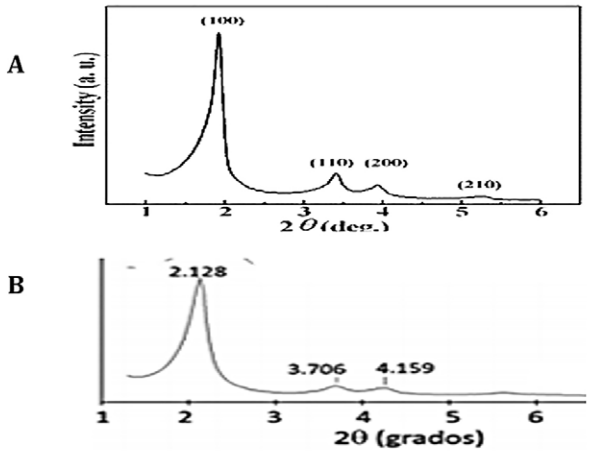


Figura 3. A Patrón de difracción de rayos para MCM-41 (Selvam et al. 2001). **B** Difractograma obtenido de (MSN). (CIDETEQ).

Microscopio óptico

Esta caracterización fue de tipo guía para conocer su morfología, obteniendo la presencia de varias nanoparticulas sin alta resolución, pero si logrando percibir las esferas dispersadas.

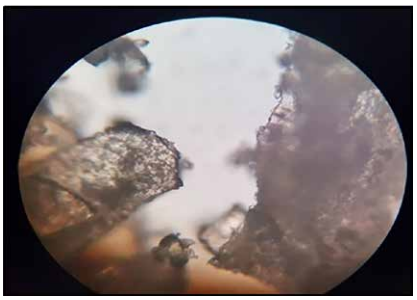
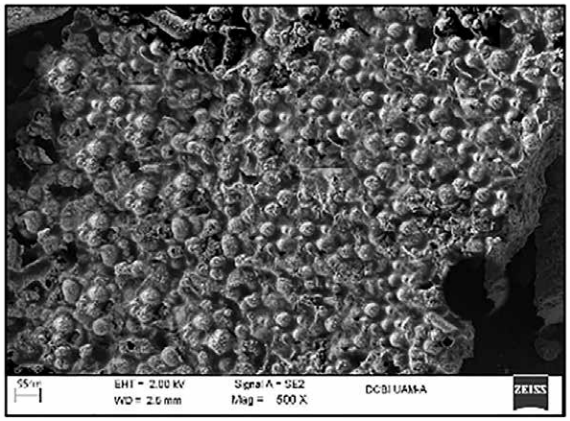


Figura 4. Nanoparticulas de SiO_2 muestra del 26 de noviembre del 2016 microscopio óptico 40x (UTFV, 2017).

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Se confirmó la morfología esférica con un tamaño de partícula de 95 nm, con una ligera aglomeración.

A



B

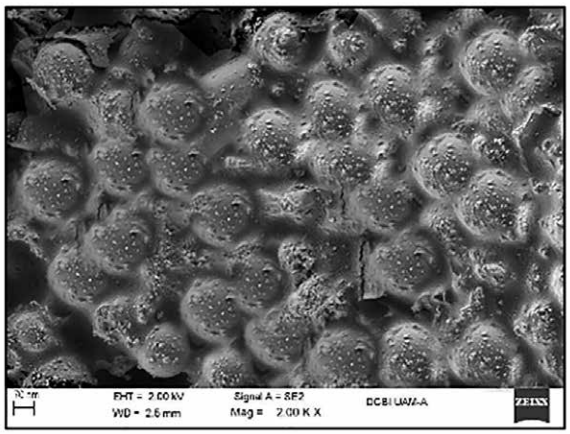


Figura 5. A Microfotografía de SEM de nanoparticulas de SiO2). **B.** Microfotografía de MEM de nanoparticulas de Sio2,, se usó el software imagej para determinar el tamaño de partícula dando como resultado un tamaño de 95nm donde Ase utilizó el equipo Jeol Jsm 5910lv que opera a 2.00 kv, (Laboratorio de materiales, UAM Azcapotzalco, 2017).

Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

La nanopartícula se encuentra perpendicular al plano de visualización se observan los poros como líneas o canales, se usó el software ImageJ para determinar el tamaño de poro de la (Figura 6), midiendo y promediando el valor de 40 poros, y se obtuvo un valor promedio de 2.7 nm.

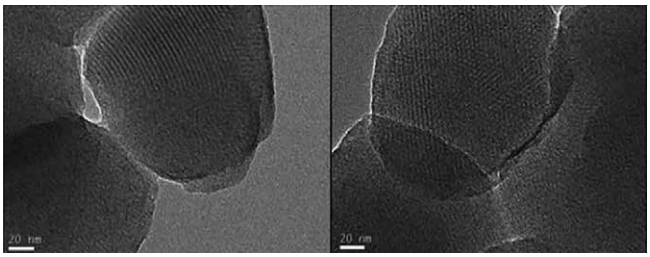


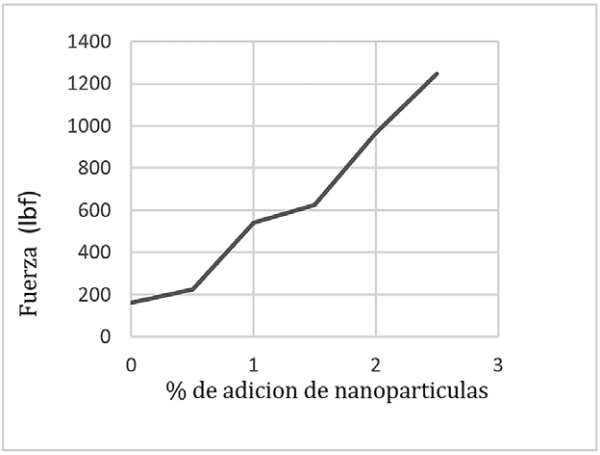
Figura 6. Micrografía del arreglo hexagonal mesoporoso de la MCM-41 realizada mediante TEM a 20nm (Laboratorio de materiales, UAM Azcapotzalco, 2017).

Aplicación, implementación de nanoparticulas de SiO_2 mesoporosas en un cemento

La adición de % MSN, (como se muestra en la tabla 1), se observa el cambio significativo ante la probeta pura, y mientras aumenta el %, su fuerza de compresión es realmente significativa sobre el adicionamiento, con una ganancia de 1,084.72 lbf con el 2.5% de MSN, en comparación con la probeta pura, en la grafica1 con mayor precisión se puede ver incremento que esta genera gracias al %de MSN utilizado.

Tabla 1. Fuerza de compresión obtenida con maquina universal con respecto a la adición de nanoparticulas de SiO_2 (UTFV, 2017).

Cemento con adición de nanoparticulas de SiO2 (%)	Fuerza (lbf)
0	163.17
0.5	225.83
1.0	541.36
1.5	623.81
2.0	965.45
2.5	1247.89



Gráfica 1. Fuerza de comprensión obtenida con maquina universal con respecto a la adicción de nanoparticulas de SiO_2 (UTFV, 2017).

Conclusiones

Existe una gran oportunidad de aporte en la síntesis de MSN, por medio de la síntesis sol-gel se obtuvo un material mesoporoso tipo MCM-41,–con una estructura 2D hexagonal.

La estructura se confirma usando la técnica TEM, donde se observan los arreglos hexagonales de la MCM-41. Tamaño de poro de valor promedio de 2.7 nm y se determinó un tamaño promedio de partícula de 70 nm y una distribución de tamaños bastante angosta y monodispersa.

Al incorporar adiciones nanométricas para mejorar la resistencia mecánica en cemento portland surge un campo de investigación muy prometedor en el área de los nanocompuestos y en el desarrollo de mejores y nuevas aplicaciones como construcciones muy elevadas: Al utilizar porcentajes bajos de nanopartículas (no superiores al 5%) dado que con el incremento en el porcentaje de-está adición se incremente la demanda de agua.

Obteniendo resultados significativos que conforme se van añadiendo las nanoparticulas mesoporosas de SiO_2 al cemento va aumentando la fuerza de compresión en relación a la fuerza ejercida por lo tanto, si es ideal implementar estas MSN al cemento.

Agradecimientos

Agradezco las oportunidades que me ha brindado la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez los cuales han sido incomparables, sobre todo a mis maestros, en especial al M. en C Rodrigo Salazar Salazar, por los conocimientos que me ha otorgado durante mi formación académica y el valioso tiempo desinteresado en apoyar en este artículo.

Referencias

Beck J.S. et al., (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of American Chemical Society*, (114), pp.10834-10843.

Björnström J., Martinelli a., Matic A., Börjesson L. and Panas I (2004). Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. Chemical Phisic Letter, 392 P. 242 – 248.

F. Balas, M. Rodríguez, C. Otero, F. Conde, E. Matesanz, L. Esquivias, J. Ramírez, J. González, M. Vallet, (2007). Structural characterization of nanosized silica spheres, *Solid State Sciences*, vol. 9, pp. 351-356.

Heikkilä T. et al., (2007). Mesoporous silica material TUD-1 as a drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics,* 331(1), pp.133-138.

I.A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. Sipaut, J. Ismail, M. Bakar, R. Adnan, C. Chee, (2007). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles, *Colloids Surf.* A, vol. 294, pp. 102-110.

Kanga S., (2001). Nylon 6/SiO2 Nanocomposites Synthesized by in situ Anionic Polymerization, High Performance Polymers, vol. 18, pp. 355-375, Charman M. (2012) Carbon Inspired. Aplicación de nanomateriales en la industria. Recuperado el 15 de Marzo del 2017 de http://carboninspired2.com/blog/?p=584 46.

Kimb J. (2008). Clickmica. Nanosilica. de clickmica. fundaciondescubre.es/conoce/100-preguntas…/79-ique-es-unnanomaterial.

Kresge C.T. *et al.*, 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquidcrystal.

LI, H, ZHANGOU J. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. Wear 260P 1262 – 1266.

LI, H.; XIAO, H. & OU, J.(2004). A study on mechanical and pressure-sensitive properties of Microestructura del hormigón con adición de nanosílice. Recuperado el 1 de marzo del 2017 de http://repositorio.upct.es/

bitstream/handle/10317/4671/tfg438.pdf?sequence=1 Hielscher.com.

Mar, Rahman I., Sipaut C., Ismail J., Bakar M., Adnan R., Chee C. (2007). Structuralcharacterization of nanosizedsilicaspheres, *Solid State Sciences*, vol. 9, pp. 351-356.

Rios R. (2013). Nuevos materiales y sistemas para la ejecución. Nanosilice. Recuperado el 18 de febrero del 2017 de https://es.slideshare.net/FerminBlanco/nanosilice-19015314.

Rusu G., Rusu E. (2006). An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles, *Colloids Surf*. A, vol. 294, pp. 102-110.

Shih, J. Y., Chang, T. P. & Hsiao, T. Sime. (2006). Recuperado el 1 de febrero del 2017 de http://www.simeingenieros.com/site/?page_id=872 template mechanism. Nature, 359(6397), pp.710-712.

Vallet-Regi, M (2012). ISRN, *Materials Science*, P 1-20,

Vejayakumaran P. (2015). Nanocomposites and nanosilica particles with teos. https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2013/12/17/nanocemento-yaplicacion-de-nanoparticulas-de-silice-en-su-composicion/ Vejayakumaran P.

Polímero de coordinación de europio: síntesis y caracterización

Loera-Serna Sandra*, Martínez Cabrera Jhovany, Castillo Martínez Emma Lourdes, Medina Velázquez Dulce Yolotzin*

Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

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

Recibido:
2/junio/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Polímero de coordinación, tierras raras, MOF

Keywords:
Coordination polymer, rare earths, MOF

RESUMEN

Los polímeros de coordinación, también conocidos como redes metal orgánicas, son materiales sólidos constituidos por un centro metálico (ácido de Lewis) y un ligante orgánico (base de Lewis). Entre los metales que se utilizan para la síntesis de dichos polímeros, se encuentran las tierras raras, como el europio. El objetivo de este trabajo es reportar la síntesis de un polímero de coordinación con europio y el ligante 1,10 fenantrolina; y la caracterización (difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y análisis térmico gravimétrico) del material. El cual se sintetizó en condiciones de temperatura ambiente y con solventes de baja o nula toxicidad. Se logró la síntesis de un material cristalino con transiciones características del ion Eu^{3+} y con una emisión entre el rojo y el azul.

ABSTRACT

Coordination polymers, also known as organic metal networks, are solid materials constituted by a metallic center (Lewis acid) and an organic binder (Lewis base). Among the metals that are used for the synthesis of these polymers are rare earths, such as europium. The aim of this work is to report the synthesis of a coordination polymer with europium and the ligand 1,10 phenanthroline; and the characterization (X-ray diffraction, scanning electron microscopy and gravimetric thermal analysis) of the material. Which was synthesized under ambient temperature conditions and with solvents of low or no toxicity. The synthesis of a crystalline material with characteristic transitions of the Eu^{3+} ion and with an emission between red and blue was achieved.

Introducción

Los polímeros de coordinación sintetizados con tierras raras trivalentes son una clase muy prometedora de materiales para hacer frente a los retos de ingeniería aplicada en la luminiscencia (Allendorf *et al*., 2009; Chen *et al*., 2009; Medina-Velazquez *et al*., 2016). En este trabajo, se discute el potencial de un polímero de coordinación de europio como sistema multifuncional que combina la emisión de luz con propiedades estructurales. Aunque la investigación sobre los polímeros de coordinación luminiscentes se encuentra en su etapa inicial, conocimiento básico sigue siendo necesario. La línea de investigación en este sentido está madurando para nuevas ideas, lo que permite a los dispositivos sensores fotónicos y prototipos, convertirse en una realidad comercial.

Por su parte, el europio trivalente (Eu^{3+}), ha sido considerado como un elemento muy importante y un activador que exhibe emisión roja con un espectro lineal alrededor de 610 nm. Entre los ligantes orgánicos utilizados en la formación de complejos con Eu^{3+}, está la 2,20-bipiridina que se utiliza ampliamente debido a su simple estructura molecular y la fuerte emisión fluorescente. Los compuestos que contienen Eu^{3+} o Tb^{3+} tienen aplicaciones potenciales en las sondas fluorescentes y la conversión o amplificación de la luz. Se ha demostrado que las intensidades luminiscentes de los complejos de tierras raras son fuertemente dependientes de sus ligantes orgánicos (Song *et al*., 2014).

Los carboxílicos aromáticos tienen propiedades luminiscentes debido a la alta eficacia de la conversión luminosa dados pos enlaces coordinados. Es por ello, que en este trabajo se presentan los resultados derivados de la síntesis y del polímero de coordinación de europio y la 1,10-fenantrolina y la caracterización. Las técnicas que se utilizaron para la caracterización del material fueron: difracción de rayos X (DRX) para determinar su estructura cristalina, microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología del sólido, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar la presencia de los grupos funcionales característicos del polímero de coordinación, el análisis térmico gravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica y fotoluminiscencia para determinar la emisión de luminiscencia.

Metodología

La síntesis del polímero de coordinación se realizó a partir de nitrato de europio pentahidratado (Sigma Aldrich, 99.9 %) y el ligante 1,10 fenantrolina (Sigma Aldrich, ≥99 %) en una relación 1:2 así mismo se agregó la cantidad estequiométrica de bicarbonato de sodio (Aldrich, ≥99 %) para la desprotonación del ligante, y se disolvió en una solución de etanol y agua, por 24 horas, posteriormente se centrifugo y lavo dos veces para eliminar el exceso, finalmente los polvos se secaron en una estufa a 50ºC durante 48 h.

La caracterización estructural se realizó con la ayuda de un difractometro Bruker D8 Advance usando una radiación de cobre (1.5428 Å). El espectro FT-IR fue obtenido en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} con un espectrómetro Bruker Tensor-27. Finalmente, las mediciones de fotoluminiscencia (PL) fueron tomadas a temperatura ambiente y presión atmosférica a longitudes de onda de excitación de 283nm, utilizando un espectografo Fluoro Max-P Jobin Yvon (ancho de rejillas 3 nm).

Resultados y discusión

Análisis estructural y morfológico

En la Figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra sintetizada. Los resultados muestran una estructura cristalina con picos bien definidos. La estructura obtenida se comparó con la base de datos de "The Cambridge Structutal Databse" y no se encontró ninguna coincidencia, es decir la estructura obtenida para esté material no se encuentra reportada aún. Es posible entonces realizar la caracterización completa del mismo, sin embargo, es necesario realizar una síntesis de monocristal, para los propósitos de esté trabajo únicamente se buscó determinar las características de luminiscencia con una síntesis sencilla del material y la definición cristalográfica se realizará posteriormente.

Las micrografías obtenidas por MEB del material sintetizado se presentan en la Figura 2. En las imágenes se observa una morfología en forma de láminas cuyos tamaños van de 0.5 a 1.5 μm. Dichas laminas se aglomeran para formar partículas de mayor tamaño (5 μm), el grosor de las láminas es de 0.1 μm aproximadamente.

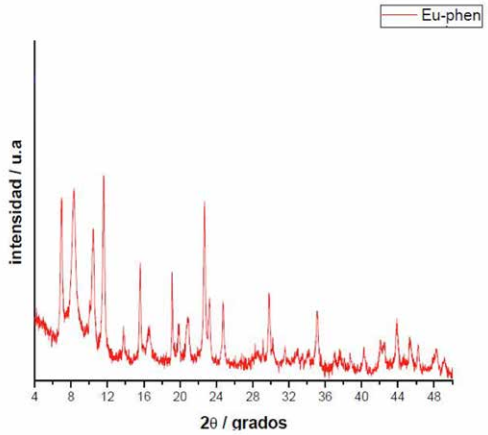


Figura 1. Patrón de difracción del polímero de coordinación sintetizado.

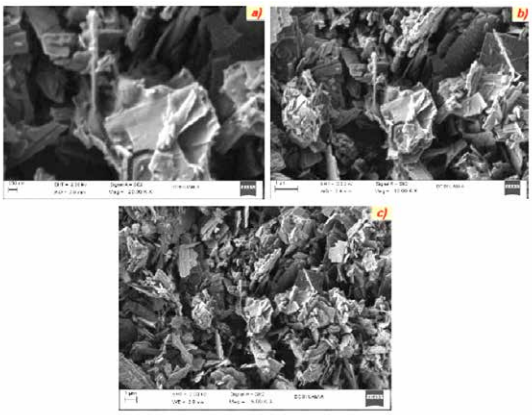


Figura 2. Micrografías del polímero de coordinación de europio con aumentos de 20,000 X, 10,000 X y de 5000 X.

En la Figura 3 se presenta el termograma obtenido para el polímero de coordinación el primer cambio ocurre entre los 111.23 y 243 °C, probablemente debido a la perdida de moléculas de solvente físisorbidas o coordinadas en el material. La siguiente perdida fue del 24.85 %, posteriormente fue del 30.84 % en 421 °C, a estas temperaturas el ligante que no se coordinó a la estructura del material se degrada. Al seguir aumentando la temperatura la siguiente fue del 55.45 %, el último cambio ocurre a los 550 °C, donde se mantiene constante la temperatura y donde el sólido comenzó a degradarse y a esta temperatura alcanzó una pérdida total del 57.3 %. El porcentaje de material remanente se atribuye al óxido del metal que se genera por efecto de la degradación térmica del mismo.

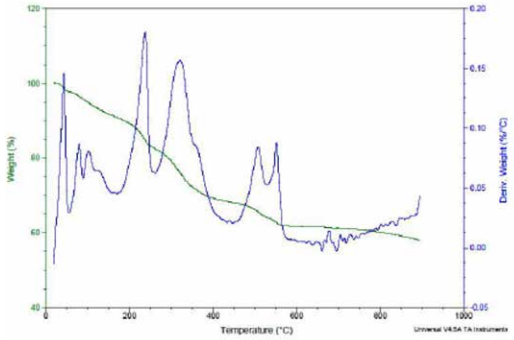


Figura 3. Termograma del polímero de coordinación de Eu.

Luminiscencia

Las propiedades luminiscentes del polímero de coordinación obtenido se muestran en la Figura 4, el espectro de emisión muestra las transiciones $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, donde J=0,1 a una longitud de onda de 590nm y 615nm respectivamente, características del ion Eu^{3+} así mismo se observa una banda ancha con un máximo en 420nm y que corresponde a la emisión del ligante orgánico, 1,10 fenantrolina, dicha emisión posiblemente inicia en la longitud de onda del ultravioleta (>400nm) y continua la emisión hasta el color azul (500nm).

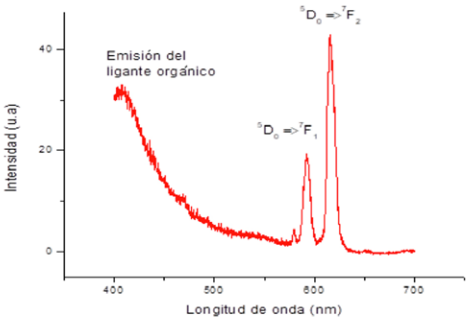


Figura 4. Espectro de emisión de polímero de coordinación.

Por otro lado, de acuerdo con la Figura 5, que corresponde a la coordenada cromática de la emisión de la muestra (0.29,0.18), se observa un corrimiento de la emisión en rojo del europio (0.6, 0.25) hacia el azul (0.2, 0.1).

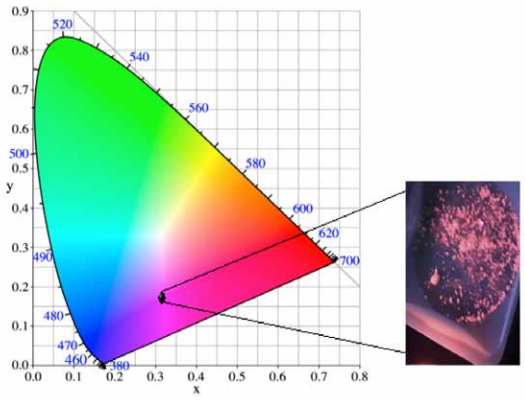


Figura 5. Coordenada Cromática de la emisión luminiscente de la muestra, donde se observa una emisión entre el rojo y el azul.

Conclusiones

En este trabajo se realizó con éxito las síntesis de un polímero de coordinación de europio con una metodología de agitación a temperatura ambiente, y se determinaron las propiedades fisicoquímicas y de luminiscencia con diferentes técnicas de caracterización. Como se observó con la técnica de DRX lo que se obtuvo con el ligante 1,10 fenantrolina fue un material cristalino, aunque de estructura desconocida. El análisis de la espectroscopia de emisión luminiscente señaló, como se esperaba que el material presenta un color rojo emitiendo en 580 nm y 620 nm con transiciones de $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ y $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

El uso de polímeros de coordinación, sintetizados mediante metodología sencillas, en dispositivos electrónicos tales como: pantallas LCD y de celulares, tabletas, computadoras, e incluso podrían utilizarse en sensores biomédicos o en la realización de placas poliméricas con propiedades luminiscentes ya que al contener europio emiten luz en rojo. Pero también debe considerarse que este nuevo material presenta una matriz orgánica y esta tiende a degradarse con mayor rapidez que los lantánidos utilizados ósea europio y terbio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo. Adicionalmente agradecen al Ing. Fernando Almanza por el apoyo para la realización de las micrografías.

Referencias

Allendorf M. D., Bauer C. A., Bhakta R. K., Houk R. J. T. (2009). Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38: 1330-1352.

Chen B., Wang L., Xiao Y., Fronczek F. R., Xue M., Cui Y., Qian G. (2009). A luminescent metal–organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 48: 500-503.

Medina-Velazquez D. Y., Alejandre-Zuniga B. Y., Loera-Serna S., Ortiz E. M., Morales-Ramirez A. D. J., Garfias-Garcia E., Falcony C. (2016). An alkaline one-pot reaction to synthesize luminescent Eu-BTC MOF nanorods, highly pure and water-insoluble, under room conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 18: 352 (1-10).

Song X. Z., Song S. Y., Zhao S. N., Hao Z. M., Zhu M., Meng X., Zhang H. J. (2014). Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Europium (III) Metal–Organic Framework Producing a Multi-responsive Luminescent Sensor. *Advanced Functional Materials*, *24*: 4034-4041.

Producción de H_2 mediante reformado de etanol en fase vapor empleando catalizadores Ni/γ-Al_2O_3 modificados con La_2O_3-CeO_2

Alvarez Sanchez Luis David, 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:
03/junio/2018

Aceptado:
15/julio/2018

Palabras clave
alúmina mesoporosa, lantana-ceria, hidrógeno

Keywords
mesoporous alumina, lantana-ceria, hydrogen

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto sinérgico entre La_2O_3 y CeO_2 en las propiedades fisicoquímicas del catalizador Ni/γ-Al_2O_3 para la producción de hidrógeno en el reformado de etanol en fase vapor. Se sintetizó alúmina mesoporosa por el método sol-gel acoplado al autoensamblaje inducido por la evaporación controlada del solvente para utilizarla como soporte. En seguida, se realizó la impregnación de los soportes, mesoporoso y comercial, al 10 % en peso de La_2O_3, CeO_2 y Ni. Los materiales preparados se caracterizaron por DRX, Fisisorción de N_2, MEB, Análisis elemental y NH_3-TPD; encontrándose que se obtuvo un catalizador nanoestructurado con baja concentración de sitios ácidos activos en relación al material no modificado con La_2O_3–CeO_2. En la evaluación catalítica el catalizador de níquel soportado en alúmina mesoporosa Ni/La-Ce-AM mostró hasta tres veces más producción de hidrógeno que el catalizador Ni/γ-Al_2O_3; notable estabilidad hidrotérmica a una temperatura de reacción de 500°C y lenta desactivación.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the synergic effect between La_2O_3 and CeO_2 in the Ni/γ-Al_2O_3 physicochemical properties for hydrogen production via ethanol steam reforming. Mesoporous alumina was synthesized by sol-gel method coupled to evaporation induced self-assembled in order to use as support. Afterwards, mesoporous alumina and commercial alumina were impregnated at 10% wt. La_2O_3, CeO_2 and Ni. The prepared materials were characterized by XRD, Nitrogen Physisorption, SEM, Elemental Analysis and NH3-TPD. It was found out a nanostructured catalyst with a low concentration of active acid sites in relation to the material not modified with La_2O_3–CeO_2. Catalytic performance of Ni/La-Ce-AM, catalyst supported in mesoporous alumina promoted with La_2O_3-CeO_2, showed up three times more hydrogen production than Ni/γ-Al_2O_3 catalyst; remarkable hydrothermal stability at reaction temperature of 500°C and slow deactivation.

Introducción

En el pasado, la madera y el carbón eran las fuentes primarias de energía. Sin embargo, en el siglo XX después del descubrimiento del petróleo, este se transformó en la fuente primaria de energía para el transporte. Como el petróleo y el gas natural son reservas no renovables con una vida útil limitada, es necesario resolver el problema energético del futuro (Bilal y Jackzon, 2017). Hoy en día, la mayor parte de la energía que usamos proviene de combustibles fósiles. Nuestra dependencia de los combustibles fósiles como fuentes de energía primaria ha sido causa de serios problemas ambientales, es decir, contaminantes del aire y emisiones de gases de efecto invernadero, (Osorio-Vargas et al., 2015). En respuesta a estas preocupaciones, se están realizando continuos esfuerzos para buscar alternativas limpias y renovables para un desarrollo sostenible. En la actualidad, el hidrógeno producido por la explotación de los recursos renovables es reconocido como uno de los portadores de energía más prometedora del futuro. Desafortunadamente, el hidrógeno no está disponible en la tierra en forma elemental; así que tiene que ser producido usando otras fuentes. Este energético se produce en gran medida a partir de combustibles fósiles, que representan el 96% del volumen total (48% del gas natural, 30% de la refinería/ productos químicos de escape, 18% del carbón). Sin embargo, en las dos últimas décadas, los investigadores en esta área han trabajado para desarrollar tecnologías para producir hidrógeno con el objetivo de usar el hidrógeno como un vector de energía limpia (Iulianelli et al., 2016).

Actualmente existen varios caminos para obtener el hidrógeno, algunos de ellos se encuentran en etapa de desarrollo y otros en etapa de experimentación como el reformado de etanol en fase vapor (ESR), la oxidación parcial (POX) y el reformado con vapor oxidativo (OSR), son rutas eficaces para producir hidrógeno a partir del bioetanol (Armor, 1999). Entre las anteriores, la producción de hidrógeno mediante el reformado húmedo de hidrocarburos y alcoholes ha sido estudiada de manera muy amplia, debido a lo práctico del proceso y la generación en su mayoría de productos como el CO_2, agua e hidrógeno.

Reformado húmedo de etanol

Por otro lado, el reformado húmedo de etanol (C_2H_5OH) no sólo puede ser considerado un proceso con generación de gases de efecto invernadero nulo (puesto que son las mismas plantas las que fijan el CO_2 mediante el proceso de fotosíntesis), sino conjuntamente es un proceso que promueve el uso de fuentes renovables tales como el bioetanol.

De manera sencilla se puede describir el reformado húmedo de etanol como un proceso químico en el que el etanol reacciona con agua a través de un proceso catalítico. Donde un aumento en el gas de vapor de agua incrementa la producción de hidrógeno, como consecuencia de haber completado la reacción pasando de CO (obtenido en una relación de alimentación equimolar) a CO_2 (Gallucci et al., 2008).

Así encontramos que la reacción con mayor producción de hidrógeno es la (1), en la cual por cada mol de etanol se obtienen 6 moles de hidrógeno.

$$C_2H_5OH + 3H_2O \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \qquad (1)$$

$$\Delta H^{\circ 0}{}_{298} = 157.09\ kJ/mol$$

Ésta es una reacción fuertemente endotérmica, la cual implica varias reacciones intermedias: deshidrogenación de etanol; ruptura de los enlaces carbono-carbono de las especies formadas en la superficie de las partículas de catalizador para producir monóxido de carbono (CO) y metano (CH4), y reformado con vapor de agua de los productos intermedios con un átomo de carbono en la propia superficie catalítica para generar H_2 (Navarro et al, 2004).

$$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3CHO + H_2 \qquad (2)$$

$$C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (3)$$

$$CH_3CHO \leftrightarrow CO + CH_4 \qquad (4)$$

$$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad (5)$$

$$C_2H_4 + 2H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2 \qquad (5')$$

$$CH_3CHO + H_2O \leftrightarrow 2CO + 3H_2 \qquad (5'')$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow C_2O + H_2 \qquad (6)$$

Resultado de ello dentro del reformado de alcoholes las temperaturas de reacción bajas provocan que productos como el H_2 y el CO_2 fácilmente se transformen, convirtiéndose en metano y agua. Y así, productos como el hidrógeno y bióxido de carbono crecen con el aumento en temperatura mientras que el metano disminuye. Por esta razón, dentro de este proceso tanto la selectividad y conversión de los productos dependerán de las características del catalizador usado, así como de las condiciones de operación (Byrd et al., 2007). Una de las propuestas para mejorar el reformado de etanol en fase vapor (ESR, por sus siglas en inglés) es

la modificación de Al_2O_3 con adición de metales alcalinos, óxidos de tierras raras y otros óxidos básicos, que disminuyan la acidez, mejoren la movilidad del oxígeno y promuevan una mejor dispersión del metal evitando al mismo tiempo el sinterizado del mismo (Ni et al., 2007). Por lo que en este trabajo se propuso utilizar alúmina mesoporosa modificada con La_2O_3 y CeO_2 por el método de impregnación incipiente; con el propósito de modular la acidez del soporte y a su vez favorecer la producción de hidrógeno en comparación con catalizadores no modificados con tierras raras; en el reformado de etanol en fase vapor.

Metodología

Preparación del soporte

Se preparó alúmina mesoporosa por medio del método sol-gel acoplado al autoensamblaje inducido por la evaporación del solvente, dicho procedimiento es reportado en la referencia (López-Pérez et. al., 2013). La síntesis se realizó 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.

Impregnación húmeda de los soportes (mesoporoso y comercial)

El soporte de alúmina mesoporosa se modificó con La_2O_3 y CeO_2 por el método de impregnación incipiente. Se añade una cantidad adecuada de solución acuosa de $Ce(NO_3)_3 \bullet 6H_2O$ y $La(NO_3)_3 \bullet 6H_2O$ en cantidades suficientes para obtener un material que contenga 10% de La_2O_3 y 10% en peso de CeO_2. Después de cada impregnación, el soporte se secó a 100 °C durante 0.5 hora y, finalmente se calcino 650 °C durante 6 horas en atmósfera de aire. Finalmente, la alúmina mesoporosa ya modificado con tierra raras se utilizó como soporte de Ni. La carga de níquel se preparó por impregnación incipiente con una solución acuosa de nitrato de níquel, Ni $(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$ al 99.9% de pureza, siguiendo el procedimiento antes mencionado, para obtener un catalizador con 10% en peso de Ni. La muestra se secó a 100 °C durante una noche, seguida de una calcinación a 550 °C. También se realizó la impregnación de níquel sobre alúmina mesoporosa sin modificación con tierras raras y gamma-alúmina comercial en cantidades suficientes para obtener 10 % en peso de níquel dispersado para estudios comparativos con los modificados con La_2O_3 y CeO_2.

Caracterización de los catalizadores

Para conocer las propiedades fisicoquímicas de todos los materiales preparados, éstos 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: rango=4-80(2θ), tamaño de paso = 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. Los materiales fueron degasificados a 300°C durante 16 horas con flujo de nitrógeno. Las isotermas de nitrógeno se realizaron a temperatura de -196°C. Se empleó el método BET para calcular el área superficial.

Termodesorción Programada de Amoniaco (NH_3-TPD)

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 (MEB)

La toma de microscopías, así como el análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) de los materiales sintetizados 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.

Evaluación Catalítica

Previo a cada evaluación catalítica con los diferentes materiales, se colocó en un reactor de lecho fijo (RLF) una mezcla del catalizador (50mg de sílice inerte con 50 mg de catalizador) para realizar in situ la reducción de cada catalizador, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min hasta la temperatura de 450°C donde se mantuvo por 3 horas en atmosfera de hidrógeno. Es importante mencionar que se realizó un estudio termodinámico para trabajar con las condiciones de operación óptimas eligiéndose las siguientes: temperatura constante de reacción de 500°C y relación de alimentación agua/ etanol = 3:1. Se estudió el efecto de tres diferentes flujos de alimentación: 0.5 ml/s, 1.0 ml/s y 1.25 ml/s.

Se construyó un tren de reacción como se muestra en el esquema de la figura 1.

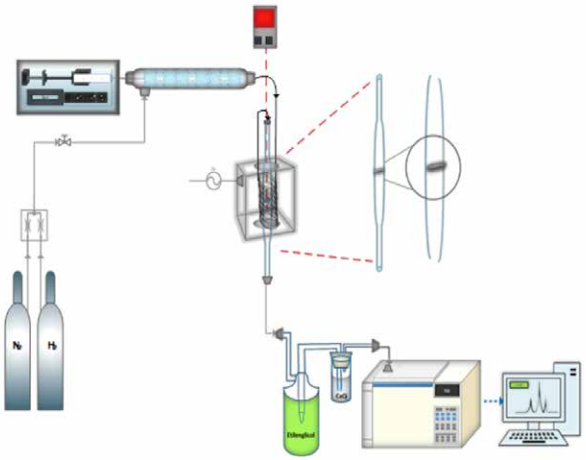


Figura 1. Esquema del tren de reacción empleado en las pruebas de actividad catalítica.

Funcionamiento del tren de reacción

El tren de reacción de la figura 1 está compuesto por cuatro zonas específicas: la primera de ellas es la zona de alimentación que consta de una bomba perfusora para dosificar electrónicamente la cantidad de la mezcla agua-etanol alimentada al sistema, que a su vez está contenida en una jeringa. Esta mezcla pasa a través de un evaporador, el cual a su vez se encuentra conectado a una línea con flujo de gas inerte N_2, para pasar a través de un serpentín, el cual es precalentado por el horno a la temperatura de reacción. En seguida llegan los reactivos en fase vapor a la segunda zona que es la zona de reacción, esta zona consta básicamente del RLF. A la salida del reactor se pasa a la tercera zona llamada zona de separación, que consta de un condensador, el cual se encuentra a una temperatura de 10°C seguido de una trampa de $CaCl_2$ y, finalmente pasar a la cuarta y última zona que es la zona de análisis que está compuesta por un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica.

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de Rayos X

La figura 2 muestra los patrones de DRX de los materiales sintetizados donde se observan los picos característicos de estos materiales. En todos los soportes se detectan los picos de difracción 2θ igual a 37°, 42°, 46°, 62° y 67°, característicos de la γ-Al_2O_3. El espectro de los materiales impregnados presenta, adicionalmente a las reflexiones de γ-Al_2O_3; picos de difracción a ángulos 2θ de 27°, 57°, 64° y 77° atribuibles a CeO_2 mientras que la difracción de 44° pertenece al NiO.

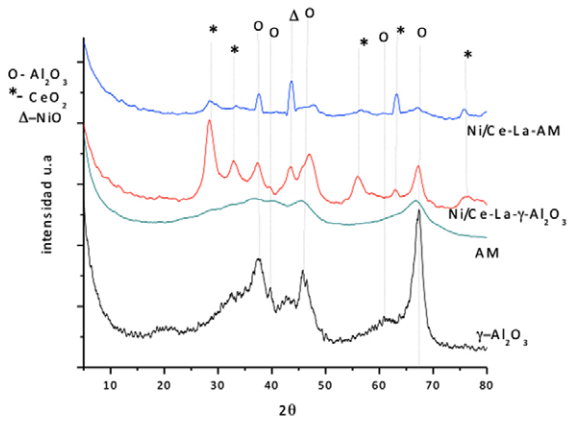


Figura 2. Patrones de DRX de los soportes AM y γ-Al_2O_3 así como de los catalizadores Ni/La-Ce-AM y Ni/La-Ce-γ-Al_2O_3.

Fisisorción de Nitrógeno

En la tabla 1 se presentan los resultados de las propiedades texturales de la alúmina mesoporosa (AM), la gamma-alúmina comercial (γ-Al_2O_3) y el catalizador de Níquel soportado en la alúmina modificada con La_2O_3–CeO_2 (Ni/La-Ce-AM). La AM tiene un área superficial de 303 m^2/g que al incorporar el La_2O_3 y CeO_2 disminuye hasta 277 m^2/g, es una disminución del 8.6 %.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de Poro cm^3/g	Diámetro de poro (nm)
AM	303	0.48	4.7
γ-Al_2O_3	166	0.27	5.5
Ni/La-Ce-AM	277	0.26	3.7

Realmente es muy baja esta reducción, lo que nos sugiere que la incorporación de La_2O_3 y CeO_2 también le brindan estabilidad térmica al soporte de alúmina mesoporosa. Por otra parte, la figura 3 muestra la isoterma del catalizador Ni/La-Ce-AM. Es una isoterma tipo IV (Thommes et. al., 2015) característica de materiales mesoporosos con lazo de histéresis tipo H2 que es indicativo de que los poros tienen una forma cilíndrica con cuello de botella, clasificación designada por la Unión

Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés).

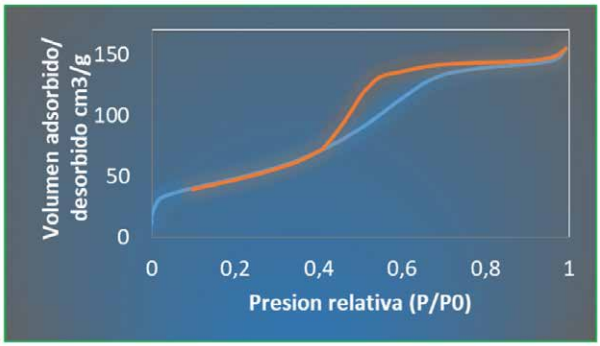


Figura 3. Isoterma de fisisorción de N_2 del catalizador Ni/La-Ce-AM.

Termodesorción Programada de Amoniaco

En la tabla 2 se presenta la distribución de sitios ácidos activos de los materiales estudiados. Se puede observar que el catalizador Ni/γ-Al_2O_3 presentan la mayor cantidad de sitios ácidos activos (1.8812 mmol NH_3/g cat.) en comparación del catalizador Ni/La-Ce-AM (1.2556 mmol NH_3/g cat.). También se observa en dicha tabla que la incorporación de La_2O_3–CeO_2 promueve la disminución de la concentración de sitios ácidos activos de fuerza media y alta del catalizador Ni/La-Ce-AM.

Tabla 2. Resultados de la concentración de sitios ácidos activos de los materiales estudiados por medio de NH_3-TPD.

Material	Concentración de sitios ácidos activos (mmol NH_3/g cat)			
	100> T <300°C	300> T <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
γ-Al_2O_3	0.2145	0.0628	0.0916	0.3689
Ni/ γ-Al_2O_3	0.8510	0.5862	0.4440	1.8812
Ni/La-Ce-AM	1.1651	0.0713	0.0192	1.2556

Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental

La figura 4 muestra dos microscopias electrónicas de barrido en una escala mínima de 100 µm y magnificación de 100X de los catalizadores preparados con soporte de AM y γ-Al_2O_3 respectivamente, a) Ni/La-Ce-AM y b) Ni/La-Ce-γ-Al_2O_3; donde se puede observar la topología de ambas muestras distinguiéndose claramente que el catalizador Ni/La-Ce-γ-Al_2O_3 está conformado por cúmulos de pequeñas partículas a diferencia del otro catalizador.

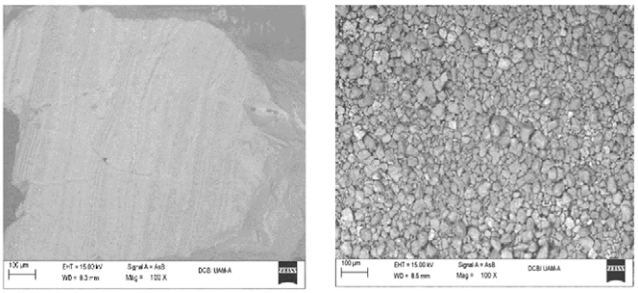


Figura 4. Microscopias electrónicas de barrido de los materiales: Izquierda Ni/La-Ce-AM y derecha Ni/La-Ce-γ-Al_2O_3.

Por otra parte, en la tabla 3 se reporta el análisis elemental de los catalizadores mencionados arriba. Se puede observar la presencia de todos los elementos que se esperaba encontrar en la formulación del catalizador a excepción de la presencia de carbono; suponemos es debida a que en dicho análisis se emplea cinta de grafito para fijar la muestra en el porta muestra del equipo donde se montan las muestras para el análisis.

Cabe resaltar que la carga teórica de níquel en % peso se calculó para tener el 10% en ambos materiales, sin embargo, el catalizador soportado en la alúmina porosa presentó 25.29 % peso, valor que está muy por encima de lo que se esperaba obtener. Esta diferencia tan grande la atribuimos a las características inherentes del soporte de alúmina mesoporosa (alta área superficial y distribución de tamaño de poro unimodal, ver tabla 1) que favorece la dispersión tanto de los promotores de La_2O_3–CeO_2 como de níquel. Sin embargo, es muy importante mencionar que esta técnica de caracterización es muy puntual y se tendrían que realizar un buen número de análisis para tener un resultado más confiable.

Tabla 3. Análisis elemental por la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de los materiales estudiados.

Elemento	Ni/La-Ce-AM %peso	Ni/La-Ce-γ-Al_2O_3 %peso
Ni	25.29	12.14
La	6.64	8.23
Ce	6.49	11.79
O	36.85	35.77
Al	21.36	29.55
C	3.37	2.52
TOTAL	100	100

Evaluación Catalítica

En la figura 5 se reportan los resultados de actividad catalítica en términos de producción de hidrógeno del catalizador Ni/La-Ce-AM, donde se pueden observar dos regiones en la curva a 0.5 ml/s. La primera desde el inicio de la reacción hasta un tiempo aproximado de 35 minutos, donde se observa una baja actividad, pero a partir de ese punto, se aprecia claramente que la producción de hidrógeno aumenta hasta el minuto 60 y después de ese tiempo se mantiene estable. Comparando las dos curvas de flujos de 1.25 ml/s y 1 ml/s con la de 0.5 ml/s, presentan una baja producción de hidrógeno en comparación a ésta, aunque se mantiene estable la producción de hidrógeno. Durante la evaluación del material no se encontró una tendencia a la desactivación, por lo cual podemos decir que a estas condiciones de reacción el catalizador preparado con alúmina mesoporosa (Ni/La-Ce-AM) promovió aún más la producción de hidrógeno (6.5 x 10^{-6} moles) que el catalizador preparado con alúmina comercial, Ni/La-Ce-γ-Al_2O_3, (4.5 x 10^{-6} moles).

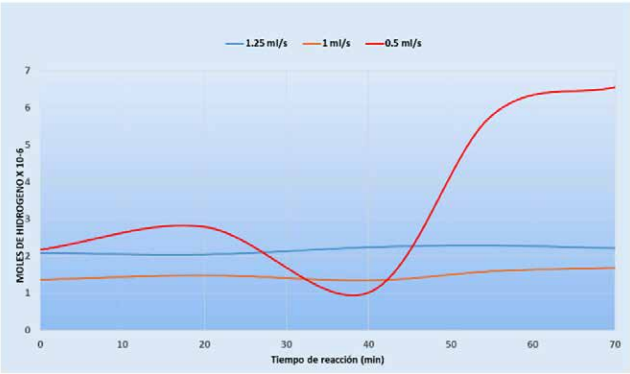


Figura 5. Producción de H_2 vs tiempo de reacción mediante el catalizador Ni/La-Ce-AM a 500 °C; relación agua - etanol = 3:1 a tres diferentes flujos de alimentación.

También se observó que la incorporación de La_2O_3-CeO_2 favorece la producción de hidrógeno y evita la pronta aparición de depósitos de carbono. Resultados que contrastan con los obtenidos con los catalizadores de níquel sin la modificación del soporte con tierras raras (Ni/Al_2O_3-Comm; Ni/OMA y Ni/OMA-Si) que reporta Rubio-Romero (Rubio-Romero, 2018). La figura 6 muestra dichos resultados del experimento que se realizó a 500 °C; relación agua-etanol = 3:1 y un flujo de alimentación de 0.5 ml/s.

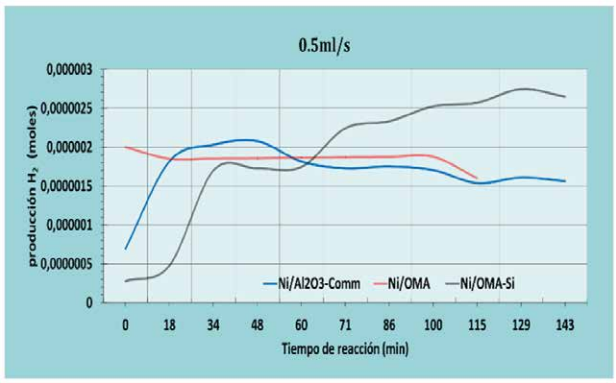


Figura 6. Producción de H_2 vs tiempo de reacción con catalizadores de Ni soportados en diferentes alúminas a 500 °C; relación agua - etanol = 3:1 y flujo de alimentación de 0.5 ml/s.

En la figura 6 también se puede observar un aumento en la producción de hidrogeno con el catalizador Ni/OMA-Si a partir de los 50 minutos hasta los 178 minutos. El catalizador Ni/OMA presenta un estado de régimen estacionario desde el inicio, seguido de una tendencia de desactivación más rápida. En el caso de Ni/Al_2O_3-Comm se observa que alcanza su régimen estacionario a partir de los 60 minutos pero con tendencia de desactivación. En esta segunda etapa se corroboró que el catalizador estabilizado con sílice, Ni/OMA-Si, alcanzó una mayor producción de hidrógeno (2.28 x10^{-6} moles) comparado con los otros dos catalizadores. Este resultado lo atribuimos a la disminución de la concentración de los sitios ácidos activos (ver tabla 2) de dicho catalizador debido a la incorporación de silicio. Sin embargo, esta serie de catalizadores tendió a desactivarse a mucho más temprana hora alcanzando la conversión más alta de 2.28 x10^{-6} moles con el catalizador Ni/OMA-Si después de dos horas de reacción. Para los casos donde el soporte del catalizador es mesoporoso, se concluye que la producción de hidrógeno se favorece al flujo más lento que fue de 0.5 ml/s (ver figuras 5 y 6).

Comparando la producción de hidrógeno que se obtuvo con ambos catalizadores a las mismas condiciones de reacción: Ni/La-Ce-AM vs Ni/OMA-Si, 6.5 x 10^{-6} moles/ 2.28 x10^{-6} moles = 2.85; esto es aproximadamente tres veces más la producción de hidrógeno con el catalizador modificado con La_2O_3 –CeO_2.

Conclusiones

Mediante la técnica de impregnación incipiente fue posible incorporar La_2O_3 y CeO_2 en los soportes de alúmina, así como la fase activa de níquel. Esto se evidenció a través de los análisis obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización empleadas.

La sinergia entre La_2O_3 –CeO_2 moduló la acidez del soporte, lo cual favoreció la producción de hidrógeno al evitar reacciones secundarias como la deshidratación de etanol a etileno.

La producción de hidrógeno que se obtuvo con el catalizador Ni/La-Ce-AM a las mismas condiciones de reacción que con el catalizador Ni/OMA-Si es aproximadamente tres veces más alta.

Agradecimientos

Al Área de Química de Materiales, UAM-Azc., por la realización de los análisis de fisisorción de nitrógeno.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la División de CBI, UAM-Azc., por los análisis realizados.

Al Laboratorio de Microscopia Electrónica de la División de CBI de la UAM-Azc., por las microscopías y análisis elemental.

Referencias

Armor J. N. (1999). The multiple roles for catalysis in the production of H_2, *Applied Catalysis A: General*, 176: 159-176.

Bilal M, Jackson S. D. (2017). Ethanol steam reforming over Pt/Al_2O_3 and Rh/Al_2O_3 catalysts: The effect of impurities on selectivity and catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*, 529: 98–107.

Byrd A. J., Pant K. K., Gupta R. B. (2007). Hydrogen production from glucose using Ru/Al_2O_3 catalyst in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 46 (11): 3574-3579.

Gallucci F., De Falco M., Tosti S., Marrelli L., Basile A. (2008). Ethanol steam reforming in a dense Pd–Ag membrane reactor: A modeling work. Comparison with the traditional system, *International journal of hydrogen energy*, 33: 644 – 651.

Iulianelli A, Liguori S., Vita A., Italiano C., Fabiano C., Huang Y., Basile A. (2016). The oncoming energy vector: hydrogen produced in Pd-composite membrane reactor via bioethanol reforming over Ni/CeO_2 catalyst, *Catalysis Today*, 259: 368–375.

López-Pérez L., Perdriau S., ten Brink G., Kooi B. J., Heeres H.J., Melian-Cabrera I., (2013), Stabilization of self-assembled: alumina mesophases, *Chemistry of Materials,* 25: 848-855.

López-Pérez L., Zarubina V., Mayoral A., Melian-Cabrera 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.

Navarro R.M., Peña M.A., Merino C., Fierro J.L.G., (2004) Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over carbon-supported copper catalysts, *Topics in Catalysis,* 30-31(1):481–486.

Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. (2007). A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy,* 32(15): 3238–3247.

Osorio-Vargas P., Flores-González N. A., Navarro R. M., Fierro J. L.G., Campos C. H., Reyes P. (2015). Improved stability of Ni/Al_2O_3 catalysts by effect of promoters (La_2O_3, CeO_2) for ethanol steam-reforming reaction, *Catalysis Today*, 259: 27–38.

Rubio-Romero R., (2018), Níquel soportado en gamma-alúmina mesoporosa para el reformado de etanol en fase vapor, *Proyecto de Integración*, UAM-Azc.

Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodríguez-Reynoso F., Rouquerol J., Sing K. 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(9-10): 1051-1069.

Polímeros

Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables

Burelo Torres José Manuel[1,2]*, Olivares Jiménez Adileily[2], Tlenkopatchev Mikhail A[†1], Gutiérrez Flores Selena[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

*Autor para correspondencia: jmburelo@comunidad.unam.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
23/julio/2018

Palabras clave:
Poliuretanos (PUs), biodegradación, metátesis

Keywords:
Polyurethanes (PUs), biodegradation, metathesis

RESUMEN

Los Poliuretanos (PUs) son polímeros ampliamente utilizados, como: espumas, adhesivos, embalaje, componentes de automóviles, entre otros. Sin embargo, después de su ciclo de vida, no reciben un tratamiento de reciclaje. Además, su degradación es lenta en condiciones naturales. Debido a la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la reducción de las reservas de petróleo, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables y PUs biodegradebles ha atraído recientemente la atención. En este trabajo fueron sintetizados PUs utilizando 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol (diol saturado) y dioles insaturados ***tipo I***: *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol y ***tipo II***: dioles derivados de la degradación vía metátesis de hule natural e industrial. La obtención de PUs insaturados (rendimientos superiores al 90%) se confirmó mediante las técnicas de ^{1}H-RMN, FT-IR y GPC. Para los PUs, las propiedades térmicas mostraron una T_d desde 299°C hasta 389°C. La incorporación de dioles insaturados podría facilitar la degradación de PUs mediante procesos naturales o químicos.

ABSTRACT

Polyurethanes (PUs) are widely used polymers, such as: foams, adhesives, packaging, automobile components, among others. However, after its cycle-life are not receive a recycle treatment. In addition, its degraded slowly in natural conditions. Thus, due to the growing concern for the protection of the environment and the reduction of oil reserves, the synthesis of PUs from renewable resources and biodegradable PUs has recently attracted attention. In this work, PUs were synthesized using Tolylene-2,4-Diisocyanate (TDI), 1,4-Butanediol (saturated diol) and unsaturated diols ***type I:*** *cis*-2-Butene-1,4-diol, 9-Decen-1-ol and ***type II:*** diols produced from the metathesis degradation of both natural and industrial rubber. Unsaturated PUs were obtained (yields greater than 90%) and it was confirmed by the techniques of ^{1}H-NMR, FT-IR and GPC. Thermal properties showed that Td ranging from 299 °C to 389 °C. The incorporation of unsaturated diols could facilitate the degradation of PUs through natural or chemical process.

Introducción

Los poliuretanos (PUs) representan una clase de polímeros que han encontrado un uso generalizado en los campos de la medicina, automotriz e industrial. Los poliuretanos se pueden encontrar en productos tales como muebles, revestimientos, adhesivos, materiales de construcción, fibras, almohadillas, pinturas, elastómeros y pieles sintéticas (Howard, 2002).

El consumo mundial de plásticos se incrementó de 1.5 millones de toneladas por año en 1950 a 265 millones de toneladas por año en el 2011. De tales cifras, los PUs con una participación del 6-7% representan el sexto lugar mundial, dentro del consumo de los plásticos. Más de las tres cuartas partes del consumo mundial de PUs está en forma de espumas. Tan solo en los Estados Unidos, la producción de PUs aumentó de 45 mil toneladas, en 1960, a 2.72 millones de toneladas, en el 2004 (Uhlig, 1999; Cregut, 2013).

El incremento en la demanda de PUs deriva en que están reemplazando a los polímeros convencionales por varias razones. Por ejemplo, el gobierno de los Estados Unidos está eliminando el neopreno (hule que contiene grupos cloro) en la marina, aviones y revestimientos porque son fuentes de compuestos orgánicos volátiles peligrosos para el medio ambiente (Hegedus *et al*., 1989). Fabricantes de automóviles están reemplazando caucho de látex en asientos de automóviles e interiores por relleno con espuma de PUs debido a una menor densidad y mayor flexibilidad (Ulrich, 1983).

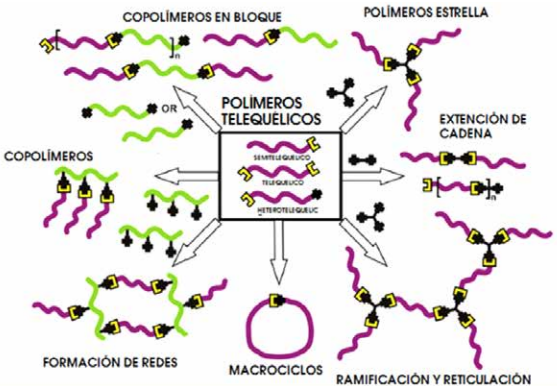
Otras ventajas de los PUs son que tienen una mayor resistencia a la tracción y mayores puntos de fusión, por lo que son más duraderos (Bayer, 1947b). También, su resistencia a la degradación por la humedad, los aceites y los disolventes; los hacen excelentes para el reemplazo de plásticos (Saunders y Frisch, 1964). Además, como revestimientos, exhiben una excelente adhesión a sustancias químicas, resistencia a la abrasión, propiedades eléctricas y resistencia a la intemperie con fines industriales (Saunders y Frisch, 1964; Fried, 1995).

Como se puede observar, se ha revolucionado el mercado de los materiales sintéticos, debido a su versatilidad y resistencia física y química; sin considerar la acumulación en el planeta, debido a su difícil degradación.

Por otra parte, la producción mundial de espuma de PUs aumentó de 8.5 millones de toneladas, en el 2000, a 10.8 millones de toneladas, en el 2004. En Europa, en el 2012, de 57 millones de toneladas del plástico producido, el 7.4% pertenece a PUs; y el 38% del total de residuos en los vertederos, son plásticos. La alta producción de PUs y la lenta degradación después de su vida útil han generado una gran acumulación y graves problemas de gestión de residuos. (Cangemi *et al.,* 2008).

En México, se estima que más del 11% de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos, los PUs con una producción de 69 mil toneladas, en el 2001. La capacidad de la industria de resinas sintéticas alcanzó aproximadamente 2.5 millones de toneladas, de las cuales el 77% corresponde a resinas termoplásticas y el 23% a resinas termoestables, dentro de las cuales se encuentran los PUs (Cristán, 2003). En el 2011, más de 4 millones de toneladas de residuos plásticos fueron enviados a vertederos (INEGI, 2012). Dado el desarrollo económico e industrial, en nuestro país se produce maquinaria, bienes de inversión y de consumo y, como consecuencia de estos procesos, se generan residuos y desechos que en conjunto producen contaminación ambiental.

Debido a lo antes mencionado, se deben de desarrollar materias primas a partir de recursos naturales para la síntesis de polímeros, así como, para la síntesis de poliuretanos biodegradables. La metátesis olefínica abre esta posibilidad utilizando el hule natural como recurso renovable (Tlenkopatchev, 2013; Gutiérrez, 2010; Burelo, 2018) para la síntesis de compuestos con grupos terminales -OH, compuestos hidroxitelequélicos; o dioles insaturados (ver esquema 1, aplicaciones de los compuestos telequélicos).



Esquema 1. Aplicaciones de los compuestos telequélicos (Mohd, 1998).

Desde su descubrimiento en los años 40 por Otto Bayer (Bayer, 1947 a), los PUs se han convertido en uno de los seis materiales poliméricos sintéticos principales a nivel mundial. Los PUs se obtienen mediante la reacción de policondensación entre un diisocianato y dioles saturados. Los PUs saturados son materiales muy estables, por lo que su degradación mediante rutas naturales o químicas es un proceso difícil.

La mayoría de los dioles o polioles que se utilizan para la síntesis de PUs son obtenidos de recursos petrolíferos. Sin embargo, con la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la disminución de reservas petrolíferas, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables (PUs biodegradables) ha atraído recientemente mucho la atención (Cavaco y Almeida, 2012).

Este trabajo se enfocó en el estudio de PUs saturados e insaturados; sintetizados a partir de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol (diol saturado) y dioles insaturados como: *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol (***dioles tipo I***) y dioles derivados de la degradación vía metátesis de hule natural e industrial (***dioles tipo II***). La incorporación de dioles insaturados en los PUs, podría facilitar su degradación mediante procesos naturales o químicos, debido a la energía y reactividad de los dobles enlaces presentes en la cadena principal. Esto será comprobado a través de la biodegradación de PUs saturados y de PUs insaturados empleando consorcios microbianos.

Metodología

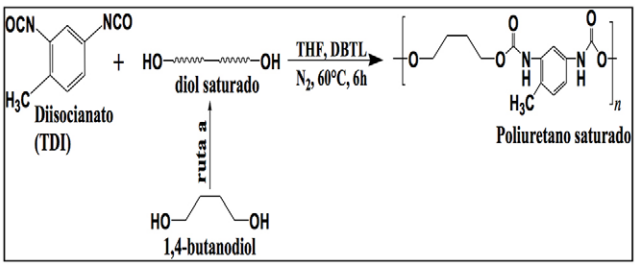
Materiales

2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol, *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol, catalizador DBTL dibutilestaño dilaurato (para las reacciones de policondensación), catalizador Hoveyda-Grubbs 2ª gen., (para las reacciones de metátesis), todos estos reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Hule Natural (HN) 99.9% *cis*-1,4-Poliisopreno (especie *hevea brasiliensis*), M_n=1.78X10^6, proveniente de Guatemala o de México (Tabasco y Oaxaca), hule industrial (copolímero poliestireno-butadieno-estireno SBS), con 30% *wt.* PS.

Procedimiento

Los PUs fueron sintetizados por reacciones de policondensación utilizando diferentes tipos de dioles (***dioles tipo I*** y ***dioles tipo II***), por diferentes rutas de reacción ***(ruta a, b, c*** y ***d***).

Síntesis de PUs saturados: para producir estos compuestos, se empleó la primera ruta, ***ruta a*** (ver esquema 2), la cual consiste en una reacción de policondensación entre el TDI y 1,4-butanodiol (diol saturado). Los reactivos fueron añadidos en un matraz, en una relación molar [NCO]/[OH]=1.2, utilizando THF como disolvente (10% *m/m*) y dibutilestaño dilaurato como catalizador [DBTL]/[OH]=0.04. Las reacciones se llevaron a cabo en atmosfera inerte (N_2) a 60° C, por 6h -12 h de reacción. Los productos obtenidos se precipitaron en una solución de metanol y se lavaron de 2-3 veces, se secaron a 50 °C al vacío. Los rendimientos se determinaron por gravimetría.

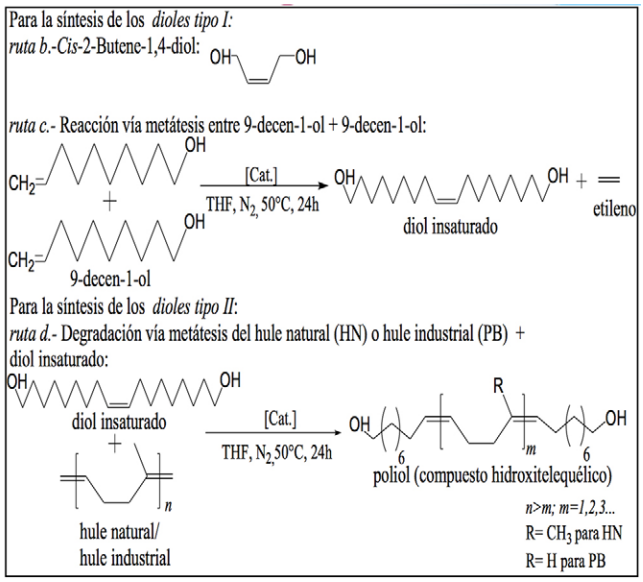


Esquema 2. Síntesis de poliuretano saturados (ruta a).

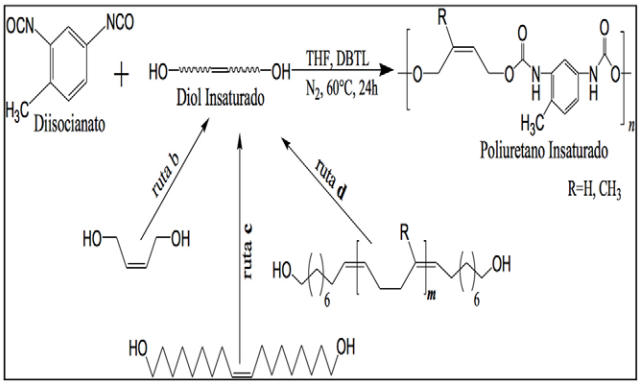
Síntesis de PUs insaturados: para producir estos compuestos, se emplearon otras tres rutas, ***rutas b, c*** y ***d*** (ver esquema 3 y 4). En la ***ruta b***, se emplea directamente, un diol disponible comercialmente, el *cis*-2-buten-1,4-diol. En las ***rutas c*** y ***d***, primero se realiza la síntesis de los dioles insaturados a partir de recursos naturales renovables. Para la ***ruta c***, la obtención del diol insaturado se realizó mediante la reacción de *self*-metátesis del alcohol 9-decen-1-ol con una relación de catalizador de 500:1, con respecto a los dobles enlaces, utilizando catalizador de Hoveyda-Grubbs 2ª gen. Para la ***ruta d***, la obtención del diol insaturado [un diol de mayor peso molecular (poliol, compuesto hidroxitelequélico)] se realizó mediante la reacción de degradación vía metátesis entre el hule natural (HN) o hule industrial (PB) y el diol insaturado obtenido de la ***ruta c***; empleando el catalizador de Hoveyda-Grubbs 2ª generación; variando la relación molar [HN]:[diol insaturado] (1:1, 2:1, 50:1, etc.) dependiendo del peso molecular deseado en los productos.

Para la obtención de los dioles insaturados a partir de recursos naturales renovables (ver esquema 4), los reactivos fueron añadidos en un matraz, utilizando THF como disolvente (10% *m/m*), las reacciones se llevaron a cabo en atmosfera inerte (N_2) a 80° C por 24 h de reacción. Los productos obtenidos se precipitaron en una solución ácida de metanol y se secaron a 50 °C al vacío. Los rendimientos se determinaron por gravimetría. La obtención de los PUs, empleando los dioles insaturados (***dioles tipo I y dioles tipo II***) por las ***rutas b, c y d***; se realizó mediante el procedimiento descrito en la ***ruta a***.

Las estructuras químicas de los PUs fueron confirmadas por FT-IR y ^{1}H-RMN. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel y las propiedades térmicas se estudiaron mediante TGA y DSC.



Esquema 3. Síntesis de los dioles insaturados: disponibles comercialmente ***dioles tipo I*** (***ruta b y c***) y a partir de dioles sintetizados de recursos naturales renovables ***dioles tipo II*** (***ruta d***).



Esquema 4. Síntesis de PUs insaturados a partir de dioles disponibles comercialmente (***ruta b y c***) y a partir de dioles sintetizados de recursos naturales renovables (***ruta d***).

Equipos y caracterización de los poliuretanos

A continuación, se mencionan los equipos y procedimientos para los caracterizados de los productos:

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó el equipo FT-IR Nicolet Modelo 6700 con una celda ATR de diamante como agente dispersante. Los espectros IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-500cm^{-1}. Se determinaron los grupos funcionales y la presencia de las saturaciones en los productos obtenidos, así como, la identificación de los poliuretanos.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón, ^{1}H-RMN

Para la implementación de esta técnica se utilizó un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE III HD, y una sonda BBI 400Mhz SB 5mm con gradiente z, operando a 400 MHz para ^{1}H. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (δ=0.00ppm). utilizando tetrametilsilano como referencia interna (TMS). Las muestras fueron disueltas en $CDCl_3$ y CD_3COCD_3.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad (M_w/M_n = PDI) de los productos obtenidos después de las reacciones de policondensación y degradación vía metátesis; fueron determinados por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), emplea un equipo Waters ALLIANCE modelo 501C. El agente eluyente requerido fue el tetrahidrofurano (THF) grado HPLC, a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min, y una temperatura de 35°C. Como referencia se utilizaron estándares de poliestireno monodisperso.

Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A partir del análisis por DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (Tg), se utilizó un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Las determinaciones de la temperatura de descomposición (Td) se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), se utilizó un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263. Las muestras se analizaron con una cantidad de muestra entre 3-15mg, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte (N2). A través de esta técnica se determinó la degradación y estabilidad térmica de los productos.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de las reacciones descritas en los esquemas 2, 3 y 4 para la síntesis de dioles insaturados (diol 1, diol 2 y diol 3), así como, de PUs saturados (PU1) y PUs insaturados (PU2, PU3 y PU4). Los rendimientos en todas las reacciones fueron superiores al 90%. La reacción diol 1 se llevó a cabo vía *self*-metátesis a partir del alcohol 9-decen-1-ol, obteniendo como producto un diol insaturado con peso molecular de 372 g/mol. Para las reacciones diol 2 y 3 se llev**ó** a cabo una reacción de degradación vía metátesis entre el diol insaturado y el hule natural (HN), obteniendo compuestos con grupos terminales -OH (polioles) o hidroxitelequélicos, con pesos moleculares que van desde 17,835 g/mol a 59,567 g/mol.

Con los dioles insaturados obtenidos, se continuo con la síntesis de PUs: PU1 se obtuvo por la ***ruta a***, descrita en el esquema 1, se realizó una reacción de policondensación entre el TDI y 1,4-butanodiol (diol saturado), para obtener un PU saturado o PU convencional con peso molecular de 2,743 g/mol. Para la **síntesis de** PU2 y PU3 se empleó la ***ruta b***, una reacción de policondensación entre el TDI y *cis*-2-buten-1,4-diol, obteniendo como productos PUs insaturados con pesos moleculares que van desde 2,631 g/mol a 4,872 g/mol (ver figura 4). Por último, la síntesis de PU4 se llevó a cabo por la ***ruta d***, descrita en el esquema 4, una reacción de policondensación entre el TDI y el poliol insaturado (obtenido de la reacción diol 3), obteniendo como producto un PU insaturado derivado del hule natural, con un peso molecular de 83,640 g/mol.

PU1 y PU2 son poliuretanos obtenidos a partir de TDI, similares en estructura y pesos moleculares, la única diferencia es que PU1 tiene saturada la cadena principal y PU2 tiene insaturaciones.

Tabla 1. Síntesis de dioles y poliuretanos mostrados en los esquemas 2, 3 y 4.

Muestra	Ruta de reacción	Masa molecular[a]		R e n d . [b] (%)
		Mn (g/mol)	PDI	
diol 1	Tipo I (*c*)	372	1.623	90 %
diol 2	Tipo II (*d*)	17, 835	1.146	95 %
diol 3	Tipo II (*d*)	59, 567	3.4	97 %
PU1	*a*	2,743	2.31	98 %
PU2	*b*	2,631	2.23	99 %
PU3	*b*	4,872	1.23	99 %
PU4	*d*	83, 640	3.1	98 %

[a]Masas moleculares (*Mn*) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar. [b]Rendimiento de los dioles y poliuretanos aislados,determinados por gravimetría. Peso molecular inicial del HN M_n= 1.78X10^{-6} (determinado por GPC).

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) *para la síntesis de PUs*

Mediante FT-IR se observan señales características de los poliuretanos, en el espectro de infrarrojo (figura 1) la señal 3400-3200 cm^{-1} corresponde a la vibración de N-H de la amida y 3600-3200 cm^{-1} para el grupo hidroxilo, la señal de 1740-1700 cm^{-1}, corresponde a la tensión del grupo carbonilo (C=O), las insaturaciones R_1-CH=CH-R_2, no pueden ser determinarse por esta técnica ya que existe superposición en la señal del espectro con las señales del grupo carbonilo, así como, se nota la ausencia de la señal del grupo isocianato -N=C=O (2275-2250 cm^{-1}) por lo que se puede atribuir la polimerización y formación de los PUs.

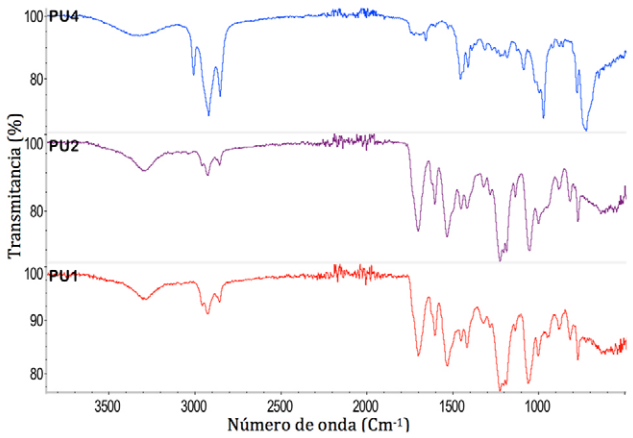


Figura 1. Espectros de FT-IR de los PUs sintetizados, PU1, PU2 y PU4 (tabla 1).

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de protón para la síntesis de PUs

Los espectros de resonancia mostrados son los más representativos de las reacciones realizadas y sirven como ejemplos para esta discusión, como se muestran en la figura 2. Se verificó la estructura de los compuestos formados mediante los espectros de ^{1}H-RMN. En el espectro se observan señales entre δ= 6.5 y 8.6 ppm (señales ***a*** y ***b***), lo cual nos habla de la presencia de protones del anillo aromático y confirma la intervención del TDI en la reacción. Se observan las señales que corresponde al protón del doble enlace C=C, δ=5.2-5.6 ppm (señal ***c***), presentes en PU2 y PU4, esta es una fuerte confirmación de los PUs insaturados, a diferencia de PU1 donde no se nota señal en esa región del espectro. También, se observan las señales características de los grupos metilenos cercanos a los grupos del oxígeno, δ=3.9-4.2 ppm (señales ***d***), la señal del metilo CH_2 de la cadena principal en los PUs insaturados (PU2 y PU4) o del PU saturado (PU1), δ≈2.0 ppm (señale ***e***) y otra del grupo CH_3, δ=1,67 ppm (señales ***f***), esta señal se ve más abundante en el PU4 ya que está hecho a base de hule natural y tiene un grupo CH_3 en su cadena principal.

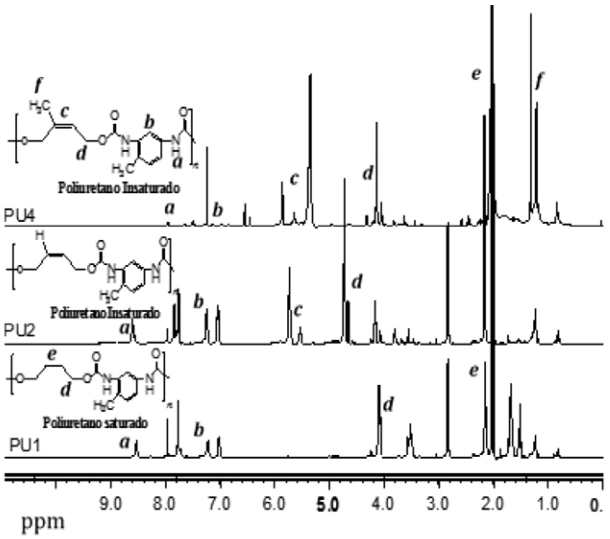


Figura 2. Espectros de ^{1}H-RMN de los PUs sintetizados, PU1, PU2 y PU4 (tabla1), en d_6.

Estudio térmico de los PUs sintetizados Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para investigar el efecto de la parte insaturada en las propiedades térmicas de los PUs, la Tg se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Tabla 2 se observa una Tg muy similar, para PU1 (53.76 °C), y para PU2 (54.32 °C), por lo que esta propiedad no se ve afecta por las insaturaciones en los PUs.

Tabla 2. Propiedades térmicas de los poliuretanos insaturados.

PUs	Tg (°C)	Td (°C)
PU1	53.76	323..51
PU2	54.32	299.49
PU4	-60.00	389.43

La estabilidad térmica de los PUs fue evaluada por análisis termogravimétrico (TGA). Se estudió desde temperatura ambiente (25°C) hasta aproximadamente 500 °C (figura 3). La primera pérdida de masa para PU1 y PU2 inicia alrededor de 220 °C, y corresponde a una pérdida de masa de la muestra del 17% para PU1 y 15% para PU2, esto se puede atribuir a la parte suave en la cadena (Govorcin y Rek, 2001) que comprende cadenas de dioles en la estructura de los PUs. La descomposición máxima se alcanza aproximadamente a los 299.49 °C para PU2 y 323.51 °C para PU1, esto se atribuye a la parte rígida de los PUs. Las temperaturas de descomposición son mostradas en la tabla 2.

En el caso de PU4, se observa que las propiedades son más elastómeras, con una Tg igual a -60°C y una temperatura de descomposición de 389.43°C. Por lo tanto, las insaturaciones no afectan significativamente en la estabilidad térmica y es posible obtener PUs insaturados con las mismas propiedades térmicas e incluso mejores que un PU saturado (PU convencional).

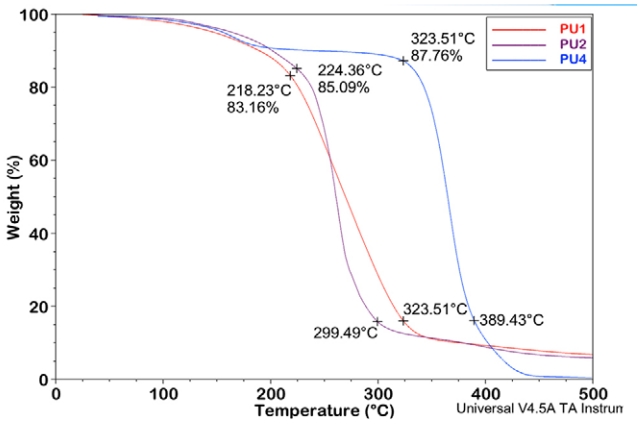


Figura 3. TGA de los PUs sintetizados: PU1, PU2 y PU4 (tabla 1).

Figura 4. PU insaturado sintetizado, PU2 (tabla 1).

Conclusiones

Se prepararon dioles insaturados vía metátesis cruzada (*cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol, hule natural y hule industrial) y se emplearon en la síntesis de poliuretanos insaturados (PU2-PU4), con rendimientos superiores al 90%. La obtención de PUs se comprob**ó** mediante FT-IR y ^{1}H-RMN.

Se obtuvieron PUs insaturados con pesos moleculares desde 2,631 g/mol hasta 83,640 g/mol. El peso molecular de los PUs depende del diol utilizado en su síntesis.

Mediante análisis térmico se observó que las insaturaciones no afectan en la estabilidad **térmica** del material y es posible obtener PUs insaturados con similitud en sus propiedades a un PU saturado (PU convencional).

Con la incorporación de los dobles enlaces en la cadena de los PUs, se espera que su degradación sea más rápida en comparación a los poliuretanos convencionales.

Agradecimientos

A CONACYT (proyecto No. 214176/14) y PAPIIT-UNAM (IA207418), por el apoyo económico para esta investigación. A Gerardo Cedillo V., Salvador López M., Karla Eriseth Reyes M., Adriana Tejada C. y Miguel Ángel Canseco M., por sus apoyos en las técnicas de RMN, GPC, análisis térmico, DRX y FT-IR respectivamente.

Trabajo presentado en memoria del Dr. Mikhail A Tlenkopatchev†.

Referencias

Bayer O. (1947a). Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*., 59(9):257-272.

Bayer O. (1947b). Polyurethanes. *Modern Plastics*., 24:149–152.

Burelo J. M., Bañales L. Y., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2018). Síntesis de nanocompuestos telequélicos a base de hule natural. *Materiales Avanzados*., 28:30-34.

Cangemi JM., Dos Santos A., Neto SC., Chierice GO. (2008). Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*., 18(3):201–206.

Cavaco L. I. y Almeida M. J. (2012), polyurethane properties, structure and applications, Polymer science and technology, nova science publishers, inc. p.93-109.

Cregut M., Bedas M., Durand M. J., Thouand G. (2013). New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnology Advances.,* 31(8): 1634-1647.

Cristán Fría, Arturo, Ize, Irina, Gavilán, Arturo. La situación de los envases de plástico en México. Gaceta Ecológica [en linea] 2003, (octubre-diciembre): [Fecha de consulta: 16 de abril de 2018] Disponible en:<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53906905> ISSN 1405-2849.

Fried J.R. (1995). Polymer Science and Technology. Prentice-Hall, PTR. Englewood CliHs, NJ.

Govorcin B. E. y Rek V. (2001). Thermal Stability of Polyurethane Elastomers Before and After UV Irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*., 79:864–873.

Gutiérrez F. S., Tlenkopatchev M. A. (2010). Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with *β*-pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polymer Bulletin.,* 66(8): 1029-1038.

Hegedus C.R., Pulley D.F., Spadafora S.J., Eng A.T., Hirst D.J. (1989). A review of organic coating technologyfor U.S. naval aircraft. *Journal of Coatings Technology.,* 61:31–42

Howard G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation*., 49:245 – 252.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2012). Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 2011. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Aguascalientes, Mexico.

Mohd, H. y Ebdon, J. (1998). Telechelic liquid natural rubber: a review. *Progress in Polymer Science.,* 23(2):143-177.

Saunders J.H., Frisch K.C. (1964). Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II: Technology. Interscience Publishers, New York.

Tlenkopatchev M. A., Gutiérrez F. (2013). Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales, editorial académica española, SaarbrÜken, Alemania.

Uhlig K (1999). Discovering polyurethanes. Hanser Publisher, Munich. p.1-183.

Ulrich, H. (1983). Polyurethane. In: Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill, New York., p.76–84.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Desarrollo y evaluación de BMC para aplicaciones eléctricas

Padilla Ramírez Amando José.[1], Alonso Blas Rodrigo[2], Panamá Armendáriz Mauricio Iván.[1], Meléndez Badillo Ángel Misael[1], Alonso Ojeda Saúl[2], Hernández Pérez Isaías[1*]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

[2] EEcore Equipos Electrícos Core S.A. Mirto 36, Lomas de San Miguel, Ciudad de México, C.P. 52928, México.

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

Recibido:
23/abril/2018

Aceptado:
24/septiembre/2018

Palabras clave:
BMC, compósito, poliéster, termo-formado, resistencia mecánica

Keywords:
BMC, composite, polyester, thermo-formed, mechanical strength

RESUMEN

En el presente estudio se obtuvo un material compuesto termofijo de matriz polimérica tipo poliéster, para su procesamiento mediante el método de moldeo en masa (BMC por sus siglas en inglés "Bulk Moulding Compound"). Se estudió la influencia de la composición sobre sus propiedades estructurales mediante estudios de espectrofotometría FTIR, los cuales muestran una gran similitud en la composición del material de referencia con los materiales aquí formulados. Se observó, que hay una relación directa entre la densidad y la resistencia mecánica, Adicionalmente, se encontró que un mayor contenido de resina mejora sus propiedades reológicas, incrementa la dispersión de la carga y el llenado del molde, la mayor resistencia a la compresión se obtuvo para un contenido de fibra del 10 al 12%, mientras que un incremento en la concentración de calcita (carga) va en detrimento de las propiedades mecánicas. Se encontró que, al disminuir el módulo elástico se incrementa la resistencia eléctrica. Finalmente, se observó que todas las formulaciones presentan propiedades dieléctricas apropiadas para su uso como aisladores de media tensión.

ABSTRACT

The purpose of the present study is to obtain a thermo-fixed polymer-polyester composite material for processing by the mass-molding method (BMC for its acronym in English "Bulk Moulded Composite"). The influence of the composition on its structural properties was studied by means of FTIR spectrophotometry studies, which show a great similarity in the composition of the reference material with the materials formulated here. It was observed that there is a direct relationship between density and mechanical strength. Additionally, it was found that higher resin content improves its rheological properties, increases the dispersion of the load and the filling of the mold. The greater resistance to compression was obtained for a fiber content of 10 to 12%, while an increase in the calcite concentration (load) is in detrimental to the mechanical properties. It was found that a diminution of elastic module, the electric resistance was increased. Finally, it was observed that all formulations have appropriated dielectric properties for middle tension applications.

Introducción

El llamado BMC (bulk molding compound) es un material compuesto que se emplea para la fabricación de diversos tipos de piezas mediante el proceso de termocompresión, es una mezcla de resina termofija con agregados inertes minerales, reforzada con fibra, estabilizadores, desmoldantes y pigmento, que forman una pasta viscosa, en donde la resina funciona como la matriz del compuesto en la que se contienen las cargas o minerales inertes, las fibras de refuerzo y demás aditivos (Faruk 2014; Chapple 2010; Gujjala 20141). Para la fabricación del BMC se emplean resinas termofijas tipo poliéster, las cuales se obtienen a partir de la reacción del ácido isoftálico con el anhídrido maléico y un glicol. El producto de esta reacción es disuelto en un monómero vinílico como lo es el estireno.

El BMC presenta un alto contenido de cargas minerales inertes (carbonato de calcio, sílica, Alúmina trihidratada o talco) en proporciones cercanas al 60% en peso (ver Tabla 1), así como diferentes aditivos como son los desmoldantes internos, pigmentos, modificadores de viscosidad, catalizadores y espesantes. El propósito de agregar este tipo de cargas y aditivos es reducir el costo, así como mejorar algunas propiedades fisicoquímicas como son: la resistencia al manchado, al fuego, incrementar las propiedades mecánicas o dieléctricas. En caso de que el producto final se encuentre expuesto a la intemperie (radicación solar, lluvia viento, etc.), se pueden agregar inhibidores de corrosión y absorbedores de radicales libres (luz UV y visible). Por otro lado, el BMC está reforzado por fibra de vidrio cortas entre 1/32" (0.8 mm) y ½" (13 mm), el contenido va del 10% al 30% (ver Tabla 1); la integración de estas fibras incrementa la resistencia al impacto y son las responsables de las propiedades mecánicas que mejoran la flexión y tensión del BMC (Munikenche 1999; Bogoeva-Gaceva 2007; Khan 2005; Mehta 2006).

Finalmente, como parte de los componentes del BMC se incluye un iniciador o una mezcla de iniciadores tipo peróxidos que se disparan (se descomponen y forman radicales libres) a temperaturas del orden de 140 a 160°C. Los iniciadores provocan el proceso de entrecruzamiento de la resina poliéster insaturada con el monómero en el que están disueltas y de esta forma la resina pasa del estado líquido al estado sólido, es decir, se genera el curado de la resina.

Dependiendo de la aplicación final el BMC debe ser formulado ya sea para alcanzar el control dimensional, o resistencia a la flama, o aislamiento eléctrico, o resistencia al manchado y a la corrosión, o una alta resistencia mecánica, o un bajo encogimiento, o una buena estabilidad del color, y/o excelentes características de flujo que faciliten su procesamiento (Chiu 1996). La Tabla 1 muestra algunas formulaciones típicas de BMC para diversas aplicaciones. Desde el punto de vista del procesamiento, una de las principales ventajas del empleo de fibras cortas, como es el caso del BMC y del SMC, es la facilidad de moldeo, lo que facilita la colocación del material dentro del molde y se pueden tener ciclos muy cortos de curado a presiones relativamente bajas (Rabinovich 2008; Le Corre 2002; Sanadi 1986).

Tabla 1. Formulaciones típicas de BMC (pph).

Componente	Uso general	Uso Eléctrico	Resistencia a la corrosión	Bajo encogimiento
Resina poliéster	28.4	25.00	30.0	24.0
Iniciador	0.2	0.2	0.2	0,2
Desmoldante	0.5	0.5	0.7	0.5
Carbonato de calcio	40-60	39-50	-	38-59
Sílica	-	0-4	15-30	-
Hidróxido de calcio	0.9	0.9	0.9	0.9
Alúmina Tri-Hidratada	-	4.4-9.4	20-26	-
Low profile	-	-	2.4	3.5
Fibra de vidrio	10-30	10-30	10-30	10-30

Las aplicaciones del BMC abarcan un amplio espectro en los mercados de transporte y automotriz, eléctrico y energético, construcción, industrial, servicios sanitario, doméstico y médico.

Una buena formulación permitirá múltiples ventajas durante el procesamiento y conformado; el moldeo por termocompresión del BMC termofijo difiere ligeramente del moldeo termoplástico. Son cinco las ventajas más importantes del moldeo por compresión: formas de alta complejidad, sustitución de partes metálicas, costillas de refuerzo con insertos, control y estabilidad dimensional, producción de altos volúmenes y bajos costos.

El propósito del presente estudio es obtener materiales compósitos con propiedades controladas iguales o superiores a los empleados en la industria eléctrica, para ello es necesario desarrollar una formulación específica para moldeo por compresión que permita mejorar la fluidez, reducir la flamabilidad, mejorar las propiedades dieléctricas y mecánicas, resistencia a la intemperie, así como reducir la cantidad de agua que pueda absorber el compósito y los costos de fabricación. Para lograr estos objetivos se llevó

a cabo una completa caracterización espectroscópica, mecánica, estructural y eléctrica.

Metodología

Para poder definir la mejor formulación, en una primera etapa, se evalúa el efecto de las tres principales variables o componentes que constituyen el BMC; resina, carga y fibra, empleando un diseño de experimentos mono factorial. En una segunda etapa se evalúa el efecto de un aditivo reductor de viscosidad. Esta evaluación se llevó a cabo inclusive a nivel planta piloto, es decir se elaboraron piezas por el proceso de termo compresión.

Materiales

En este proyecto se emplearon los siguientes componentes:

Resina poliéster insaturada base polipropilen maleato diseñada para proceso de molde cerrado, con una gran aceptación de carga. Presenta una viscosidad media de 2,200 cp a 25°C, una HDT a 264psi de 144°C, con resistencia a la tensión de 48 MPa y resistencia a la flexión de 82 MPa.

Carbonato de calcio, malla 325, natural, que se emplea para reducir el costo e incrementar la estabilidad dimensional del BMC, y fue ocupado en una proporción alrededor de 3:1 con respecto a la resina.

Sistema de catalización, formado por una mezcla de dos iniciadores tipo peróxido en relación 1:1. Trigonox 122 y Trigonox C.

Desmoldante interno, indispensable para evitar que la pieza quede pegada al molde. Se emplea un desmoldante líquido con una densidad media de 0.96 g/cm^3, a base de grasas orgánicas del tipo esteres y amino. Además, este desmoldante favorece la humectación de las fibras y cargas.

Pigmento rojo, en forma de pasta base inorgánica, suministrado por la empresa Poliformas Plásticas.

Diseño de formulaciones

Se elaboraron inicialmente siete formulaciones en las que se varío el contenido de carga y fibra en relación a la resina. En todas las formulaciones se mantuvo constante el contenido de desmoldante interno, catalizadores y pigmento con relación a la resina. El contenido de carga se varío de 300 a 350 pph sobre la resina y el contenido de fibra de 50 a 90 pph sobre la resina.

Obtención del compósito fresco

La integración de los componentes se realizó agregando primeramente los aditivos a la resina como son: desmoldante interno, catalizadores y pigmento.

Posteriormente se agrega la carga (carbonato de calcio) de manera gradual a fin de evitar la formación de grumos de partículas mediante un proceso controlado. Este proceso se realiza a alto esfuerzo de corte (velocidades entre 1,400 a 2000 rpm), hasta lograr una dispersión homogénea de todos los componentes. Finalmente se agrega de manera gradual la fibra de vidrio, mezclando a baja velocidad, en un mezclador de tipo Zigma o doble planetario, lo anterior es con el fin de reducir el daño mecánico a las fibras, así como una distribución unidireccional de las mismas.

Procesamiento y Caracterización

El material obtenido en cada formulación presenta una apariencia similar al de la plastilina, pero su consistencia y viscosidad depende de la relación carga/resina (C/R) y de la relación fibra/resina (F/R). Los materiales obtenidos fueron almacenados en un desecador hasta su caracterización o procesamiento, con el fin de evitar su endurecimiento.

Procesamiento

Una vez obtenida la "masa" polimérica que conforma el compósito, se procede a su moldeo y conformación de las piezas, para lo cual se empleó un sistema como el mostrado de manera esquemática en la Figura 1, en donde se muestra la secuencia del proceso de termoformado por compresión de una pieza de BMC.

Figura 1. Esquema del proceso de termo compresión para fabricar piezas con BMC

Inicialmente, se pesa la cantidad requerida del material (dependiendo del tipo y tamaño de la pieza),

posteriormente se coloca en el molde; el cual se encuentra a una temperatura de 13 a 170 °C y una presión de entre 20-100 bar; luego el molde es cerrado para formar la pieza por termocompresión y finalmente la pieza se retira del molde mediante un sistema de eyectores. En caso de que el proceso sea por inyección, la temperatura del molde deberá estar entre 145 – 175 °C y presión entre 80 – 160 bar.

Densidad

La determinación de la densidad de todas las muestras se realizó mediante el empleo de un picnómetro de sifón con capacidad de 3.5 L siguiendo la norma NMX-C-164.

Espectrofotometría FTIR

Con el propósito de determinar los diferentes grupos funcionales presentes en las muestras tanto de referencia como las formuladas en este estudio se empleó un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer en el modo de reflectancia totalmente atenuada.

Pruebas de resistencia mecánica

La determinación de las características de resistencia a la compresión y flexión se llevaron a cabo mediante los métodos M-MMP-2-02-004/2004 y ANSI/ASTM D 790-71 empleando MAQUINAS Elvec 120TN y Elvec 100 TN respectivamente; las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C, utilizando probetas cúbicas de 5x5x5 cm.

Pruebas de resistencia eléctrica

Se llevaron a cabo dos tipos de pruebas de resistencia eléctrica, las primeras fueron no destructivas (600 y 2600 V durante un minuto) seguida por una prueba destructiva sin límite de tiempo (arco). El segundo arreglo fue: prueba no destructiva 10, 000 V durante un minuto, seguida de una prueba destructiva sin límite de tiempo (perforación). Estas pruebas se realizaron en un equipo de construcción propia colocando los electrodos: uno en la parte superior y el segundo en la parte inferior, basados en las normas ASTM D149 y ASTM D495.

Resultados y discusión

En todos los casos, el material obtenido para cada una de las formulaciones presenta una apariencia similar al de la plastilina, pero su consistencia y viscosidad depende de la relación carga/resina (C/R) y de la relación fibra/resina (F/R) (ver Fig1). Esto es a mayor relación C/R y F/R la apariencia de la "masa" es más viscosa y presenta mayor dureza; como se discutirá más adelante, esta propiedad influirá de manera importante en el procesamiento por termocompresión del producto final (Chiu 1996; Rabinovich 2008; Le Corre 2002).

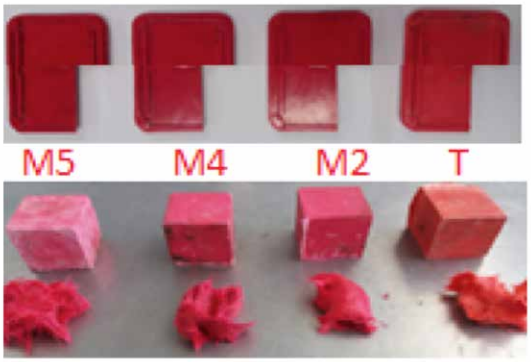


Figura 2. Apariencia, probetas para ensayos de compresión y pieza final de BMC comercial (T) y formuladas.

En todas las muestras aparecen en los espectros FTIR las mismas señales (ver Fig. 2), lo cual pone en evidencia, la existencia de grupos funcionales correspondientes a bandas intensas características de vibraciones longitudinales de enlaces C-H (3082.0 a 2891.5 cm^{-1}). Adicionalmente, se observan una banda intensa y aguda en 1721.2 cm-1 asociada al doble enlace carbono-oxígeno de ésteres. En el ácido isoftálico, la banda de carboxilo aparece en 1682.2 cm^{-1}, por lo que en este caso se trata de un poliéster probablemente derivado de un diácido aromático, ya que la banda de carbonilo mencionada arriba es muy parecida a la que aparece en 1713.2 cm^{-1} para el polipropilen maleato (PPM). Las bandas anchas centradas en 1153 y 1289.2 cm^{-1}, son características del alcóxido o tabique de alcohol de los ésteres.

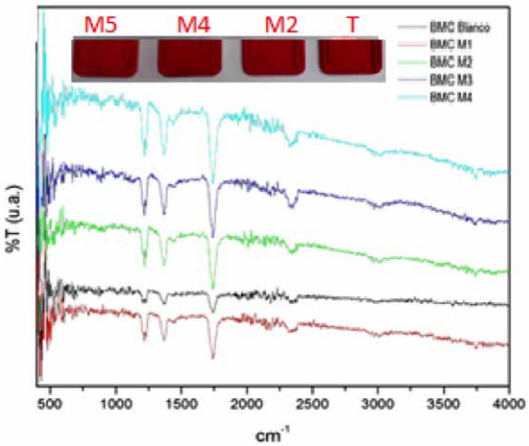


Figura 3. Espectros FTIR para las muestras de BMC comercial y formuladas.

Las bandas intensas y agudas en 697.7, 776.2 y 908.6 y 990.0 cm^{-1}, son características de vibraciones C-H del estireno (que se empleó como medio dispersante). La banda mediana y aguda en 730 cm^{-1}, podría ser la banda C-H de un anillo de aromático 1,3- o 1,4-sustituido (en el PPM la banda C-H aparece en 723.3 cm^{-1} mientras que en el ácido isoftálico aparece en 724.8 cm^{-1}.

En la Figura 4 se observa que en todas las muestras los espectros a bajas frecuencias, presentan vibraciones correspondientes a grupos de cadenas tipo siloxano (enlaces Si-O) y Ca-O, los cuales pueden ser asociados con la fibra de vidrio y calcita respectivamente, los cuales también son componentes importantes en la formulación del BMC. Las únicas diferencias en encontradas en los espectros de las Figuras 3 y 4 son las intensidades, lo cual es un indicativo de los cambios de concentración de cada componente en el producto final.

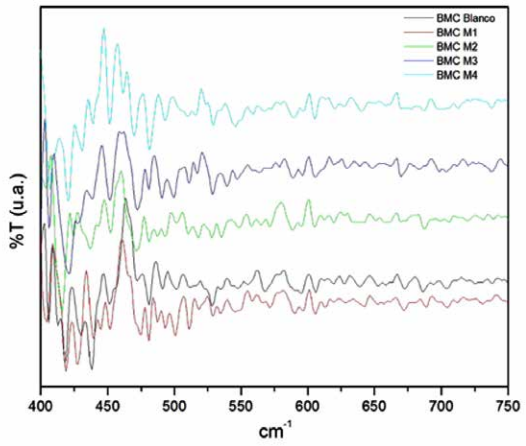


Figura 4. Analisis de FTIR para bajas frecuencias.

A partir de estos hechos se puede afirmar que tanto la formulación comercial como las de la presente investigación se encuentran en buena concordancia y todas tienen esencialmente la misma composición estireno, poliéster y glicol, $CaCO_3$ y fibra de vidrio. Vale mencionar que debido a la cantidad tan pequeña de aditivos empleados (catalizador, desmoldante y pigmento), sus bandas de vibración se encuentran sobre puestas con las de otros componentes o se encuentran dentro del ruido del instrumento. De acuerdo con lo anterior, se puede confirmar que para estos materiales termofijos, durante la termocompresión (moldeo) ocurre una reticulación química entre los diferentes componentes del material.

De los resultados de caracterización mecánica se puede apreciar una correlación lineal entre la resistencia a la compresión y la densidad, tanto para la muestra comercial como para nuestras formulaciones. En ambos casos se puede observar que a medida que aumente la densidad aumenta la resistencia a la compresión. Sin embargo, a pesar de que las muestras elaboradas en este estudio presentan una mayor resistencia a la compresión, hay una mayor dispersión de valores, como se muestra en la Figura 5. En el intervalo de las pruebas mecánicas realizadas, no se observó efecto de deformación plástica asociada con la rapidez de deformación.

Estas muestras, al tener formulaciones distintas en cuanto al contenido de fibra y contenido de carga, así como variaciones en las relaciones F/R y C/R hacen que el comportamiento sea más complejo y por lo tanto una mayor dispersión en la resistencia mecánica, dado que todas ellas contribuyen en menor o mayor grado a estas propiedades.

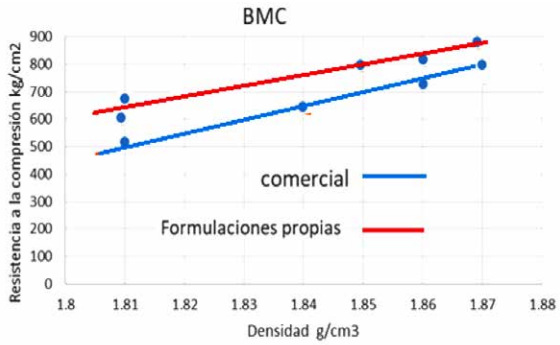


Figura 5. Correlación entre densidad y resistencia mecánica de BMC comerciales y formuladas.

Estudios adicionales permiten observar con mayor claridad el comportamiento mecánico de estos materiales en función del contenido de fibra, contenido de carga, relación F/C y contenido de resina, como se puede muestra en las Figuras 6 a 9.

De la figura 6 se observa, que un incremento mayor al 10 % de fibra de vidrio en la composición del BMC no presenta influencia alguna sobre las propiedades mecánicas del compósito final.

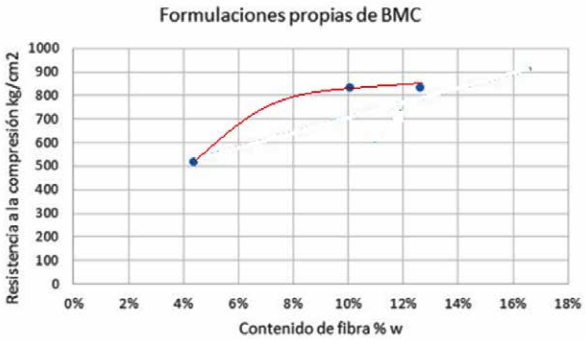


Figura 6. Influencia del contenido de fibra sobre resistencia mecánica de BMC formulado.

A pesar de que durante el mesclado y el procesamiento las fibras no son orientadas unidireccionalmente, se sabe que el empleo de fibras cortas mejora las propiedades mecánicas, dandoles un comportamiento ortotropico (Sreenivasan 2015; Yi X 2007). Por otro lado es evidente, que un incremento en el contenido de carga reduce las propiedades mecánicas del BMC. Si bien el material es en apariencia más duro, éste se vuelve quebradizo y finalmente su resistencia a la compresión disminuye (ver Fig. 7).

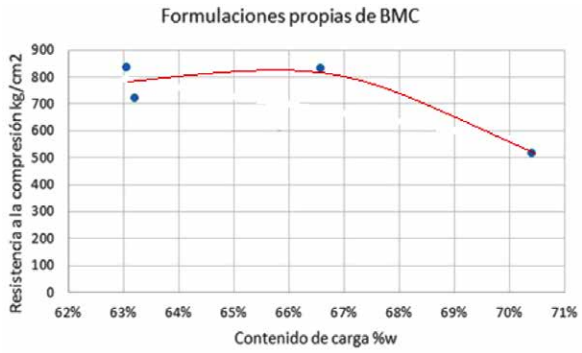


Figura 7. Efecto de la carga sobre resistencia mecánica de BMC formulado.

A pesar de que el material empleado como carga no es costoso, y le confiere una mayor densidad al compósito, es importante mantener una concentración por debajo del 65 %, ya que cuando se sobrepasa esta composición, va en detrimento de su resistencia a la compresión. De igual forma, de al Figura 8 es evidente que se el contenido de resina deberá escontrarse en un intervalo de 22.5 a 23 %, un incremento en su composición disminuye la resistencia a la compresión, además de elevar el costo de producción. Otro de los factores importantes desde el punto de vista práctico como económico es la cantidad de resina empleada en la formulación; como se puede apreciar en la Fig.8, la mayor resistencia a la compresión se alcanza con una proporción de resina debera estar entre 22.5 a 23 % , ya que una mayor cantidad reduce la resistencia a la compresión.

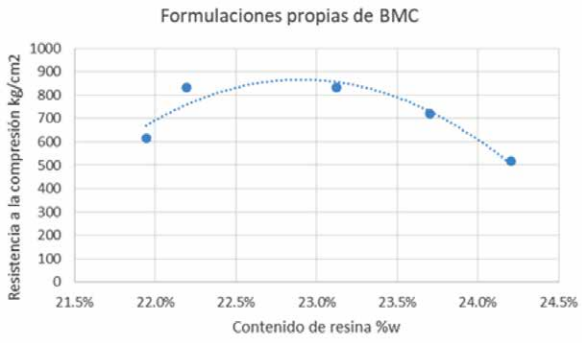


Figura 8. Influencia del contenido de resina la resistencia mecánica de BMC formulado.

Como se mencionó anteriormente, con el propósito de obtener las mejores propiedades mecánicas del BMC deberá existir un balence en su composición.

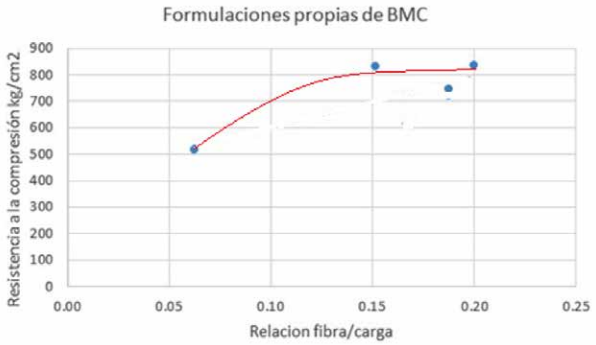


Figura 9. Correlación entre resistencia mecánica y relación F/C para las muestras de BMC formuladas.

En la Figura 9 se observa que desde el punto de vista práctico y económico una relación Fibra/Carga de 0.15 es suficiente para optimizar las propiedades mecánicas del material.

De los resultados de comportamiento eléctrico, se encontró, que todas las formulaciones cumplen con los requerimientos dielectrico, esto es, presentan una alta resistencia a las fallas eléctricas. En la Tabla 2 se muestran en forma comparativa las principales características mecánicas y eléctricas de todos los materiales compósitos.

Tabla 2. Principales características de BMC comercial y formulaciones.

Compósito	D (g/cm^3)	ME (MPa)	RF (MPa)	RC (Kg/cm^2)	RE (V) destructiva
BMC-Comercial	2.03	5510	129.6	532	37800
BMC-M1	1.81	5274	143.8	533	36100
BMC-2	1.81	5086	120.4	-	35200
BMC-3	1.88	6700	110	721	32700
BMC-4	1.86	4398	78.7	616	30100

D= densidad; ME=módulo elástico; RF= resistencia a la flexión; RC= resistencia a la compresión; RE= resistencia eléctrica

Desde el punto de vista estructural (termo-mecánico), los materiales obtenidos presentan un comportamiento bimodal constituido por una red compleja, tanto química, como física. La primera está formada por cadenas entrecruzadas poliéster-estireno, las que recubren el entramado de la red física formada por la carga-fibra, que van desde la superficie modificada hasta el llenado de todos los espacios disponibles; dicho entramado físico, proporciona estabilidad a la primera, con lo cual

se mejorar las propiedades mecánicas del compósito. Este comportamiento se ve claramente reflejado durante el procesamiento, ya que una menor viscosidad del compósito fresco, el material presenta mayor fluidez cubriendo completamente el molde durante la termocompresión; en cambio las masas o plastilinas más viscosas presentan defectos durante el moldeo, como son llenado incompleto del molde, piezas porosas y heterogeneidad en la distribución de la fibra.

La interpretación eléctrica de los resultados de la Tabla 2 está determinada por el grado de dispersión de los componentes en el BMC. Es bien sabido que, la disminución de la resistencia mecánica está directamente relacionada con la disminución de la densidad de enlaces entrecruzados en el compósito, lo cual produce una menor estabilidad electromecánica (Yi 2007). Por el contrario, una disminución en el entrecruzamiento químico de los enlaces en la matriz incrementa las interacciones físicas, y la posible presencia de macro-islas de relleno, así como una mejora de la integridad electromecánica de dichos materiales.

Conclusiones

Los resultados muestran que, el comportamiento electromecánico de los materiales obtenidos son el resultado de la competencia que existe entre la inhibición parcial de los entrecruzamientos poliéster-estireno y un ligero aumento de la reticulación física carga-fibra, así como la rigidez impartida directamente por la carga y las diferencias en la composición del BMC (relaciones F/C , C/R y F/R), provocan una disminución de la resistencia a la compresión, sin afectar de manera importante la estabilidad termo-mecánica. Por el contrario una red bimodal formada por cadenas largas de grupos siloxano disminuye la viscoelasticidad de los materiales. A pesar de no haber alcanzado la actividad dieléctrica del BMC de referencia, se observa que todas las formulaciones mantienen una alta resistencia a la ruptura eléctrica. Adicionalmente, se encontró que existe un efecto sinergético al aumentar la resistencia dieléctrica, reducir el módulo elástico y las fuerzas de ruptura eléctrica, dando como resultado una alta estabilidad termo-mecánica-eléctrica

Agradecimientos

Los autores agradecen a las empresas EECORE, Comercializadora Moreli, AOC, IMATE, KCHEM, OMYA 3M y a la DCBI- Azcapotzalco por las facilidades y suministros, apoyo técnico y económico brindado durante el desarrollo de la presente investigación.

Referencias

Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico M, Buzarovska A, Grozdanov A, Gentile G. (2007). Natural fiber eco-composites. *Polym Compos*, 28 (1), 98–107.

Chapple S, Anandjiwala R. (2010). Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review. *J. Thermoplast Compos Mater*, 23 (6), 871–93.

Chiu Y-Y, Saito R, Lee L. J. (1996). Modification of unsaturated polyester resins for viscosity control. *Polymer,* 37 (11), 2179–90.

Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. (2014). Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromol Mater Eng*. 299 (1), 9–26.

Gujjala R, Ojha S, Acharya S, Pal S. (2014). Mechanical properties of woven jute-glass hybrid-reinforced epoxy composite. *J. Compos. Mater,* 48 (28), 3445–55.

Khan MA, Masudul Hassan M, Drzal LT. (2005). Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on the mechanical and thermal properties of jute-polycarbonate composite. *Compos A Appl Sci Manuf*, 36 (1), 71–81.

Le Corre S, Orégas L, Favier D, Tourabi A, Maazouz A, Venet C. (2010). Shear and compression behaviour of sheet moulding compounds. *Compos Sci Technol*, 62, 571–7.

Mehta G, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. (2006). Effect of fiber surface treatment on the properties of biocomposites from nonwoven industrial hemp fiber mats and unsaturated polyester resin. *J. Appl Polym Sci*., 99, 1055–68.

Munikenche Gowda T, Naidu ACB, Chhaya R. (1999). Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Compos* A, 30, 277–84.

Rabinovich M, Olsavsky KL, Leach B, Cabrera-Ríos M, Castro J. M. (2008). Sheet molding compound characterization using spiral flow. *J. Appl Polym Sci*. 109 (4), 2465–71.

Sanadi AR, Prasad SV, Rohtagi P. K. (1986). Sunhemp fibre-reinforced polyester. *J. Mater Sci*. 21, 4299–304.

Sreenivasan S, Sulaiman S, Baharudin BTHT, Ariffin MKA, Abdan K. (2015). Mechanical properties of novel kenaf short fiber reinforced bulk molding compounds (BMC). *Adv. Mater. Proc. Technol*. 1(1–2), 49–55.

Yi X, Duan HL, Chen Y, Wang J. (2007). Prediction of complex dielectric constants of polymer-clay nanocomposites. Phys. Lett. A.372:68–71. [13] Yi X, Duan HL, Chen Y, Wang J. Prediction of complex dielectric constants of polymer-clay nanocomposites. *Phys Lett* A 2007;372:68–71.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Evaluación y análisis de la cinética de curado de resinas poliester para pultrusion

Padilla Ramírez Amando José, Panamá Armendáriz Mauricio Iván

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Materiales CBI. Av. San Pablo N° 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mipa@uam.azc.mx

Recibido:
23/abril/2018

Aceptado:
30/junio/2018

Palabras clave:
Resina, Peróxidos, Pultrusion

Keywords:
Resin, Peroxide, Pultrusion

RESUMEN

En este trabajo se evalúa el efecto de sistemas de catalización en el tiempo de curado de tres diferentes resinas empleadas en la fabricación de materiales compuestos en el proceso de pultrusión. El sistema de catalización está formado por una mezcla de iniciadores tipo peróxidos en proporciones definidas. Los resultados obtenidos muestran que el uso de la mezcla de catalizadores al 1% produce un curado menor a los 3 minutos para el caso de dos resinas (resinas B y C) mientras que el tiempo de curado para la resina A es mayor a los tres minutos. Por otro lado la presencia del aditivo desmoldante modifica los tiempos de curado, siendo la resina C la menos sensible.

ABSTRACT

In this work is evaluated the effect of catalyst systems in the cure time of three different resins employed for pultrusión process. The catalyst system is formed by three initiators of the peroxide type, which are in defined proportions. When catalyst system is added to resins at 1%w, results shown that resins B and C react faster than resin A. In that way cure time or the resins B and C is lower than three minutes, By other hand release agent has an effect on cure time, increasing cure time. Resin C shows lesser cure time due to the presence of release agent.

Introducción

El proceso de pultrusión es un proceso continuo para fabricar perfiles de sección transversal constante, formados básicamente de resinas termofijas (como: poliéster, vinilléster o epóxica), con un alto contenido de fibras de refuerzo generalmente de vidrio (entre un 60 y 80% en peso), que se integran en el producto en presentaciones de hilo dirigido y tejidos para proporcionar la resistencia mecánica del producto. El esquema en la Figura 1, muestra la composición típica de este tipo de materiales el proceso de pultrusión (Carlone, 2006).

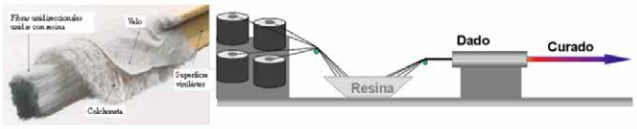


Figura. 1 Lado izquierdo composición típica del material pultruido. Lado derecho esquema del proceso de pultrusión.

El proceso consiste fundamentalmente en humectar las fibras de refuerzo en la resina y hacerlos pasar a través de un dado metálico en el cual se realiza la reacción de curado mediante la aplicación de calor, saliendo en el extremo final del dado el material curado (Xia 1999). Además de los componentes citados, los materiales pultruidos contienen desmoldantes internos y otros aditivos como absorbedores de UV y pigmentos y un sistema de catalización generalmente formado por dos o tres iniciadores diferentes, los cuales se disparan (se forman los radicales libres) a diferentes temperaturas (Young, 1991).

Objetivo

El objetivo fundamental de este estudio es determinar los tiempos de gelado y curado, así como la temperatura de exotermía de tres resinas propuestas para el proceso de pultrusión, a fin de definir la resina más recomendada para el proceso de pultrusión.

Alcance

Los ensayos de tiempos de gelado y curado se realizan en base a la norma SPI, empleando primeramente el BPO (peróxido de benzoilo) de acuerdo a la norma. En una segunda etapa, se determina los mencionados tiempos y temperatura de exotermía, con las diferentes resinas previamente adicionadas con pigmento y desmoldante interno. Y en una tercera etapa, determina los tiempos de gelado y curado así como la temperatura de exotermía en las mezclas de resina-pigmento-desmoldante interno, empleando el sistema de catalización propuesto para el proceso de pultrusión.

Metodología

Como se señaló anteriormente, el desarrollo se enfoca a evaluar el efecto de un sistema de iniciación o catalización en el curado de tres resinas poliéster insaturadas.

Materiales involucrados

Los materiales empleados en estos ensayos son los siguientes:

Aditivos empleados son:

Desmoldante interno (INPUL 24), el cual evita la adherencia de la pieza al molde,

Favorece el mojado de fibras y cargas al reducir la viscosidad de la resina. También reduce la fuerza de jale del equipo. Se usa en niveles de 0.7 al 1.5% sobre la resina.

El pigmento empleado es un pigmento blanco, disperso en DOP miscible con la resina poliéster.

Resinas base poliéster isoftálica no tixotrópicas empleadas son:

- Resina poliéster A (DION 31031-10)
- Resina poliéster B (AOC 737)
- Resina poliéster C (AOC 706)

Peróxidos empleados en el estudio se señalan a continuación y en la Tabla 1 se presentan las características de ellos.

- Peróxido de benzoílo
- Perkadox 16
- Trigonox 121
- Trigonox C

Tabla 1. Propiedades de los diferentes iniciadores de acuerdo datos del proveedor.

Catalizador	Base química	Peso molecular	Oxigeno activo %	Presentación	Densidad g/cm3	Viscosidad cps
Perkadox 16	Peróxido de dicarbonato	398.5	3.77 a 3.89	Polvo blanco	0.113	Na
Trigonox 121	Peróxido de etil hexanoato	230.3	6.60 a 6.95	Liquido claro	0.914	9
Trigonox C	Peróxido de benzoato	194.2	8.07 a 8.24	Liquido claro	1.04	6.5
BPO	Peróxido de benzoilo	242.23	4.95	Granulo al 75%		na

Método de ensayo

El ensayo de determinación de tiempo de gelado y curado, así como la temperatura de exotermía, se realiza de acuerdo a la Noma ASTM D7029, también conocida como método SPI. De acuerdo a este método, se agregan 2 gramos del peróxido de benzoílo al 50% a 100 gramos de la resina. Una vez integrada y mezclada hasta tener una mezcla homogénea, se depositan aproximadamente 18 gramos en un tubo de ensaye que a su vez se coloca dentro de un baño térmico a 180°F (82.2°). Cuando la resina alcanza la temperatura de 150°F, se considera se inicia el registro del tiempo de gelado, el cual concluye cuando la resina alcanza una temperatura de 190°F. El tiempo de curado se registra hasta que se alcanza la máxima temperatura en la resina. Generalmente se reporte el intervalo de tiempo entre el tiempo de gelado y de curado.

Resultados y discusión

Evaluación de resinas puras de acuerdo a Norma SPI

Se determina los tiempos de gelado y el intervalo entre el gelado y curado, así como la temperatura de exotermía de las tres resinas. De acuerdo a este método, se agregan 2 gramos del peróxido de benzoílo (PBO) al 50% a 100 gramos de la resina. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 2. Tiempos de gelado y curado y temperatura de exotermía de las resinas puras.

Resina	Tiempo de gelado (min)	Tiempo de curado (min)	Intervalo (min)	Temperatura de exotermía °C
A	8.56	10.21	1.65	213.6
B	3.51	4.89	1.38	221.9
C	4.88	6.20	1.32	224.7

De los datos de la Tabla 2, se desprende que la resina C muestra una mayor reactividad, siendo el tiempo de curado prácticamente la mitad del tiempo de currado de la resina A. Esto también se puede observar esquemáticamente en la Figura 2.

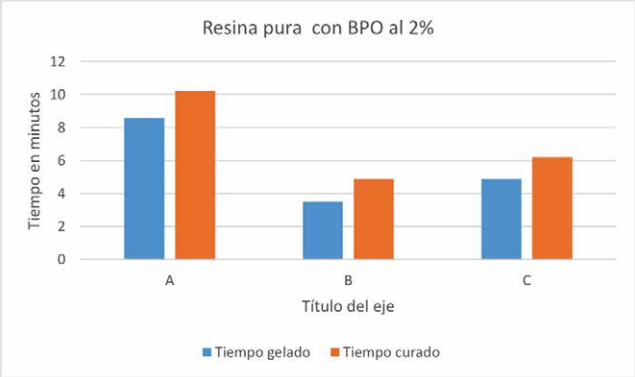


Figura. 2 Tiempos de gelado y curado de las resinas puras.

Evaluación de resinas con pigmento y desmoldante interno de acuerdo a Norma SPI

En este caso las resinas fueron preparadas con un 0.5% en peso del desmoldante interno (Inpul 24) y con un 2% del pigmento blanco (pigmento blanco sólido de Poliformas Plásticas). De igual forma, se agregan 2 gramos del peróxido de benzoílo al 50% a 100 gramos de la resina. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 3.

Tabla 3. Tiempos de gelado y curado y temperatura de exotermía de las resinas con desmoldante interno, pigmento catalizadas con BPO al 2%.

Resina	Tiempo de gelado (min)	Tiempo de curado (min)	Intervalo (min)	Temperatura de exotermía °C
A	9.91	11.51	1.6	206
B	3.94	5.59	1.65	218.2
C	4.86	5.98	1.12	219.5

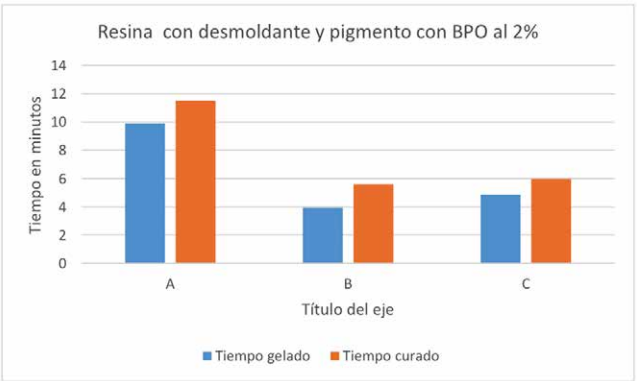


Figura 3. Tiempos de gelado y curado de las resinas con desmoldante interno y pigmento catalizadas con BPO al 2%.

En las resinas A y B existe una disminución de la velocidad de reacción, es decir, se incrementan los valores de tiempos de gelado y de curado, entre un 12 y 16%. Mientras que con la resina B se incrementa ligeramente la velocidad de curado. Este caso hay un decremento del tiempo de curado del 4%. Estos cambios se muestran esquemáticamente en la Figura 4.

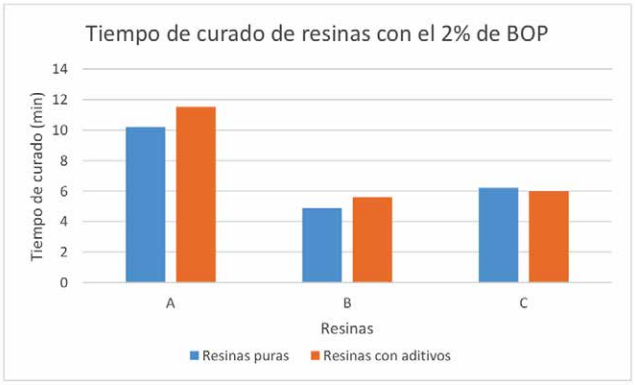


Figura 4. Efecto de los aditivos (desmoldante interno y pigmento blanco) en los tiempos de curado de las resinas curadas con BPO al 2%.

Ensayos empleando el sistema de catalización propuesto para el proceso de pultrusión.

Las resinas ya formuladas con el pigmento y el desmoldante interno, fueron catalizadas al 1% en peso con la mezcla de peróxidos siguiente:

- Perkadox 16 en un 40% +/- 1% de la mezcla
- Trigonox 121 en un 30% +/- 1% de la mezcla
- Trigonox C en un 30% +/- 1% de la mezcla.

Donde el Perkadox funciona como el peróxido de iniciación del curado, el Trigonox 121es el peróxido que continua la reacción y el Trigonox C es el iniciador que termina la reacción de curado.

Los resultados se muestran en la Tabla 5. Como se puede observar los tiempos de gelado y curado se reducen sustancialmente. En el caso del tiempo de gelado las reducciones son de 31% al 47% y en el de curado del 35% al 52%.

La Figura 5, muestra esquemáticamente los tiempos de curado de lastres resinas con aditivos cuando se catalizan usando BPO al 2% y cuando se emplea la mezcla de catalizadores ya señalada al 1%.

Tabla 5. Tiempos de gelado y curado y temperatura de exotermía de las resinas con desmoldante interno, pigmento catalizadas con mezcla de catalizadores al 1%.

Resina	Tiempo de gelado (min)	Tiempo de curado (min)	Intervalo (min)	Temperatura de exotermía °C
A	3.07	4.02	0.95	222
B	1.87	2.92	1.05	225
C	1.76	2.49	0.73	225.8

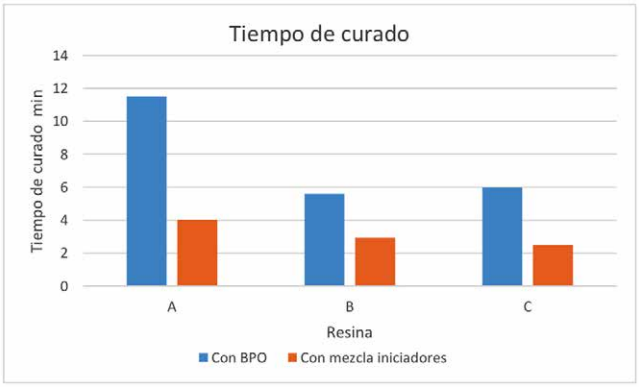


Figura 5. Efecto del tipo de catalizador en el tiempo de curado en las resinas con desmoldante interno y pigmento blanco.

Efecto del porcentaje de catalización en los tiempos de curado

En este caso, solo se realizó la determinación de los tiempos de curado de la resina A con desmoldante interno y pigmento usando una concentración de la mezcla de catalizadores al 1.5% y se observa un reducción importante de los tiempos de curado del orden del 70%. Los datos se presentan en la Tabla 6. Este efecto se espera sea similar con las resina B y C.

Tabla 6. Efecto del contenido de mezcla de catalizadores en resina A con desmoldante interno y pigmento.

% de catalización	Tiempo de gelado (min)	Tiempo de curado (min)	Intervalo (min)	Temperatura de exotermía °C
1.50%	1.81	3.11	1.3	206
1.00%	3.07	4.02	0.95	222
Reducción	59%	77%	73%	

Conclusiones

El uso de la mezcla de catalizadores al 1% reduce los tiempos de curado a niveles menores de los 3 minutos para el caso de las resinas de B y C de 4 minutos para la resina A.

La resina C muestra una menor sensibilidad al efecto de los aditivos (desmoldante INPUL 24 y pigmento blanco), inclusive se reduce el tiempo de curado en un 4%.

La resina C muestra también el menor tiempo de curado (2,49 min) cuando es empleada la mezcla de catalizadores.

Por otro lado, el incremento del porcentaje de catalización de la mezcla de catalizadores a un nivel de 1.5% puede reducir los tiempos de curado en un 23%, como es el caso del ensayo con la resina A, al reducir el tiempo de curado de 4.02 a 3.11minutos.

Finalmente, los resultados indican que es conveniente seleccionar el sistema de curado para cada tipo de resina.

Referencias

Carlone P., Pasquino G. S. R. (2006). Pultrusion manufacturing process development: Cure optimization by hybrid computational methods. *Elsevier*, 1464–1471pp.

Xia Lin Liua, I.G. Crouchb, Y. C. Lamc (1999). Simulation of heat transfer and cure in pultrusion with a general-purpose finite element package, *Elsevier*, 857-864pp.

Young Roak Kim, Stephen P. McCarthy, Jerome P. Fanucci (1991). Compressibility and relaxation of fiber reinforcements during composite processing, 1548-0569,https://doi.org/10.1002/pc.750120104.

Química inorgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Síntesis y caracterización de Hexamolibdometalatos(III) de tetraamminozinc

Anastasia V. Oréshkina[1], Garry Z. Kaziev[1], Saúl Holguín Quiñones[2*], Anna F. Stepnova[1], Leticia Andrea Morales Sánchez[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, México.

*Autor para correspondencia: hogs41@gmail.com

Recibido:
12/abril/2018

Aceptado:
12/julio/2018

Palabras clave:
heteropolicompuestos,
cromo,
zinc

Keywords:
heteropoly compounds,
chrome,
zinc

RESUMEN

Fueron sintetizados y estudiados por análisis elemental, termogravimétrico y fases por rayos X los compuestos hexamolibdocobaltato(III) y hexamolibdocromato(III) de tetraamminozinc con fórmulas $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (I) y $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (II). Los cristales de I son monoclínicos, a = 16.18, b = 5.58, c = 12.23 Å, β = 118.86°, V = 958.50 Å^3, ρ_{calc} = 3.17g/cm^3, Z = 1. Los cristales del compuesto II son moclínicos, a = 16.23 Å, b = 5.34 Å, c= 12.36 Å, β = 119.54°, v = 978.64 Å^3, ρ_{calc} = 3.34 g/cm^3, Z = 1. Los compuestos I y II fueron empleados como catalizadores en reacciones de oxidación del gas natural.

ABSTRACT

The compounds hexamolibdocobaltate (III) and hexamolibdocromate (III) of tetraaminozinc with formulas $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (I) and $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (II) were synthesized and studied by elemental, thermogravimetric and X-ray analysis.. The crystals of I are monoclinic, a = 16.18, b = 5.58, c = 12.23 Å, β = 118.86 °, V = 958.50 Å^3, ρ_{calc} = 3.17g/cm^3, Z = 1. The crystals of compound II are monoclinic, a = 16.23 Å, b = 5.34 Å, c = 12.36 Å, β = 119.54°, V = 978.64 Å^3, ρ_{calc} = 3.34 g/cm^3, Z = 1. Compounds I and II were used as catalysts in mild natural gas oxidation reactions.

Introducción

Los heteropolicompuestos (HPC) constituyen un amplio grupos de ácidos y sus sales con un heteropolianión (HPA) formado por octaedros MO_6 (donde M = Mo y W)

En el review sobre heteropolicompuestos (Nikitina, 1962) se menciona la síntesis de hexamolibdocromato de amonio, efectuada finales del siglo XIX por Struve H. y descrita en ese entonces como una sal doble. A mediados del siglo XX (Perloff, 1970) demostró mediante análisis de rayos X del hexamolibdocromato de sodio octahidrato la existencia de un ligante común formado por seis octaedros MoO_6 unidos entre sí mediante sus vértices, aristas y caras. Una descripción detallada sobre la estructura de heteropolicompuestos se reporta (Sergienko, Porai Koshitz et al, 1986), mientras que un amplio estudio de hexamolibdocromatos de metales alcalinos se reporta en la tesis doctoral (Holguin, 1978). Posteriormente (Kaziev et al, 2002; Kaziev et al, 2006) reportan la síntesis de hexamolibdocromatos de aluminio, galio y cobre.

El presente trabajo reporta la síntesis y estudio de propiedades físicoquímicas del hexamolibdocromato(III) y hexamolibdocobaltato(III) de tetraamminozinc, así como la selección de un catalizador efectivo que garantice una reacción rápida y de alta selectividad para la oxidación del gas natural.

Metodología

El compuesto I se sintetizó por interacción de soluciones acuosas de hexamolibdocobaltato(III) de amonio y cloruro de zinc en relaciones molares 1:4, calentando en baño maría 60°C bajo agitación constante. Después de permanecer ocho días en un desecador con sosa cáustica, se formaron cristales verdes, que fueron filtrados al vacío, lavados con agua destilada fría y etanol. El rendimiento fue del 83%.

El compuesto II fue sintetizado de manera análoga: por interacción de soluciones acuosas de hexamolibdocromato(III) de amonio y cloruro de zinc en relación molar 1:4 , sometida la mezcla de reacción a 60°C bajo agitación constante. Enseguida la solución resultante, previamente enfriada, se depositó en un desecador con sosa cáustica. A los ocho días, los cristales obtenidos de color lila fueron filtrados, lavados con agua fría y alcohol etílico. El rendimiento de la reacción: 88%. La síntesis de los compuestos hexamolibdocobaltato(III) de amonio y hexamolibdocromato(III) de amonio se efectuó de acuerdo al método descrito en (Nikitina, 1962).

Para determinar la composición de los heteropolicompuestos sintetizados, se efectuó el análisis químico elemental, dándose a continuación los resultados:

Para el compuesto $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$

Teórico, %: Zn-5.18; N-4.43; Co-4.67; Mo-45.67; O-38.15

Experimental, %: Zn-5.18; N-4.43; Co-4.67; Mo-45.67; O-38.15

Para el compuesto $[Zn\ (NH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$

Teórico, %: Zn-5.21; N-4.46; Cr-4.14; Mo-45.91; O-38.26

Experimental: Zn-5.39; N-4.38; Cr-4.23-; Mo-45.37; O-38.62

Los compuestos I y II fueron estudiados por termogravimetría y análisis de fases por rayos X.

El análisis de fases por rayos X se efectuó en un difractómetro XRD-6000 (radiación CuKα, con filtro de Ni); y Si como estándar. Las muestras fueron molidas en mortero de ágata. El tratamiento de los difractogramas comprendió dos etapas. En la primera se registró la posición del pico máximo empleando para ello el paquete WinXrow. La indización de los picos, en la segunda etapa, se llevó a cabo con el paquete Powder-2. La identificación de las fases se realizó con la base de datos de difractogramas de polvos JCPDS, 2001.

Las curvas termogravimétricas se registraron en el analizador térmico Paulik-Erdey-Paulik Q-1500 en el intervalo 20-1000°C; la velocidad de calentamiento: 10 grad./min; masa de la muestra 1.0000g. Como patrón de referencia: óxido de aluminio.

Las propiedades catalíticas de los HPC sintetizados se estudiaron en la reacción de oxidación suave de gas natural con 93% de metano. El proceso de oxidación del metano con oxígeno del aire se efectuó en un reactor de corriente, consistente en un tubo de cuarzo de 270mm de longitud y diámetro 12mm. La reacción se efectuó a 623K durante una hora. Los productos se mantuvieron en un recipiente con agua, hielo y cloruro de sodio. Enseguida la mezcla gaseosa se burbujeó en una solución de $PdCl_2$ y 100mL 0.01 N de hidróxido de sodio. El contenido de formaldehido se determinó con un espectrofotométro F-26, en tanto el bióxido de carbono por titulometría, comparando resultados de la titulación de la solución del álcali con ácido clorhídrico antes y después de la

reacción. Los heteropolicompuestos con estructura Perloff $[Zn(NH_3)_4].H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (I) y $[Zn(NH_3)_4].H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (II) fueron depositados en silicagel, así como hexamolibdocobaltato(III) de amonio $(NH_4)_3[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ (**III**), hexamolibdocromato(III) de amonio $(NH_4)_3[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 7H_2O$ (**IV**); lo mismo el compuesto dodecamolibdocobaltato(III) de amonio $(NH_4)_5[CrMo_{12}O_{40}]$ (V) y dodecamolibdocobaltato(III) de amonio $(NH_4)_5[CoMo_{12}O_{40}]$ (VI) con estructura Keggin.

La temperatura a la que se sometieron los catalizadores se observó en un barrido entre 573-630K (8). Debido a que los HPC están fuertemente hidratados, se sometieron a tratamiento térmico a 400°C para eliminar el agua de cristalización y agua de constitución destruyéndose con ello la estructura heteropolianiónica.

Tabla 1. Propiedades catalíticas de HPC/SiO_2.

Compuesto	I	II	III	IV	V	VI
Rendimiento CH_2O%	2,63	3,46	1,39	1,41	3,78	1.5
Selectividad por CH_2O%	85,3	89,8	70,9	76,5	90,5	86.5

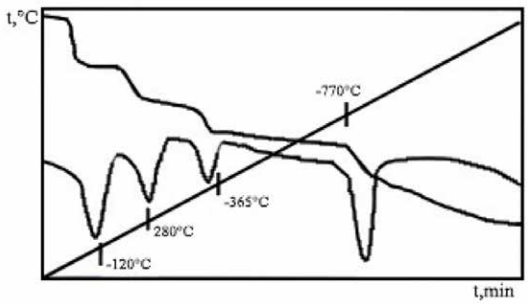


Figura 1. Termograma de los componentes I y II

Resultados y discusión

Para confirmar la individualidad y pureza de los compuestos sintetizados, $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ y $[ZnNH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ así como también obtener los datos cristalográficos, se efectuó el análisis de fases por rayos X. Para la indización de los difractogramas se utilizó el software Powder-2. Comparando los difractogramas con la base de datos PCPDFWIN se apreció que los compuestos I y II no contienen impurezas y cristalizan en la estructura monoclínica. Los cristales del compuesto $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (I) son monoclínicos, a = 16.18, b = 5.58, c = 12.23 Å, β = 118.86°, V = 958.50 $Å^3$, ρ_{calc} = 3.17g/cm^3, Z = 1. Los cristales del compuesto $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (II) son monoclínicos, a=16.23Å,b=5.34 Å, c=12.36Å,β = 119.54°, V = 978.64 $Å^3$, ρ_{calc} = 3.34 g/cm^3, Z = 1. La densidad picnométrica de los compuestos I y II se determinó por el método de Siomiátnikov (Siromiátnikov, 1930).

Las curvas de análisis termogravimétrico de los compuestos I y II (Figura 1) muestran cuatro efectos endotérmicos, prácticamente iguales. El primero de ellos, a 120-125°C corresponde a la eliminación de 6 moléculas de agua de cristalización; el segundo, presente a 280°C se debe a la eliminación de amoniaco; el tercer efecto entre los 350-380°C se adjudica a la pérdida de 3.5 moléculas de agua y recristalización de la muestra amorfizada. A los 770-780°C sublima el trióxido de molibdeno.

El esquema de descomposición térmica de los compuestos se muestra a continuación, donde M- Co o Cr:

$$[Zn(NH_3)_4].H[MMo_6O_{18}(OH)_6].6H_2O \xrightarrow[120\text{-}125°C]{-6H_2O} [Zn(NH_3)_4].H[MMo_6O_{18}(OH)_6]$$

$$\xrightarrow[280°C]{-4NH_3} ZnH[CoMo_6O_{18}(OH)_6].6H_2O \xrightarrow[350\text{-}380°C]{-3.5H_2O\ recristianizaci} ZnO.1/2M2O_{3.6}MoO3$$

$$\xrightarrow[770\text{-}780°C]{-6MoO_3} ZnO.1/2\,M_2O_3.$$

Los compuestos I y II fueron empleados como catalizadores en reacciones de oxidación del gas natural.

La utilización de los HPC como catalizadores resulta promisoria debido a su alta estabilidad, y posibilidad de sintetizar una amplia gama de compuestos de coordinación, permite cambiar características, como porosidad, superficie específica, tipo de átomo central, tipo de ligante metálico catión externo, estructura heteropolianiónica, etc.

En el artículo (Arutiónov y Krilov, 2005) se muestra el mecanismo de oxidación del metano con la formación intermedia de radicales metilo que emigran a la fase gaseosa. Por espectroscopía infrarroja se confirma la formación de grupos CH_3O^- al incorporarse los radicales CH_3^- al HPA. Al acceder a la estructura heteropolianiónica el átomo central M^{3+} se reduce a M^{2+}. Enseguida el grupo CH_3O^- se convierte en formaldehido. Los autores del presente trabajo, basados en informes descritos en los trabajos (Davidov y Goncharov, 1993; Kozhevnikov y Matveev 1982; Kozhenikov, 1993,), proponen el siguiente mecanismo de reacción de actividad catalítica de HPC de la serie 6:

$CH_3^{\cdot}$+$[Co^{3+}Mo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ + $[Co^{2+}Mo_6O_{17}\ (OCH_3)(OH)_6]^{3-}$ + HCOH

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla1), los hexamolibdometalatos de amonio presentan baja actividad catalítica, (rendimiento cercano al 1.4%, selectividad del proceso aproximadamente del 72%). El rendimiento máximo de formaldehido para los HPC de la serie 6 con estructura Perloff para hexamolibdocromato de tetraamminozinc fue del 3.46% con una alta selectividad del 89.8%. El compuesto I ofrece un rendimiento más bajo (2.63%) de formaldehido, pero mayor selectividad (89.8%) que el compuesto II.

Los autores del presente trabajo han realizado estudios sobre propiedades catalíticas de HPC serie -12 de molibdeno con estructura Keggin $[CoMo_{12}O_{40}]_{5-}$, $[CrMo_{12}O_{40}]_{5-}$ en condiciones similares de temperatura (350°C). El rendimiento de formaldehido con dodecamolibdocobaltato(III) de amonio fue 1.50% menor que el observado para el compuesto I, pero 0.11% mayor que para el compuesto III. La selectividad del dodecamolibdocobaltato (86.5%) resultó 1.2% menor que la observada para el compuesto I y menor en 15.6% para el compuesto III.

El rendimiento de formaldehido empleando dodecamolibdocromato de amonio (3.78%) y la selectividad (90.5%) resultaron mayores que con los demás HPC estudiados. Comparando las propiedades catalíticas de los HPC de Cobalto y Cromo de las series 6 y 12, se puede concluir que las sales de cromo, tanto de la serie 6 como de la 12, presentan mejores propiedades que las sales ce cobalto.

Conclusiones

Fueron sintetizados y estudiados por análisis elemental, termogravimétrico y fases por rayos X los compuestos hexamolibdocobaltato(III) y hexamolibdocromato(III) de tetraamminozinc con fórmulas $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$(I) y $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (II). Los cristales de I son monoclínicos, a = 16.18, b = 5.58, c = 12.23 Å, β = 118.86°, V = 958.50 $Å^3$, ρ_{calc} = 3.17g/cm^3, Z = 1. Los cristales del compuesto II son moclínicos, a = 16.23 Å, b = 5.34 Å, c= 12.36 Å, β = 119.54°, v = 978.64 $Å^3$, ρ_{calc} = 3.34 g/cm^3, Z = 1. Los compuestos I y II fueron empleados como catalizadores en reacciones de oxidación del gas natural.

Para reacciones de oxidación suave del gas natural, es recomendable emplear heteropolicompuestos de cromo del tipo $(NH_4)_5[CrMo_{12}O_{40}]_{5-}$ (serie 12) y $[Zn(NH_3)_4]\cdot H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ (serie 6).

Referencias

Arutiónov V. S., Krilov O. V. (2005). Oxidative conversion of methane. *Russian Chem. Rev*. Vol.74, 1216-1245.

Davidov A. A. Krilov O. V, Heteroatom Effect on Hydrodesulphurization Activity of TiO2-Supported Molybdenum Heteropolyoxometalates of Anderson Type 2010. *Kinetics and Catalysis*, 51(3), 385-393.

Holguin Quiñones S., Doctoral dissertation. M., 1978.

Kaziev G. Z., Holguin Quiñones S. et al (2002). Sintesis y estudio del hexamolibdocromato de galio, *Zhurn Neorgan ximii*, T.47, 389-395.

Kaziev G. Z., Oreshkina A. V., S. Holguin Quiñones et al (2006). Sintesis y Estructura Cristalina y espectro IR del Complejo cuproamoniacal [Cu(NH3)4] H[CoMo6O18(OH)6]·10H2O, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 51, 1811.

Kaziev G. Z., Oreshkina A. V. et al (2006). Synthesis and Characterization of amminecopper Hexamolybdometallates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 51, 1710-1715.

Kozhevnikov I. V. (1987). Advances in Catalysis by Heteropolyacids. *Russ. Chem. Rev*. Vol.56, 811-825.

Kozhevnikov I. V., Matveev K. I. (1982). Heteropolyacids in Catalysis. *Russian Chem. Rev*. 51, 1075-1088.

Kozhevnikov I. V. (1993). Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds. Russ. Chem. Rev. Vol. 62, 473-491.

Misuno N. y Misono M. (1998). Heterogeneus Catalysis, *Chemical Review*, Vol.98, 199-2017.

Nikitina E.A. Heteropoly compounds. M. 1962, 326-422.

Perloff A. (1970). Crystal Structure of sodium hexamolibdochromate(III) octahydrate

Na3[CrMo6O24H6]·8H2O. *Inorg. Chem*. V.9, 2228-2239.

Sergienko V. S., Porai-Koshits M. A. et al (1986). Structure of (PMo10V2O40) and (PMo9V3O40) anions, *J. Struct. Chem*. Vol. 27, 187-188.

Siromiátnikov F. V. (1930). Método picnométrico para determinar la densidad de cristales. M. No.6, pp.908.

Síntesis y caracterización de Hexamolibdocromato(III) de tetraamminoníquel(II) y tetraamminocobalto(II)

Oréshkina Anastasia V.[1], Káziev Garry Z.[1], Holguín Quiñones Saúl[2*], Stepnova Anna F.[1], Morales Sánchez Leticia Andrea[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Fed. Rusia
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3] Instituto Politécnico Nacional, México.

*Autor para correspondencia: hogs41@gmail.com

Recibido:
12/abril/2018

Aceptado:
12/julio/2018

Palabras clave:
heteropolicompuestos,
cobalto,
níquel

Keywords:
heteropoly compounds,
cobalt,
nickel

RESUMEN

Los compuestos hexamolibdocromato(III) de tetraamminoníquel(II), compuesto **(I)** $[Ni(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$ y hexamolibdocromato(III) de tetraamminocobalto(II), compuesto **(II)** $[Co(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ fueron sintetizados y estudiados por espectrometría de masas, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y termogravimetría. Los cristales del compuesto **(I)** son triclínicos: a = 17.67, b = 14.87, c = 10.54 Å, α = 131.81, β = 66.08, γ = 138.42°, V = 1345.09 Å^3, ρ_{calc} = 3.067 g/cm^3, Z = 2. Los cristales del compuesto **(II)** son monoclínicos: a = 16.97, b = 5.61, c= 12.36 Å, β = 119.89°, V = 1100.12 Å^3, ρ_{calc} = 2.29g/cm3, Z = 1.

ABSTRACT

The hexamolibdocromato (III) compounds of tetraamminonickel (II), compound **(I)** $[Ni(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$ and hexamolibdocromate (III) of tetraamminocobalto(II), compound **(II)** $[Co(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ were synthesized and studied by mass spectrometry, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and thermogravimetry. The crystals of compound **(I)** are triclinic: a = 17.67, b = 14.87, c = 10.54 Å, α = 131.81, β = 66.08, γ = 138.42°. V = 1345.09 Å^3, ρ_{calc} = 3.067 g/cm^3, Z = 2. The crystals of compound **II** are monoclinic: a = 16.97, b = 5.61, c = 12.36 Å, β = 119.89 °, V = 1100.12 Å^3, ρ_{calc} = 2.29g / cm^3, Z = 1.

Introducción

Los heteropolicompuestos (HPC) constituyen una clase especial de compuestos de coordinación con propiedades ácido-base y redox, por lo cual pueden ser empleados en catálisis homogénea y heterogénea en síntesis orgánica e inorgánica (Perloff, 1970; Nikitina, 1962; Porai-Koshits, 1985). El hexamolibdocromato(III) de amonio fue sintetizado a mediados del siglo XIX (Struve ,1854), experimento repetido por R. Hall y analizado químicamente en 1907 (Nikitina,1962). En 1970 se reporta (A.Perloff,1970) la estructura del hexamolibdocromato(III) de sodio octahidrato mediante difracción de rayos X confirmando que los ligantes son seis octaedros MoO6 unidos entre sí mediante sus vértices, caras y aristas.

Previamente los autores hemos sintetizado y estudiado hexamolibdocromatos de tetraamminocobre(II) (Káziev et al., 2006), de tetraamminozinc (Oreshkina y Káziev, 2007), y de tetraamminoniquel(II) (Oreshkina et al., 2007). Asimismo, reportamos la síntesis de hexamolibdocromatos(III) de metales alcalinos (Oreshkina et al., 2007; Quiñones,1978).

El presente trabajo está dedicado a la Síntesis y caracterización de hexamolibdocromato(III) de tetraammino níquel (II) y hexamolibdocromato(III) tetraamminocobalto(II).

Metodología

El hexamolibdocromato(III) ácido de tetraamminocobalto(II) fue sintetizado mediante la reacción entre soluciones de hexamolibdocromato(III) de amonio y acetato de cobalto en relación molar 1:4 bajo constante agitación en baño maría a 60°C. La solución resultante fue enfriada y depositada en un desecador con sosa cáustica. Los cristales lila formados al cabo de varios días, fueron filtrados, lavados con agua destilada y etanol. Previamente el hexamolibdocromato(III) de amonio fue sintetizado de acuerdo a la técnica (Nikitina, 1962) preparando una solución de molibdato de amonio acidulada a pH = 3 con ácido nítrico y mezclada con una solución de nitrato de cromo(III). La solución resultante fue calentada a 60°C en baño maría bajo agitación, después de lo cual enfriada hasta temperatura ambiente y depositada en desecador con sosa caustica. Los cristales rosas de hexamolibdocromato(III) de amonio fueron filtrados, recristalizados y lavados con agua y etanol (1:2). El análisis elemental se llevó acabo por espectrometría de masas. Los resultados se dan a continuación:

Teórico, %masa $[Co(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$:

Co,4.69; N,4.46; Cr,4.14; Mo,45.93; O,30.62; H_2O,8.61;

Experimental, %masa:

Co,4.65; N,4.36; Cr,4.21; Mo,46.01; O,30.28; H_2O,8.91;

El compuesto $[Ni(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$ fue sintetizado por reacción entre soluciones de hexamolibdocromato(III) de amonio y cloruro de níquel en relación molar 1:4 bajo agitación en baño maría a 60°C. La solución resultante se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, después de lo cual fue depositada en un desecador con sosa cáustica. Los cristales lila formados al cabo de varios días, fueron filtrados, lavados con agua fría y etanol. El análisis elemental se realizó por espectrometría de masas.

Teórico, %masa $[Ni(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$:

NiO,5.57;NH_3,5.18;Cr_2O_3,5.81; MoO_3,64.87;H_2O,18.56;

Experimental, %masa:

NiO,5.63;NH_3,5.12; Cr_2O_3,5.73; MoO_3,65.17;H_2O,18.34.

Los compuestos **(I)** y **(II)** fueron estudiados mediante difracción de rayos X mediante la técnica de polvos, espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico.

El análisis por rayos-X se efectuó en un difractómetro XRD-6000 con radiación CuKα, filtro de níquel, empleando silicio como estándar externo. Las muestras fueron previamente trituradas en mortero de ágata. Los difractogramas de (Figuras 1, 2) fueron procesados en dos etapas. En la primera la posición de los picos se precisó empelando el programa WinXpow; en la segunda, para la indexación de los difractogramas, se usó el paquete de programación Powder-2.

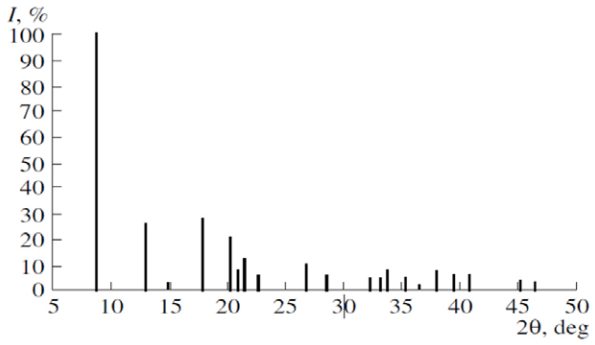


Figura 1. Difractograma a rayas del compuesto $Ni(NH_3)_4H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

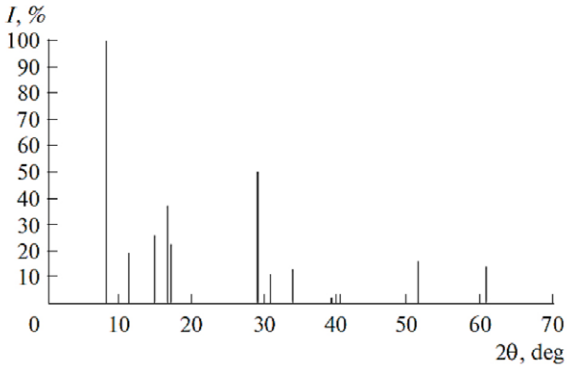


Figura 2. Difractograma a rayas del compuesto $Co(NH_3)_4H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$.

Los espectros infrarrojos (Figuras 3, 4) se registraron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Perkin Elmer en el rango de 400-4000 cm^{-1}.

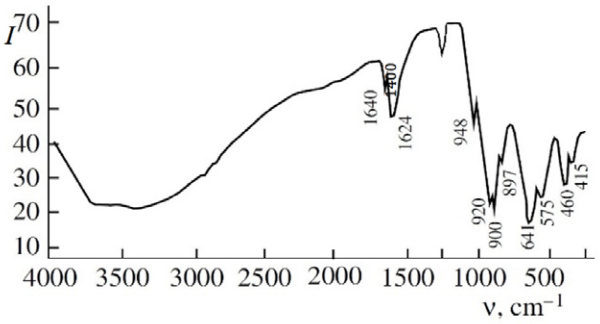


Figura 3. Espectro IR del compuesto $Ni(NH_3)_4H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

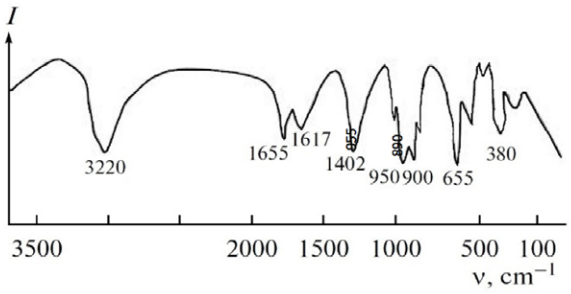


Figura 4. Espectro IR del compuesto $Co(NH_3)_4H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$.

El estudio termogravimétrico (Figuras 5, 6) se realizó en atmosfera de nitrógeno empleando un derivatógrafo Q-1500 Paulik-Paulik-Erdey en el rango 20-1000°C, a una velocidad de calentamiento de 10grad/min, empleando muestras de 100 mg. Como estándar: oxido de aluminio calcinado.

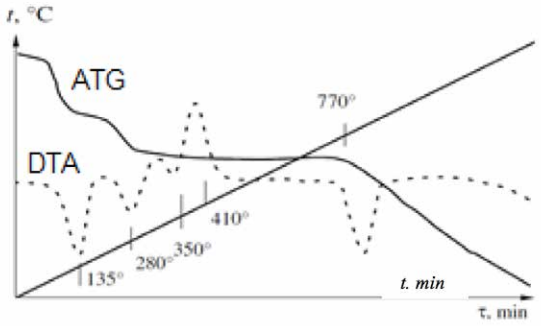


Figura 5. Curvas ATG y DTA del compuesto $Ni(NH_3)_4H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$.

Figura 6. Curvas ATG y DTA del compuesto $Co(NH_3)_4H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$.

Resultados y discusión

Comparando los difractogramas de rayos-X (Figuras 1, 2) con la base de datos PCPDFWIN, se concluye que los compuestos **(I)** y **(II)** son individuales y no contienen impurezas. Los cristales del compuesto **(I)** son triclínicos: a = 17.67, b = 14.87, c = 10.54 Å, α = 131.81, β = 66.08, γ = 138.42°, V = 1345.09 $Å^3$, ρ_{calc} = 3.067 g/cm^3, Z = 2. Los cristales del compuesto **(II)** son monoclínicos: a = 16.97, b = 5.61, c= 12.36 Å, β = 119.89°, V = 1100.12 $Å^3$, ρ_{calc} = 2.29g/cm^3, Z = 1. En ambos casos la densidad picnométrica fue determinada por el método de Syromiátnikov (Syromiátnikov, 1930).

Las curvas de análisis termogravimétrico del compuesto del níquel muestran cuatro efectos endotérmicos y dos exotérmicos (Figura 5). El primer efecto a 135°C corresponde a la eliminación de 10 moléculas de agua de cristalización (Quiñones, 1970; Káziev, 2004). El segundo efecto a 280°C corresponde a la eliminación de amoniaco. El tercer efecto, presente a 350°C, responde a la pérdida de 3.5 moléculas a cuenta de los de grupos hidroxilo e hidrógeno ácido conduciendo a la completa descomposición del heteropolianión. La muestra amorfizada recristaliza a 410°C. El efecto endotérmico a los 770°C se debe a la eliminación de 6 moléculas de óxido de molibdeno.

El esquema de descomposición térmica del compuesto de níquel se presenta a continuación:

$$Ni(NH_3)_4 * H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] * 10H_2O \xrightarrow[135°C]{-10H_2O} Ni(NH_3)_4 * H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$$

$$\xrightarrow[280°C]{-4NH_3} Ni * H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \xrightarrow[350\text{-}410°C]{-3.5H_2O\ (Recristalización)} NiO * 0.5Cr_2O_3 * 6MoO_3$$

$$\xrightarrow[770°C]{-4\,MoO_3} NiO * 0.5Cr_2O_3$$

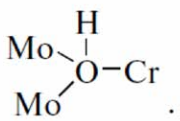
La curva termogravimétrica del compuesto de cobalto muestra cuatro efectos endotérmicos (Figura 6). El primero, a 130°C, corresponde a la pérdida de 6 moléculas agua de cristalización; El segundo efecto a 270°C se debe a la remoción de 4 moléculas de amoniaco, mientras que el tercero se atribuye a la remoción de 3.5 moléculas de agua, lo que conduce a la completa descomposición del heteropolianion, observándose enseguida la recristalización de la muestra amorfizada. Finalmente a 700°C se pierden 6 moléculas de óxido de molibdeno. La descomposición térmica de este heteropolicompuesto se muestra según el esquema siguiente:

$$Co(NH_3)_4 * H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] * 6H_2O \xrightarrow[130°C]{-6H_2O} Co(NH_3)_4 * H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]$$

$$\xrightarrow[270°C]{-4NH_3} Co * H[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \xrightarrow[380°C]{-3.5H_2O\ (Recristalización)} CoO * 0.5Cr_2O_3 * 6MoO_3$$

$$\xrightarrow[770°C]{-6\,MoO_3} CoO * 0.5Cr_2O_3$$

Comparando los espectros infrarrojos de los heteropolicompuestos sintetizados **I** y **II** con los reportados en la bibliografía (Kazanskii, 1970; Quiñones et al., 2005) se puede apreciar que son prácticamente idénticos. Las vibraciones fundamentales de los grupos terminales cis-MoO_2 y de los enlaces Mo-O-Mo se presentan en el intervalo 1000-400cm^{-1}. En nuestro caso, se observan tres grupos de bandas; la primera consiste en un doblete a los 948-920 y 900-950 cm^{-1} correspondiente a vibraciones por estiramiento asimétricas y simétricas, de los grupos terminales cis-MoO_2; el segundo grupo se aprecia entre los 565- 575cm^{-1} (ν_s) y los 655-641cm^{-1} (ν_{as}) debidas a vibraciones simétricas y antisimétricas de los fragmentos Mo-O, respectivamente, en los grupos:



Las bandas observadas en el intervalo 400 - 460 cm^{-1} provienen de vibraciones por flexión de los grupos puente Mo-O-Mo y de los grupos terminales cis-MoO_2. La banda a 897-890 cm^{-1} presumiblemente responda a vibraciones de los enlaces Cr-O. Las bandas intensas a 1400 cm^{-1} corresponden a vibraciones Ni-NH_4; las observadas a 1402 y 1400cm^{-1} responden a vibraciones de los grupos Co-NH_4; Las bandas a 1624 cm^{-1} (para el compuesto de Ni) y 1617 cm^{-1} para el compuesto de Co se adjudican a vibraciones de Ni-NH_3 y Co-NH_4 repetitivamente (Nakamoto, 1986). Las bandas en los intervalos 1624-1640 cm^{-1} y 3000- 3650 cm^{-1} se deben a vibraciones de los grupos OH del heteropolianión y de las moléculas de agua de cristalización en el complejo de níquel; caso similar se observa con las bandas 1655 y 3000- 3220 cm^{-1} en el compuesto de cobalto.

Conclusiones

Se reporta la síntesis de dos nuevos heteropolicompuestos: $[Co(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 6H_2O$ y $[Ni(NH_3)_4]H[CrMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$; ambos compuestos cristalizan en estructuras triclínica y monoclínica respectivamente apreciándose un alto volumen de sus celdas unitarias y densidad del cristal relativamente alto.

La descomposición térmica de los heteropolicompuestos sintetizados se efectúa por etapas.

El estudio por espectroscopia infrarroja permite confirmar que las bandas de absorción son similares en ambos casos, donde se conserva la estructura Keggin.

Referencias

Holguin Quiñones S. (1978). Doctoral dissertation in chemistry. Institute of Inorganic Chemistry, Moscow.

Kazanskii L.P (1970). Doctoral dissertation in chemistry. Institute of Inorganic Chemistry, Moscow.

Káziev G. Z., Oreshkina A. V. et al (2006). Synthesis and Characterization of amminecopper Hexamolybdo metallates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* Vol. 51, No. 11, 1710-1715.

Nakamoto K. (1986). Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compunds. Wiley, NewYork.

Nikitina E. A. (1962). Heteropoly compounds. M. Goskhimizdat, pp.1-422.

Oreshkina A.V., Káziev G.Z. et al (2017). Synthesis and Study of Hydrogen Hexamolibdonickelate and Hydrogen Hexamolybdozincate with the cobaltammine cation. Russian *Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 58, No 11, pp. 906-909.

Perloff A. (1970). Crystal Structure of sodium hexamolibdochromate(III) octahydrate $Na_3[CrMo_6O_{24}H_6]\cdot 8H_2O$. *Inorg. Chem*. V.9, No10, 2228-2239.

Porai-Koshits M. A y Atovmyan L.O. (1985). Estructura de isopoli y heteropolicompuestos. Itogi Nanki y Tekhniki *Ser. Crystallokhim*., V.19, No3.

Quiñones S.H, Kaziev G. Z., et al (2005). Síntesis y Estructura Cristalina y Espectro IR del Complejo Cuproamoniacal $[Cu(NH_3)_4]H[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 10H_2O$ *Russian Journal of Inorganic Chemistry* , Vol. 50, No 11, pp.1696-1701.

Siromiátnikov F. V. (1930). Método picnométrico para determinar la densidad de cristales. *Mineralnoye Syrio*, No. 6, pp. 908.

Síntesis y caracterización de complejos de níquel (II) con dipirrometanos sustituidos en posición 5

González Tello Karen[1], Zavaleta García Cecilia[1], Atzin Macedo Carmen María[1], Aguilar Sánchez Rocío[1], Cabrera Hilerio Sandra Luz[2], Gárate Morales Jose Luis,[1]*

[1]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Analítica, San Claudio No. 1 Edificio FCQ-9 Ciudad Universitaria, Col San Manuel Puebla. Puebla, C. P. 72540, México.
[2]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Bioquimica-Alimentos, San Claudio No. 1 Edificio FCQ-9 Ciudad Universitaria, Col San Manuel Puebla. Puebla, C. P. 72540, México.

*Autor para correspondencia: jose.garate@correo.buap.mx

Recibido:
9/mayo/2018

Aceptado:
19/julio/2018

Palabras clave:
Porfirinas, dipirrometanos, niquel

Keywords:
Porphyrins, dipyrromethanes, nickel

RESUMEN

Los dipirrometanos son sistemas análogos de las porfirinas importantes para muchas áreas como ciencia de los materiales, óptica y medicina debido a sus altos coeficientes de extinción molar. En éste trabajo se describe la síntesis de cuatro complejos: Bis[5-(fenil)dipirrinato] de níquel(II) **1**; Bis[5-(2-fluoren)dipirrinato] de níquel(II) **2**; Bis[5-(p-bromofenil) dipirrinato] de níquel(II) **3**; Bis[5-Ferrocendipirrinato] de níquel (II) **4**., La caracterización se llevó a cabo por técnicas espectroscópicas UV-VIS, FT-IR y RMN, y corroboran la formación de los complejos. Con base en la estructura de difracción de rayos X, del compuesto **1** y el desplazamiento de las señales de RMN ^{1}H se pudo concluir que la geometría de los compuestos **1**, **2 y 3** es plano cuadrada distorsionada y que el complejo **4** es mas consistente con una geometría plano cuadrada. Con lo que se logra asignar la geometría de los compuestos de níquel (II) comparando la información que se observa en la RMN ^{1}H.

ABSTRACT

Dipyrromethanes are analogous of porphyrin and important for many areas such as materials science, optics and medicine due to their high molar extinction coefficients. In this work is described the synthesis of three complexes: Bis [5- (p-toluen) dipyrrinate] nickel (II) (1); Bis [5- (2-fluoren) dipyrrinate] nickel (II) (2); Bis [5- (p-bromophenyl) dipyrrinate] nickel (II) (3), Bis[5-(Ferrocenyl)dipirrinate] de nickel (II) (4); The characterization was carried out by UV-VIS, FT-IR and NMR spectroscopic techniques, and corroborate the formation of the complexes. According with the X-ray diffraction structure of compound 1 and the displacement of the ^{1}H-NMR signals, it could be concluded that the geometry of compounds 1, 2 and 3 is square distorted and that complex 4 is more consistent with a square flat geometry. With this, the geometry of the nickel (II) compounds can be assigned by comparing the ^{1}H NMR information observed.

Introducción

Las porfirinas son sistemas macrociclicos formados por la unión de cuatro pirroles unidos por puentes metino (=C-). En la naturaleza existen porfirinas naturales y sus derivados metálicos, como la hemoglobina que participa en el metabolismo oxidativo, la clorofila que participa en la fotosíntesis de las plantas, así como la cobalamina que cataliza una serie de procesos biológicos esenciales para los seres vivos (Kadish et al., 2013). Los dipirrometanos son un tipo de derivados porfirinicos formados por dos nucleos pirrolicos unidos por un carbono meso actúan como ligantes bidentados monoaniónicos que forman complejos con una variedad de cationes metálicos y han sido ampliamente investigados debido a sus altos coeficientes de extinción molar, sus propiedades de absorcion y emision, junto con su alta estabilidad a la luz (Wood y Thompson, 2017).

Antecedentes

En la química de coordinación, los ligantes dipirrinato han causado gran interés debido a su facilidad de síntesis, sus absorciones ópticas intensas y a que forman complejos neutros, la mayoría de ellos estables, con una variedad de iones metálicos. (Wood y Thompson., 2017) Muchas de las aplicaciones de éstos complejos han sido exploradas para aplicarlos como redes metal-orgánicas (MOF) (Halper et al., 2006), como sistemas de tranferencia electrónica utilizando furelenos en la posición meso del dipirrinato (Rio et al., 2009)., y estudiando sus propiedades catalíticas para la producción de combustible solar (Yadav et al., 2014). Los compuestos metálicos de dipirrinatos con iones metálicos como Cu (II), Cd (II), Zn (II) usualmente adoptan geometrías plano cuadradas distorsionadas incluso en el caso de Ni (II). (Wang et al, 2015) aunque es conocido que la distorsión estructural está basada en la naturaleza de ion metálico y el tipo de sustituyente en el complejo la estructura resuelta por difracción de rayos X es un elemento esencial para su determinación, sin embargo para una serie de compuestos de Ni(II) con dipirrinatos se ha observado el desplazamiento inusual de la señal asignada el protón α del dipirrinato, en el complejo metálico de níquel, lo que no ha sido usado de manera directa para corroborar la asignación estructural de compuestos similares no cristalizados a pesar de observar en la literatura un comportamiento sistematico. (Xue et al., 2017). Con base en lo anterior se propone la sintesis de cuatro complejos de niquel (II) con dipirrinatos sustutuidos con diferentes sustituyentes aromaticos en posicion 5, analizar el comportamiento del protón α en NMR de ^{1}H para cada compuesto y revisar si existe una correlacion estructural de los compuestos y los datos de NMR.

Metodología

Compuestos 1-4

Siguiendo la metodologia propuesta por Wang et al, 2015, en un matraz de bola se colocan 0.12 mmol de dipirrometeno correspondiente disueltos en 5 ml de $CHCl_3$ y 0.427 mmol de $NiSO_4 \bullet 6H_20$ disueltos en 5ml de MeOH, la mezcla de reacción se deja en agitación constante bajo condiciones de reflujo durante 6h, pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja reaccionar a temperatura ambiente 24 horas más Esquema 1. La mezcla de reacción se pasa por una percolación empleando $NaHCO_3$ como fase estacionaria y $CHCl_3$ como fase móvil, posteriormente se procede a la evaporación lenta del disolvente para la obtención del compuesto esperado. Se obtuvieron los siguientes datos.

Esquema 1. Esquema general de la sintesis de los compuestos.

Compuesto 1

Bis[5-(fenil)dipirrinato] de níquel(II): Sólido naranja-oscuro; Rendimiento 36%. UV-Vis (λ nm, $CHCl_3$): 330, 475. ^{1}H NMR (CDCl3, 500 MHz, δppm): 6.77 (s, 2H), 7.41(s, 4H), 7.47 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 9.46 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl3, δ): 127.4, 129.1, 130.8, 131.7, 136.9, 139.0, 143.9, 144.8, 169.0.

Compuesto 2

Bis[5-(2-fluoren)dipirrinato] de níquel(II): Sólido color naranja oscuro. Rendimiento 40%. UV-Vis (λ nm, $CHCl_3$): 379, 479. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δppm): 3.96 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.36 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.81 (m, 2H), 9.08 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl3, 500 MHz, δ ppm): 36.91, 113.99, 114.10, 118.82, 118.88, 120.29, 125.21, 127.01, 127.35, 127.72, 130.09, 130.92, 135.57, 135.70, 141.06, 142.34, 142.91, 143.70.

Compuesto 3

Bis[5-Ferrocendipirrinato] de niquel (II): Sólido de color naranja-oscuro; Rendimiento 42%. UV-Vis (λ nm, $CHCl_3$):320, 479; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δppm) 6.75 (s, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 9.46 (s,

2H). ^{13}C NMR (CDCl3, 500 MHz, δ ppm):123.68, 130.70, 132.27, 132.78, 135.72, 138.86, 142.30, 145.28, 170.13.

Compuesto 4

Bis[5-Ferrocendipirrinato] de niquel (II): Sólido de color rojo-oscuro; UV-Vis (λ nm, $CHCl_3$): 350, 490. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δppm) 6.55(s 2H), 7.50(s 2H), 7.79(s 2H), 4.25, 4.59, 4.85 (s 9H-Fc). 13C NMR (126 MHz, CDCl3, δ): 69.85, 71.09, 82.47, 118.71, 131.83, 136.69, 146.95, 152.84.

Resultados y discusión

Los rendimientos de los cuatro compuestos es moderado en todos los casos. En la figura 1. se presenta el espectro UV–Vis comparativo del dipirrometeno y el complejo de níquel 2, La banda a 475 nm del complejo 2 es atribuida a la transición π – π* y la banda a 379 nm se atribuye a las transiciones por transferencia de carga.

Se puede apreciar el desplazamiento batocrómico de las bandas del complejo 2 respecto al ligante libre de 440 nm a 475 nm para el complejo 2.

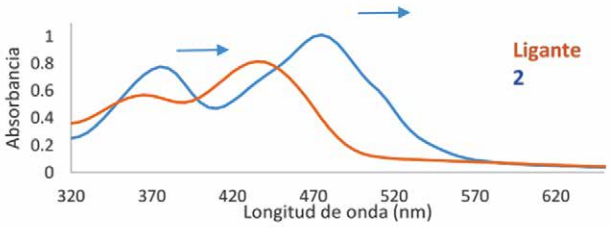


Figura 1. Espectros de UV-VIS del ligante y compuesto 2.

En la tabla 1 se puede observa que el comportamiento en la espectroscopia UV-Vis es muy similar para los cuatro compuestos sin que sea afectado por la naturaleza del ligante al menos en la zona de 475-480 nm. Esto es indicativo de la naturaleza de la geometria pero no aporta suficiente informacion informacion si existe algun tipo de distorsion ya que no se lograron observar las bandas d-d.

Tabla 1. Informacion de UV-VIS de los tres compuestos.

Compuesto	λ max (nm, $CHCl_3$)
1	330 , 480
2	375, 475
3	320, 480
4	350, 490

En el espectro de FT-IR que se presenta en la figura 2, se obserban las bandas de los grupos funcionales correspondientes al ligante asociado al metal (azul), sin embargo como se puede observar no hay diferencias pronunciadas con el ligante de partida (verde). Todos los compuestos presentaron informacion muy similar por lo que no se continua la discusion en esta técnica para los compuestos trabajados 1- 4.

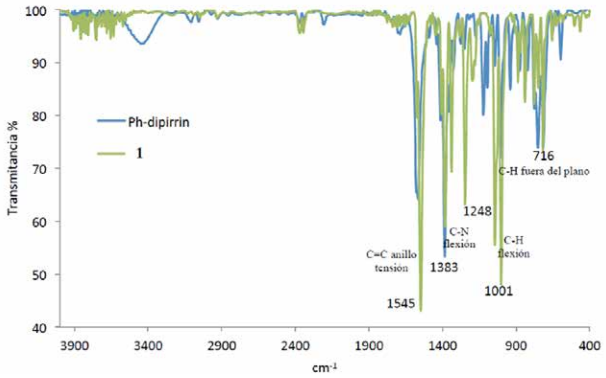


Figura 2. Espectro de FTIR del ligante y el compuesto 1.

Del analisis de RMN de ^{1}H se pudo observar desplazamientos en frecuencias altas como se observan en la figura 3. Las señales se presentan en la zona de hidrogenos de aldehidos, sin embargo las demas técnicas indican la formacion del complejo por lo que descartando la contaminancion continuamos el analisis.

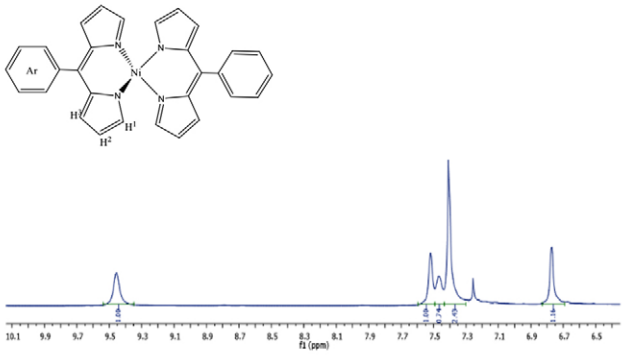


Figura 3. Espectro de RMN ^{1} H del compuesto 1.

La señal en 9.46 ppm asignada al proton α esta muy dezplazada de las señales asignadas a los correspondientes protones β del anillo pirrolico, esto ocurre en los compuestos 1 2 y 3, y el compuesto 4 presenta un dezplazamiento menos significativo en 7.75 ppm para la señal asignada al proton α .

Como se observa en la tabla 2 el desplazamiento es consistente para la banda asignada al proton α del dipirrometano del complejo, sin que el sustituyente en posicion meso (fenil, *p*-bromofenil, fluoreno)

de los compuestos 1, 2 y 3 parezca influir sobre el desplazamiento de esa señal. En el caso del compuesto 4 la señal es cercana al desplazamiento presentado en el ligante libre pareciendo que la formacion del complejo no afecta significativamente el dezplazamiento las demas señales corresponden a los protones del ligante y son similares para los cuatro compuestos.

Tabla 2. Informacion de RMN – ^{1}H.

Compuesto	δ (ppm) ^{1}H (α)	δ (ppm) ^{2}H (β)	δ (ppm) ^{3}H (β)	δ (ppm) H (Ar)
1	9.46	6.77	7.52	7.41-7.47
2	9.08	6.82	7.33	7.36-7.81
3	9.55	6.75	7.28	7.54-7.59
4	7.75	6.55	7.52	4.25, 4.56, 4.85 (grupo Fc)

Para el compuesto 1 se logro resolver la estructura cristalina (Zavaleta C. 2016) figura 4. que coincide con el previamente reportado (Wang et al, 2015).

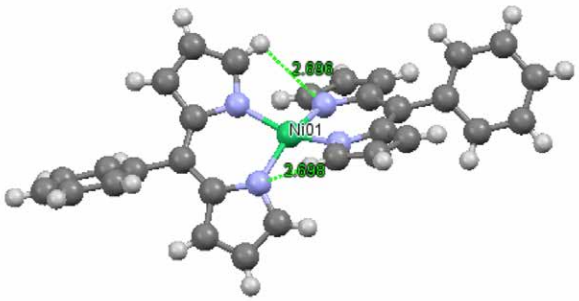


Figura 4. Interacción observada del hidrógeno α con el átomo de nitrógeno del ligante dipirrino en estructura de difracción de rayos-X del compuesto 1 (Zavaleta C. 2016).

En la figura 4 se puede observar que la distorción presentada en el compuesto **1** genera una interacción debil entre el hidrogeno α, con el nitrogeno del dipirrino vecino, esto nos permite explicar el comportamiento de los espectros de RMN-^{1}H y asociar este dezplazamiento a la distorcion presentada en los compuestos **1** al **3** son debidas a ese cambio en densidad electronica,. Sin embargo, en el caso del compuesto **4**, las señales asignadas al hidrogeno α del compuesto **4** nos permite decir que la geometria de **4** difiere de las geometrias de **1** a **3**. Aunque se ha descrito que sustituyetes aromaticos en posicion 5 del dipirrometano como el presentado en **2**, los efectos estericos no son predominantes. (Atzin C. 2017), (Xue et al., 2017).

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis y el análisis de complejos de níquel (II) con dipirrometanos, **1**, **2**, **3** y **4** del análisis logramos espectroscopico se puede observar concordancia entre el desplazamiento de la señal del hidrogeno α en RMN y la distorsión de cada uno de los compuestos sintetizados para **1, 2** y **3**, en el caso del compuesto **4** el desplazamiento de la señal del hidrogeno α en RMN nos permite intuir que la estructura es mas cercana a un plano cuadrado donde las interacciones observadas en la estructura cristalina de **1** no serian favorecidas. Hasta el momento se puede asumir que en el análisis llevado acabo que la técnica de RMN de ^{1}H permite asumir el comportamiento estructural del complejo de Ni(II) y los efectos del sustituyente en posición 5 asignando por comparacion una geometria a cada compusto.

Agradecimientos

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP por el apoyo a través del proyecto “Sensores óptico-electroquímicos basados en sistemas electrodo/polímero/mediador” VIEP-2018

ZGC y AMCM agradecen el apoyo de CONACyT por la beca otorgada para sus estudios de maestría.

Referencias

Atzin-Macedo C. M. (2017). Síntesis y caracterización de complejos de níquel usando dipirrometanos con sustituyentes aromáticos en posición 5. Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M. (2006) *J. Am. Chem. Soc.,* 128: 15255-15268.

Kadish K. M., et al. (2003). The porphyrin Handbook. 1ª Ed. Academic Press. Cap. 2-4.

Rio Y., Sánchez-García D., Seitz W., Torres T., Sessler J. L., D. M. (2009). *Chem. Eur. J.*, 15: 3956 – 3959.

Yadav R. K., Baeg J. O., Kumar A., Kong K. J., Gyu G. H., Park N. J. (2014) *J. Mater. Chem. A,* 2: 5068–5076.

Wang Y., Xue Z., Dong Y., Zhue W. (2015). Polyhedron 102: 578-582

Wood T. E., Thompson A. (2007). *Chem. Rev.,* 107: 1831-1861.

Xue Z., Dong Y., Ma J., Wang Y., Zhue W. (2017). Polyhedron 127: 287-292

Zavaleta-García C. (2016). Síntesis y caracterización de complejos de dipirrometenos como precursores para la obtención de polímeros de coordinación. Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Química orgánica

Síntesis y caracterización de ésteres α,β-insaturados derivados del alcohol (*S*)-α-metilbencílico

Sánchez Mendoza José Jesús, González Olvera Rodrigo, Reyes Ramírez Adelfo Natalio*

Unidad Multidisciplinaria de Investigación Experimental, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México. Batalla 5 de mayo s/n, esquina Fuerte de Loreto, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09320. México.

*Autor para correspondencia: adelfo@prodigy.net.mx

Recibido:
12/mayo/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Ésteres quirales, reacción de Einhorn (*S*)-α-metilbencílico

Keywords:
Chiral esters, Einhorn reaction (*S*)-α-methylbenzyl

RESUMEN

La resolución del alcohol α-metilbencílico racémico a partir del ftalato ácido **3** y (*S*)-α-metilbencilamina permitió obtener la sal diastereomérica (*S*,*S*)-**4**. A partir de la sal quiral **4** se obtuvo el alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2** en 77% de rendimiento y con un 84% de exceso enantiomérico. La síntesis de los ésteres α,β-insaturados quirales **5**, **6** y **7** mediante la reacción de Einhorn se llevó a cabo a partir del alcohol quiral **2**. Tales compuestos fueron obtenidos en buen rendimiento y en buena pureza enantiomérica. El análisis de los espectros de RMN ^{1}H de los ésteres objetivo permitió asignar inequívocamente los hidrógenos mediante la magnitud de las constantes de acoplamiento *geminal*, *vecinal* y *alílico*. Estos ésteres α,β-insaturados quirales son candidatos promisorios para la síntesis asimétrica del heterociclo pirrolo[2,1-*a*]isoindol-5-ona.

ABSTRACT

The resolution of racemic α-methylbenzyl alcohol from phthalate **3** and (*S*)-α-methylbenzylamine allowed to obtain the diastereomeric salt (*S*,*S*)-**4**. From the chiral salt **4** was obtained (*S*)-α-methylbenzyl alcohol **2** in 77% yield and with 84% of enantiomeric excess. The synthesis of the chiral α,β-unsaturated esters **5**, **6** and **7** through Einhorn reaction was carried out from the chiral alcohol **2**. Such compounds were obtained in good yields and in good enantiomeric purity. Analysis of the ^{1}H NMR spectra of target esters allowed unequivocal assignment of protons through the magnitude of *geminal*, *vicinal* and *allylic* coupling constants. These chiral α,β-unsaturated esters are promising candidates to the asymmetric synthesis of the pyrrolo[2,1-*a*]isoindol-5-one heterocycle.

Introducción

Los fármacos son substancias que en cantidades relativamente pequeñas provocan una respuesta en el organismo. Este efecto resulta de la interacción molecular entre un fármaco y un sitio específico de la superficie celular, un receptor (Rice, 1967).

Las instituciones de salud, como la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS, Secretaría de Salud) en México y la FDA (Food and Drug Administration) en Estados Unidos, se encargan de vigilar y regular la comercialización de los medicamentos. Para que un fármaco sea aprobado para consumo humano debe cumplir con ciertos requisitos. En el caso de fármacos quirales se debe presentar una evaluación que compare la seguridad y la eficacia de la mezcla racémica y de sus enantiómeros puros (Rouhi, 2004). En 1969, Allen & Hanburys (parte del grupo Glaxo, ahora GlaxoSmithKline) lanzaron al mercado el medicamento contra el asma, salbutamol. El salbutamol revolucionó el tratamiento del asma a los pocos meses de aparecer en el mercado y mejoró la calidad de vida para las personas que sufren de esta enfermedad (Marasco, 2005). Una característica importante del salbutamol es que es un compuesto quiral y es comercializado tanto en su forma racémica como en su forma enantiopura. En la figura 1 se muestran a los enantiómeros del salbutamol, la actividad broncodilatadora reside en el enantiómero (*R*), mientras que el enantiómero (*S*) carece de esa actividad (Truitt et al, 2003; Crater, 2003; Hendeles y Hartzema, 2003).

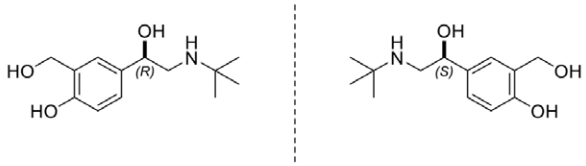


Figura 1. Enantiómeros del Salbutamol.

Actualmente, los fármacos quirales que son comercializados han sido preparados utilizando alguna de las estrategias de la síntesis asimétrica. Tales estrategias incluyen el uso de reactivos quirales, auxiliares quirales, catalizadores u organocatalizadores quirales y la resolución de racematos (Juaristi, 1991).

A pesar de los grandes avances en la síntesis asimétrica para la obtención de moléculas enantioméricamente puras, la preparación de una mezcla racémica seguida de su resolución sigue siendo una alternativa simple y eficiente, especialmente cuando ambos enantiómeros son requeridos. La resolución de un racemato implica la separación de dos enantiómeros ópticamente puros y que durante el proceso generalmente se presenta alguna perdida de producto quiral. Los principales métodos de resolución son: la resolución por separación manual de cristales enantioméricos, la resolución vía sales diastereoméricas, la resolución cinética, la resolución cinética dinámica y la resolución enzimática (Siedlecka, 2013).

Dentro de la gran variedad de compuestos orgánicos útiles en síntesis orgánica, se encuentran los ésteres α,β-insaturados. Estos compuestos están conformados por un grupo funcional éster y un doble enlace conjugado al grupo carbonilo. Los sitios electrofílicos en estos compuestos son el carbono del grupo carbonilo y el carbono situado en la posición β, mientras que el sitio nucleofílico se encuentra en la posición α al carbonilo (Figura 2). La preparación de esta clase de compuestos carbonílicos α,β-insaturados es muy importante en síntesis orgánica, debido a que son empleados como componentes de construcción para formar estructuras de mayor complejidad o de alto valor agregado (Muzart, 2010).

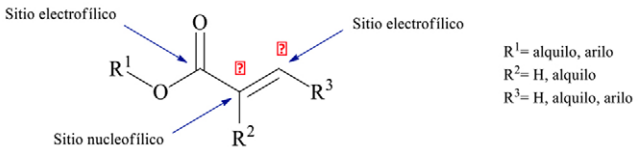


Figura 2. Estructura general de un éster α,β-insaturado.

En este sentido, el desarrollo de nuevos compuestos quirales con una alta pureza enantiomérica o diastereomérica es de gran interés en el ámbito industrial y académico. Por tal motivo, la síntesis de compuestos quirales que posteriormente se utilicen para obtener nuevos compuestos quirales es un área de investigación muy actual.

Metodología

Síntesis

Acrilato de (S)-1-feniletilo, 5

En un matraz balón de 100 mL se colocó 1 mL (8.28 mmol) del alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2** disuelto en 35 mL de THF seco y 2.31 mL (16.56 mmol) de trietilamina. El matraz de reacción se colocó en un baño de hielo y posteriormente, con ayuda de un embudo de adición se adicionó gota a gota 1.38 mL (17.08 mmol) de cloruro de acriloilo. Al término de la adición, se retiró del baño de hielo y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. El término de la reacción se

confirmó por CCF (Hexano-AcOEt 97:3 *v/v*, revelador: UV). A la mezcla de reacción se le adicionaron 20 mL de agua y se extrajo con AcOEt (3x20 mL). La fase orgánica se lavó con HCl 2N (20 mL) y agua (20 mL), la fase orgánica se recuperó, se secó con Na_2SO_4 anhidro, y se eliminó el disolvente al vacío hasta sequedad. Se obtuvieron 0.8 g del producto crudo como un líquido ligeramente amarillo, el cual se purificó por CC (Hexano-AcOEt 99.5:0.5 *v/v*). Se obtuvieron 586 mg (40%) del producto deseado **5** como un líquido incoloro con 86% e.e. R_f = 0.52 (Hex-AcOEt 97:3 *v/v*). HPLC: t_r =12.96 minutos (enantiómero *R*, 7%), t_r = 20.80 minutos (enantiómero *S*, 93%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.58 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 5.82 (dd, $^2J_{gem}$ = 1.4 Hz, $^3J_{cis}$= 10.5 Hz, 1H, CH_X=), 5.96 (c, ^3J = 6.6 Hz, 1H, *CH), 6.15 (dd, $^3J_{cis}$ =10.4 Hz, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, 1H, =CH_A), 6.42 (dd, $^2J_{gem}$ = 1.5 Hz, $^3J_{trans}$ = 17.3 Hz, 1H, =CH_M), 7.26-7.31 (m, 1H, ArH), 7.32-7.39 (m, 4H, ArH). RMN ^{13}C (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.2 (CH_3), 72.4 (*CH), 126.1 (2xArCH), 127.9 (ArCH), 128.5 (2xArCH), 128.8 (=CH), 130.7 (CH_2=), 141.6 (C_{ipso}), 165.5 (C=O).

Metacrilato de (S)-1-feniletilo, 6

En un tubo de ensayo de 30 mL con rosca se colocó 1 mL (8.28 mmol) del alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2**, 1.31 mL (8.81 mmol) de anhídrido metacrílico y 1.3 mL (9.11 mmol) de trietilamina. La reacción se calentó a 60 °C durante 15 horas con agitación constante. El término de la reacción se confirmó por CCF (Hexano-AcOEt 97:3 *v/v*, revelador: UV). A la mezcla de reacción se le adicionó agua (20 mL) y se extrajo con AcOEt (2x15 mL). La fase orgánica se lavó con HCl 2N (15 mL), luego con una solución de $NaHCO_3$ al 10% (10 mL) y finalmente con agua (20 mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y se evaporó hasta sequedad al vació. Se obtuvieron 1.59 g del producto crudo como un líquido ligeramente amarillo, el cual se purificó por CC (Hexano-AcOEt 99:1 *v/v*). Se obtuvieron 1.02 g (65%) del éster quiral **6** como un líquido incoloro con 86% e.e. R_f = 0.56 (Hex-AcOEt 97:3 *v/v*). HPLC: t_r = 8.08 minutos (enantiómero *R*, 7%), t_r = 9.54 minutos (enantiómero *S*, 93%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.57 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 1.95 (dd, $^4J_{transoide}$ = 1.0 Hz, $^4J_{cisoide}$ = 1.5 Hz, 3H, CH_3C=), 5.56 (q, $^2J_{gem}$ = $^4J_{cisoide}$ = 1.6 Hz, 1H, =CH), 5.94 (c, ^3J = 6.6 Hz, 1H, *CH), 6.15 (dc, $^4J_{transoide}$ = 0.9 Hz, $^4J_{cisoide}$ = 1.8 Hz, 1H, =CH), 7.26-7.30 (m, 1H, ArH), 7.32-7.39 (m, 4H, ArH). RMN ^{13}C (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.3 ($\underline{C}H_3C$=), 22.4 ($\underline{C}H_3CH$), 72.5 (*CH), 125.4 (=CH_2), 125.9 (2xArCH), 127.8 (ArCH), 128.5 (2xArCH), 136.6 (C=), 141.9 (C_{ipso}), 166.6 (C=O).

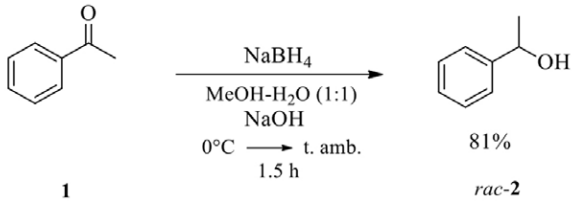
(E)-But-2-enoato de (S)-1-feniletilo, 7

En un matraz balón de 100 mL se colocaron 1 mL (8.28 mmol) de alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2** disuelto en 35 mL de THF seco, luego se adicionaron 1.47 mL (18.22 mmol) de piridina y el matraz de reacción se colocó sobre un baño de hielo. Posteriormente, con ayuda de un embudo de adición se adicionó gota a gota 1.76 mL (18.4 mmol) de cloruro de crotonoilo. Al finalizar la adición se retiró el baño de hielo y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. El término de la reacción se confirmó por CCF (Hexano-AcOEt 97:3 *v/v*, revelador: UV). Se adicionó agua (20 mL) a la mezcla de reacción y se extrajo con AcOEt (3x15 mL). La fase orgánica se lavó con HCl 2N (20 mL) y agua (20 mL), luego se secó con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente se evaporó hasta sequedad a vacío. Se obtuvieron 2.03 g de producto crudo como un líquido ligeramente amarillo, el cual fue purificado por CC (Hexano-AcOEt 99.7:0.3 *v/v*), obteniendo 319 mg de producto puro y 608 mg de producto impuro, el cual se purificó una vez más por CC. Se obtuvieron 450 mg de producto puro, dando un total de 769 mg (49%) del éster quiral **7** como un líquido ligeramente amarillo con un 88% e.e. R_f = 0.5 (Hex-AcOEt 97:3 *v/v*). HPLC: t_r = 15.88 minutos (enantiómero *R*, 6%), t_r = 26.0 minutos (enantiómero *S*, 94%). R_f = 0.5 (Hexano-AcOEt 97:3 *v/v*). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.55 (d, ^3J = 6.6 Hz, 3H, $C\underline{H}_3$-*CH), 1.87 (dd, $^4J_{cisoide}$ = 1.7 Hz, ^3J = 6.9 Hz, 3H, $C\underline{H}_3$CH=), 5.88 (dc, $^4J_{cisoide}$ = 1.7 Hz, $^3J_{trans}$ = 15.5 Hz, 1H, =CH), 5.94 (c, ^3J = 6.6 Hz, 1H, *CH), 6.99 dc, ^3J = 6.9 Hz, $^3J_{trans}$ = 15.5 Hz, 1H, $CH_3C\underline{H}$=), 7.25-7.29 (m, 1H, ArH), 7.31-7.38 (m, 4H, ArH). RMN ^{13}C (100.5 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.9 ($\underline{C}H_3CH$=), 22.2 ($\underline{C}H_3$-*CH), 71.9 (*CH), 122.9 (=CH), 126.0 (2xArCH), 127.7 (ArCH), 128.4 (2xArCH), 141.9 (C_{ipso}), 144.7 ($CH_3\underline{C}H$=), 165.7 (C=O).

Resultados y discusión

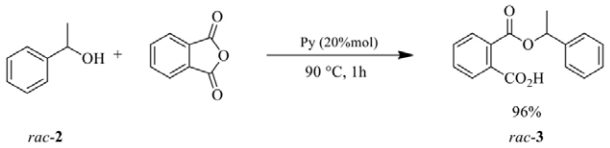
Síntesis

La síntesis del alcohol α-metilbencílico racémico **2** se llevó a cabo mediante una reacción de reducción a partir de acetofenona **1** y borohidruro de sodio. Después de agitar 1 hora a temperatura ambiente, la cromatografía en capa fina (hexano-AcOEt 7:3 *v/v*) mostró que la acetofenona se consumió por completo. El compuesto *rac*-**2** se obtuvo en 81% de rendimiento después del aislamiento y purificación por destilación a presión reducida en el Kugelrohr (Esquema 1).



Esquema 1. Preparación del alcohol α-metilbencílico *rac*-2

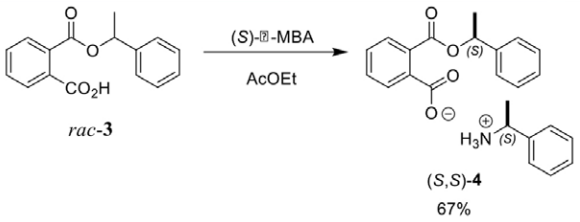
Una vez que se obtuvo el alcohol racémico **2**, se procedió a preparar el ácido 2-((1-feniletoxi)carbonil)benzoico *rac*-**3** mediante la reacción de Einhorn modificando una metodología reportada previamente (Reyes y Juaristi, 1995). El alcohol *rac*-**2** se hizo reaccionar con anhídrido ftálico en presencia de 20% mol de piridina, calentando a 90 °C por 1 hora. El compuesto deseado *rac*-**3** se obtuvo en 96% de rendimiento después del aislamiento y purificación por cristalización (Esquema 2).



Esquema 2. Reacción de Einhorn para obtener el ftalato ácido *rac*-3.

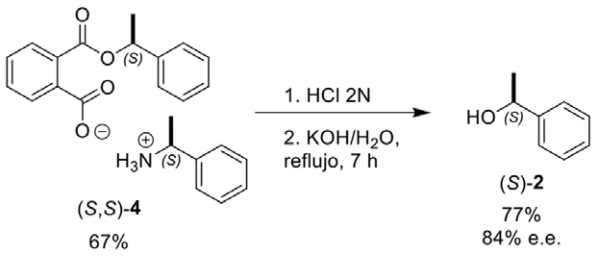
Cabe mencionar, que en la metodología original se empleó 1.03 equivalentes de piridina para promover la reacción, mientras que en este trabajo se utilizó 20% mol de esta amina para catalizar la reacción, obteniendo resultados muy similares a lo reportado.

El siguiente paso consistió en la resolución del compuesto *rac*-**3** empleando (*S*)-α-metilbencilamina (MBA) como agente de resolución quiral (Reyes y Juaristi, 1995). El ftalato ácido *rac*-**3** se solubilizó en AcOEt y luego 0.5 equivalentes de (*S*)-α-MBA fue adicionado, agitando a temperatura ambiente hasta la formación de un sólido. El sólido obtenido corresponde a la sal diastereomérica (*S*,*S*)-**4**, la cual fue obtenida como un sólido incoloro en 67% de rendimiento y con un p.f. = 154-155 °C (Esquema 3).



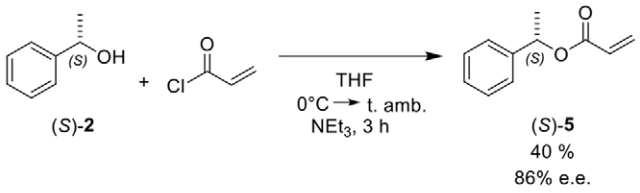
Esquema 3. Resolución del ftalato ácido *rac*-3.

Una vez obtenida la sal (*S*,*S*)-**4** se procedió a obtener el alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2**. El primer paso consistió en tratar la sal (*S*,*S*)-**4** con HCl 2N y luego hidrolizar con KOH durante 7 horas a temperatura de reflujo para obtener el alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2**. El producto deseado (*S*)-**2** se obtuvo en 77 % de rendimiento como un líquido incoloro después de su purificación por destilación a presión reducida. La pureza enantiomérica del alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2** fue determinada por HPLC quiral, obteniendo un 84% de exceso enantiomérico a favor del enantiómero (*S*) (Esquema 4).



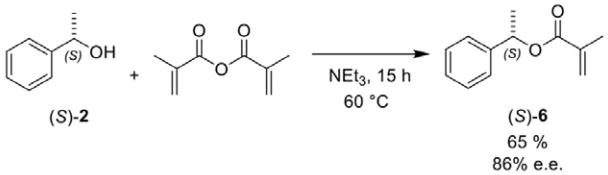
Esquema 4. Obtención del alcohol (*S*)-α-metilbencílico 2.

Con el alcohol quiral **2** se procedió a sintetizar los ésteres quirales objetivo empleando la reacción de Einhorn (Wang, 2010). La síntesis del acrilato de (*S*)-1-feniletilo **5** se llevó a cabo a partir del alcohol quiral 2 y cloruro de acriloilo en presencia de trietilamina. Después de 3 horas de reacción y tratamiento de la reacción se obtuvo un líquido ligeramente amarillo, el cual se logró purificar por cromatografía en columna, obteniendo un 40% de rendimiento del producto deseado **5** y con un exceso enantiomérico del 86% (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis del acrilato de (*S*)-1-feniletilo 5.

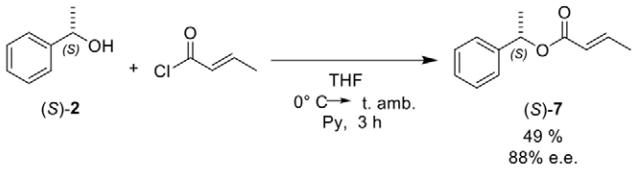
Para la síntesis del éster **6**, se utilizó anhídrido metacrílico y el alcohol quiral **2**. La reacción se calentó a 60 °C durante 15 horas y la placa cromatográfica mostró trazas del anhídrido y la presencia del producto deseado **6**. Al trabajar la reacción y purificar el producto por cromatografía en columna, se obtuvo un 65% de rendimiento de un líquido incoloro y con un exceso enantiomérico del 86% (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del metacrilato de (*S*)-1-feniletilo 6.

De manera muy similar al éster **5**, el éster **7** fue sintetizado a partir del alcohol quiral **2** y cloruro de crotonoilo en

presencia de piridina. El producto deseado **7** fue obtenido en 49% de rendimiento y con un exceso enantiomérico del 88% (Esquema 7).



Esquema 7. (*E*)-But-2-enoato de (*S*)-1-feniletilo 7.

Caracterización

La caracterización de los ésteres α,β-insaturados quirales se llevó a cabo por la espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

En el espectro de RMN ^{1}H para el éster **5** se observa el sistema AMX que es característico para los hidrógenos vinílicos (CH_2=CH-). Esta clase de acoplamiento entre núcleos no equivalentes nos permite asignar los hidrógenos vinílicos mediante las constantes de acoplamiento *geminal* (^2J) y *vecinal* (^3J). En etilenos monosustituidos se cumple que la J_{gem} < J_{cis} < J_{trans} (Friebolin, 1998). Con base en la magnitud de las constantes de acoplamiento, se realizó la asignación del grupo vinilo, siendo el hidrógeno H_A la señal doble de dobles con un δ = 6.15 ppm y con dos ^3J = 10.4 Hz y 17.3 Hz, mientras que el hidrógeno H_M aparece en 6.42 ppm como una señal doble de dobles con una ^2J = 1.5 Hz y ^3J = 17.3 Hz y la señal doble de dobles con un δ = 5.82 ppm corresponde al hidrógeno H_X con una ^2J = 1.4 Hz y ^3J = 10.5 Hz (Figura 3).

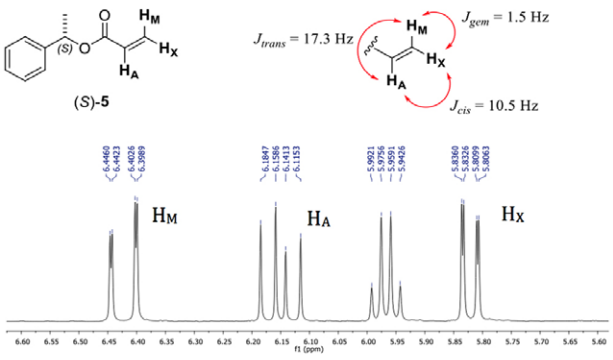


Figura 3. El sistema AMX del grupo vinilo presente en el éster 5.

Continuando con la caracterización por RMN, el espectro de RMN ^{1}H para el éster **6** muestra los acoplamientos a cuatro enlaces, conocido como acoplamiento alílico (^4J). En la literatura se puede encontrar información sobre el estudio del acoplamiento alílico en diversos compuestos orgánicos, los cuales presentan el sistema H-C=C-C-H (Barfield y Chakabrarti, 1969; Barfield et al., 1976).

En la figura 4 se muestran las señales para los hidrógenos H_A, H_B y H_C del éster **6**. La señal con un δ = 1.95 ppm que integra para tres hidrógenos corresponde a H_A, está señal doble de dobles presenta dos constantes de acoplamiento alílico, ^4J = 1.0 y 1.5 Hz. Cabe mencionar que experimentalmente se ha observado que la magnitud absoluta de la $J_{cisoide}$ es más grande que la $J_{transoide}$ en un sistema dado, sin embargo, está tendencia no siempre se cumple (Barfield et al., 1976; Bailey y Ovaska, 2009). Con base en lo mencionado anteriormente, la ^4J = 1.5 Hz fue asignada al acoplamiento alílico *cisoide*, mientras que la ^4J = 1.0 Hz corresponde al acoplamiento alílico *transoide*. Esto nos permitió asignar las señales de H_B y H_C, donde la señal que parece un quíntuple con un δ = 5.56 ppm corresponde a H_C con una ^2J = ^4J = 1.6 Hz, mientras que la señal que parece un sextuplete (que en realidad es un doble de cuartetos) con un δ = 6.15 ppm corresponde a H_B y presenta dos acoplamientos, una ^2J = 1.8 Hz y una ^4J = 0.9 Hz.

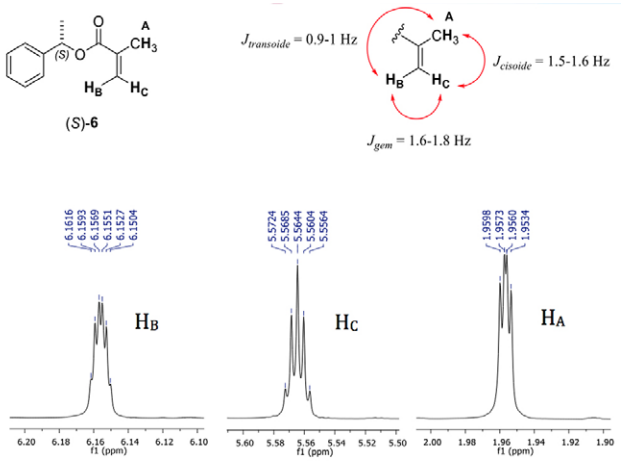


Figura 4. Acoplamiento alílico observado en el éster 6.

En el caso del espectro de RMN ^{1}H para el éster **7**, es posible observar tres diferentes acoplamientos para los hidrógenos presentes en el fragmento CH_3-CH=CH-, el acoplamiento *trans* ($^3J_{trans}$), el acoplamiento *vecinal* ($^3J_{vec}$) y el acoplamiento alílico *cisoide* ($^4J_{cisoide}$). La magnitud de estas constantes de acoplamiento sigue el siguiente orden $^3J_{trans}$ > $^3J_{vec}$ > $^4J_{cisoide}$ y nos permite asignar las señales para cada uno de los hidrógenos H_A, H_B y H_C.

La señal doble de dobles en 1.87 ppm con una ^3J = 6.9 Hz y una $^2J_{cisoide}$ = 1.7 Hz corresponde a los hidrógenos del grupo metilo (H_A). Por otro lado, el hidrógeno H_C fue asignado a la señal doble de cuartetos con un δ = 5.88 ppm y con una $^2J_{cisoide}$ = 1.7 Hz y una $^3J_{trans}$ = 15.5 Hz. Por último, la señal

doble de cuartetos con un δ = 6.99 ppm corresponde a H_B, el cual presenta dos acoplamientos, uno de ellos con H_A que se manifiesta con la ^3J = 6.9 Hz, mientras que el acoplamiento con H_C presenta una $^3J_{trans}$ = 15.5 Hz (Figura 5).

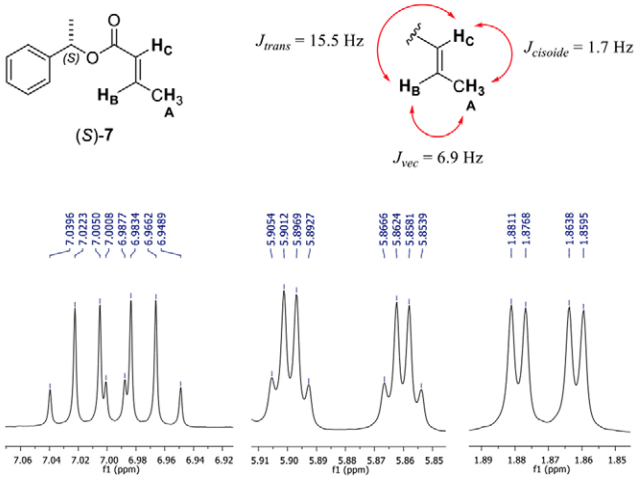


Figura 5. Acoplamientos trans, vecinal y alílico presentes en el éster 7.

Conclusiones

Se logró obtener el alcohol (*S*)-α-metilbencílico **2** con un 84% e.e. a partir de la resolución del ftalato ácido **3** empleando (*S*)-α-metilbencilamina como agente de resolución. Por otro lado, se logró la síntesis de los ésteres quirales **5**, **6** y **7** mediante la reacción de Einhorn, los cuales fueron obtenidos en buenos rendimientos y con una buena pureza enantiomérica. El análisis de los espectros de RMN ^{1}H, nos permitió asignar el espectro con base en las constantes de acoplamiento alílico, geminal y vecinal.

Los ésteres quirales derivados del alcohol (*S*)-α-metilbencílico obtenidos en este trabajo, serán utilizados en una reacción dominó asimétrica para la síntesis del heterociclo pirrolo[2,1-*a*]isoindol-5-ona. Esta investigación se está llevando a cabo en nuestro laboratorio.

Agradecimientos

Los autores queremos agradecer a la DGAPA-UNAM por el financiamiento del proyecto PAPIIT IN222917.

Referencias

Bailey, W. F., Ovaska, T. V. (2009). Allylic proton-proton coupling in stereodefined alkylidenecyclobutanes and alkylidenecyclopentanes. *J. Mex. Chem. Soc.*, 53: 139-142.

Barfield, M., Chakrabarti, B. (1969). Long-range proton spin-spin coupling. *Chem. Rev.*, 69: 757-778.

Barfield, M., Spear, R. J., Sternhell, S. (1976). Allylic interproton spin-spin coupling. *Chem. Rev.*, 76: 593-624.

Crater, G. D. (2003). Levalbuterol vs Racemic Albuterol. *Chest*, 124: 1175-1176.

Friebolin, H. (1998). Basic one and two-dimensional NMR spectroscopy. 3rd Ed. Wiley-VCH, p. 1-41, 85-109.

Hendeles, L., Hartzema, A. (2003). Levalbuterol is not more cost-effective than Albuterol for COPD. *Chest*, 124: 1176.

Juaristi, E. (1991). Introduction to stereochemistry and conformational analysis. John Wiley & Sons, p. 106-127.

Marasco, C. (2005). Salbutamol. *Chem. Eng. News*, 83: 114.

Muzart, J. (2010). One-pot Syntheses of α,β-unsaturated carbonyl compounds through palladium-mediated dehydrogenation of ketones, aldehydes, esters, lactones and amides. *Eur. J. Org. Chem.*, 3779-3790.

Reyes, A., Juaristi, E. (1995). Use of (*S*)-α-methylbenzylamine in the resolution of racemic 2-octanol and α-methylbenzyl alcohol. *Synth. Commun.*, 25: 1053-1058.

Rice, R. E. (1967). Drug receptors. *J. Chem. Educ.*, 44: 565-568.

Rouhi, A. M. (2004). Chiral chemistry. *Chem. Eng. News*, 82: 47-62.

Siedlecka, R. (2013). Recent developments in optical resolution. *Tetrahedron*, 69: 6331-6363.

Truitt, T., Witko, J., Halpern, M. (2003). Levalbuterol compared to racemic Albuterol. *Chest*, 123:128-135.

Wang, Z. (2010). Comprehensive organic name reactions and reagents. John Wiley & Sons, p. 967-970.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Síntesis de triazoles utilizando hidroxi-benzaldehídos comerciales catalizados por LDH Cu/Al

Velázquez Vargas Denisse, Cortezano Arellano Omar, Ángeles Beltrán Deyanira, Negrón Silva Guillermo Enrique*

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

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

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
Triazoles,
Hidroxi-Benzaldehídos,
LDH Cu/Al

Keywords:
Triazoles,
Hidroxi-Benzaldehídes,
LDH Cu/Al

RESUMEN

La química de compuestos heterocíclicos es una de las ramas más complejas de la química orgánica. Dichos compuestos son de gran interés al estar implicados en procedimientos sintéticos biológicos e industriales. Los triazoles se han convertido en una importante familia de compuestos dentro de la química orgánica pues forman parte estructural de moléculas orgánicas con una gran variedad de aplicaciones en química medicinal. En el presente trabajo, se reporta una síntesis rápida y eficiente de triazoles, a partir de una reacción multicomponente catalizada por un hidróxido doble laminar (LDH) Cu/Al seco y calcinado, a partir de hidroxi aldehídos comercialmente disponibles. El material se evaluó en sus dos versiones y arrojó rendimientos similares lo cual hace atractivo el uso directo de LDH Cu/Al seco al evitar el proceso de calcinación y todos los factores que involucran en ella.

ABSTRACT

The chemistry of heterocyclic compounds is one of the most complex branches of organic chemistry. These compounds are of great interest to be involved in synthetic biological and industrial procedures. Triazoles have become an important family of compounds within organic chemistry as they form a structural part of organic molecules, with a wide variety of applications in medicinal chemistry. In the present work, a rapid and efficient synthesis of triazoles is reported, from a multicomponent reaction catalyzed by a dry and calcined double laminar hydroxide (LDH) Cu / Al, from commercially available hydroxy aldehydes. The material was evaluated in its two versions and yielded similar performances, which makes attractive the direct use of dry LDH Cu / Al to avoid the calcination process and all the factors that involve it.

Introducción

En años recientes las reacciones multicomponentes (MCRs) han tenido un crecimiento importante tanto en la química medicinal como en la química orgánica, al ser considerada una herramienta de gran utilidad para llevar a cabo procedimientos sintéticos de moléculas complejas, en una simple etapa experimental de reacción, con elevada eficiencia, economía atómica, disminución de tiempo y de residuos generados. La utilidad de las MCRs se ha hecho evidente en la síntesis total de algunos productos naturales (Nicolaou et al, 2005). Por definición, una reacción multicomponente (Figura 1) es aquella donde tres o más reactivos se combinan de manera secuencial para dar productos altamente selectivos estando presente todos los átomos involucrados o la mayoría de ellos, en el producto formado (Zhu & Bienaymé, 2010).

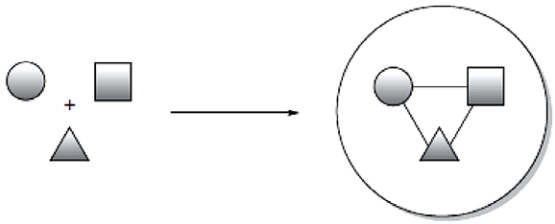


Figura 1. Representación general de una MCRs.

Los triazoles representan un conjunto de compuestos con gran variedad de aplicaciones en Química Medicinal, por ejemplo, el fluconazol **1** es un antifúngico, el tebuconazol **2** exhibe propiedades antimicóticas y es utilizado como plaguicida; así como la ribavirina **3** que se emplea como agente antiviral (Figura 2).

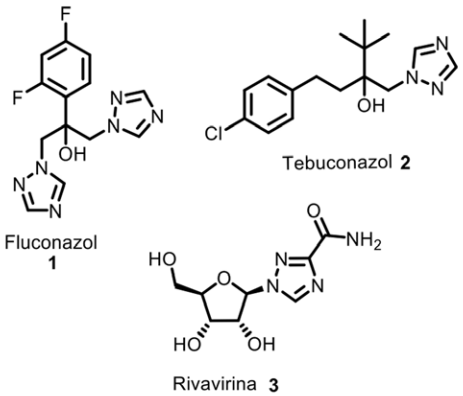


Figura 2. Triazoles con actividad biológica.

En el Laboratorio de Química de Materiales de la UAM-A se han sintetizado previamente algunos compuestos con actividad inhibidora de la corrosión ácida de aceros, destacando aquellos con el fragmento triazólico en su estructura (Negrón-Silva et al., 2013) (Figura 3).

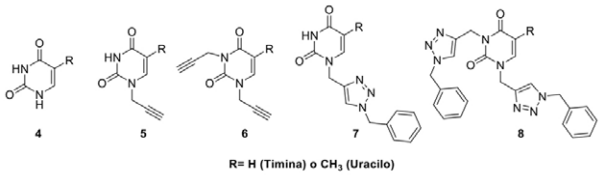


Figura 3. Inhibidores de corrosión.

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 cicloadición entre un alquino y una azida orgánica catalizada por rutenio (Fokin et al., 2005). Con base en lo anterior y conociendo la relevancia de los triazoles, surge la necesidad de desarrollar metodologias sinteticas donde se reduzca la contaminación y se utilicen catalizadores que sean lo menos agresivos con el medio ambiente. Los LDHs se perfilan como una excelente alternativa en el campo de la catálisis heterogénea ya que son de gran utilidad para la sintesis organica, por su alta eficiencia y por la reutilización de las mismas (Jacobs et al., 2007).

Metodología

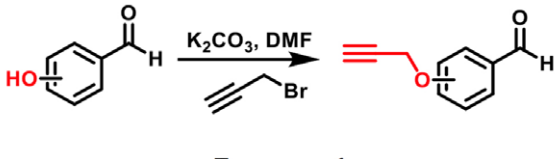
Síntesis de la HTC Cu/Al

La hidrotalcita o hidróxido doble laminar (LDH) Cu/Al se preparó siguiendo la metodología descrita (Lwin et al. 2001). El LDH Cu/Al seco se calcinó a 540 °C por 6 horas en atmósfera de nitrógeno.

Síntesis de Triazoles

Metódo general para la propargilación

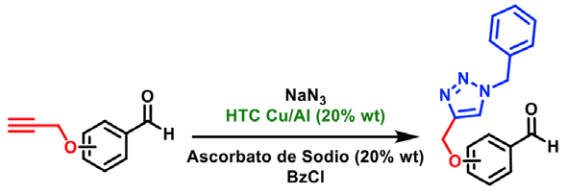
En un matraz de 50 mL se disolvió el hidroxi benzaldehído aromático (1 mmol) en 10 mL de DMF seguido de la adición de K_2CO_3 (1.1 mmol). La mezcla de reacción se agitó por 10 minutos, posteriormente se agregó el bromuro de propargilo (1.1 mmol) y se agitó a temperatura ambiente por 12 h. Finalmente, se adicionó H_2O (10 mL), se realizaron extracciones con AcOEt (3 X 10 mL), la fase orgánica se secó con Na_2SO_4, se filtró y se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó en cromatografía en columna utilizando como eluyente Hex-AcOEt (4:1) (Esquema 1).



Esquema 1

Procedimiento one-pot para la MCRs

En un tubo para microondas equipado con un tapón y agitador magnético, se disolvió el propargilo aromático (1 mmol), NaN_3 (1.1 mmol), HTC Cu/Al (20% wt), ascorbato de sodio (20% wt) y BzCl (1.1 mmol) en 3 mL de una mezcla EtOH-H_2O (3:1). La mezcla de reacción se colocó por 10 minutos a 30 W y 80°C en un reactor de microondas CEM Labmate®. Posteriormente, se centrifugó por 10 minutos a 2500 rpm, la fase orgánica se filtró, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se evaporó bajo presión reducida. El crudo de reacción se purificó en cromatografía en columna utilizando como eluyente Hex-AcOEt (2:1) (Esquema 2).



Esquema 2

Resultados y discusión

El LDH Cu/Al seco y calcinado (óxido mixto), se caracterizaron por difracción de rayos X en un difractómetro Philips X´Pert Cu Kα. En el difractograma de la figura 4 se observan los picos de los planos (1 1 0), (0 0 2), (1 1 1), (1 1 2), (0 2 0), (1 0 1) y (1 1 3), los cuales coinciden con los de la malaquita $Cu_2CO_3(OH)_2$ (Cartas cristalográficas 00-001-0959 y 00-002-0806).

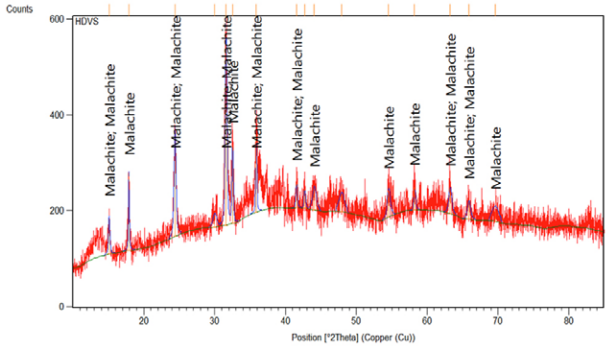


Figura 4. Difractograma de la LDH Cu/Al seco.

El difractograma de la figura 5, corresponde al óxido mixto (LDH Cu/Al calcinada), donde se observan los planos (110), (111), (202), (022), (113), (311), y (220) característicos del CuO monoclínico (carta cristalográfica 01-074-1021). (González-Olvera, et al. 2016).

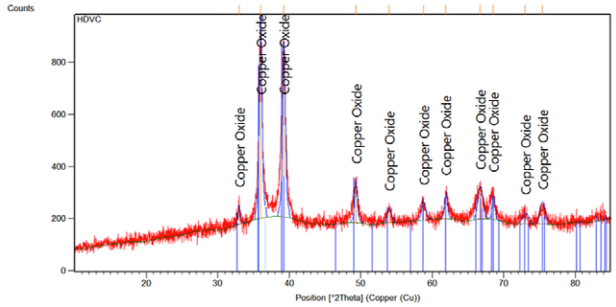


Figura 5. Difractograma de la LDH Cu/Al calcinada.

Tanto el LDH Cu/Al seco como el calcinado, fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido en un microscopio Zeiss Supra 55VP. Ambos sólidos están compuestos de cristales alargados en forma de racimos (Figuras 6 y 7).

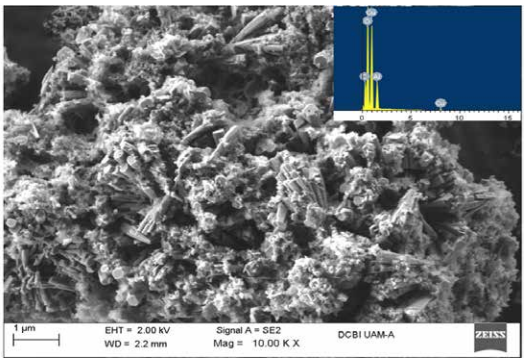


Figura 6. Micrografía y espectro de emisión del LDH Cu/Al seco.

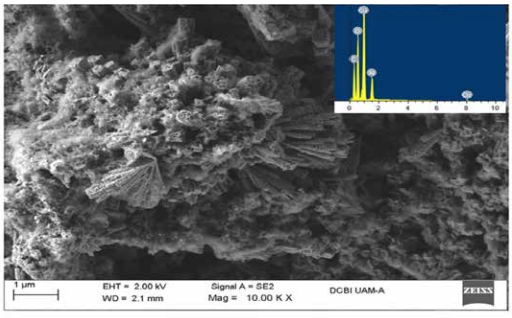


Figura 7 Micrografía y espectro de emisión del LDH Cu/Al calcinado.

La composición de ambos materiales obtenida por EDS, se muestra en la tabla 1, lo cual es evidencia de la presencia de Cu en los materiales seco y calcinado, con una variación de un 4.61%.

Tabla 1. Composición de los LDH Cu/Al seco y calcinado.

Elemento	Seco Wt%	Calcinado Wt%
C K	18.40	25.03
O K	35.21	24.98
Al K	6.33	5.39
Cu L	40.07	44.61
Total	100.00	100

Una vez optimizadas las condiciones de reacción para la propargilación, se sintetizaron cuatro derivados empleando hidroxi aldehídos aromáticos comerciales de bajo costo. Los rendimientos químicos oscilan entre 75 y 90% (Figura 8).

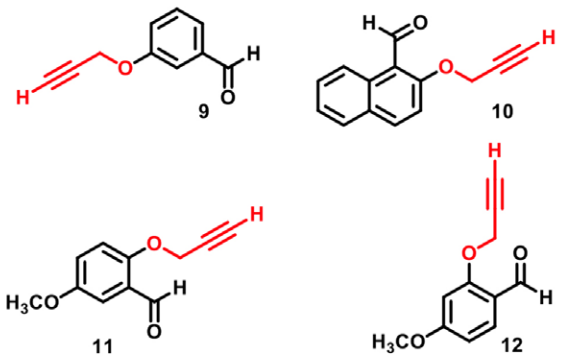


Figura 8. Aldehídos propargilados.

Después se procedió a la síntesis de triazoles a través de una reacción multicomponente y para ello se tuvieron que encontrar las condiciones ideales para llevar a cabo dicha reacción. En la tabla 2 se muestran los ensayos realizados.

Esquema 3. Síntesis de triazoles asistida por microondas y catalizada por LDH Cu/Al.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de reacción.

Ensayo	HTC Cu/Al (% wt)	Ascorbato de sodio (% wt)	tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	20 (seca)	0	10	20
2	20 (seca)	0	20	40
3	20 (seca)	0	30	60
4	20 (seca)	0	50	70
5	20 (seca)	20	10	70
6	20 (calcinada)	0	10	40
7	20 (calcinada)	0	20	60
8	20 (calcinada)	0	30	70
9	20 (calcinada)	20	10	65

Como se observa en la tabla anterior, las mejores condiciones fueron cuando se ocupó el ascorbato de sodio al 20% en peso disminuyendo drásticamente el tiempo de reacción y utilizando LDH Cu/Al seco como catalizador (Ensayo 5). Un resultado similar se obtuvo cuando el LDH se empleó calcinado (Ensayo 9). En la figura 9 se muestran los triazoles que hasta ahora se han logrado sintetizar bajo este protocolo optimizado.

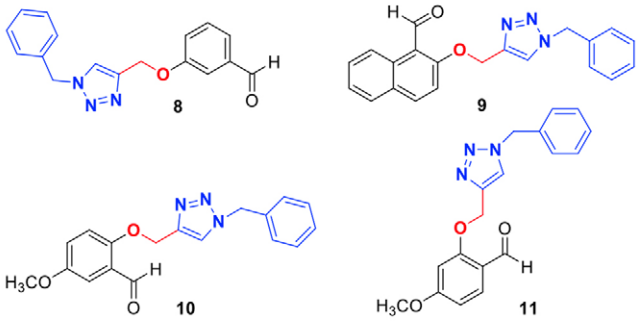


Figura 9. Triazoles obtenidos.

Conclusiones

Se logró sintetizar triazoles con fragmentos aromáticos de forma rápida y eficiente, a partir de productos de partida comerciales al aplicar una metodología asistida por microondas. La reacción multicomponente se catalizó con LDH Cu/Al seco y calcinado, ambos materiales se evaluaron y se encontraron rendimientos similares por lo que, al utilizar el material seco, se ahorraría tiempo, energía, gas y demás factores que involucran el proceso de calcinación.

Agradecimientos

Agradecemos las facilidades brindadas por parte de la UAM-Azcapotzalco, al Laboratorio de Difracción de Rayos X y al Laboratorio Divisional de Microscopia para el desarrollo de este proyecto, así como el apoyo brindado por PRODEP con el folio UAM-PTC-574.

Referencias

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: 15998-15999.

González-Olvera, R, C. I. Urquiza-Castro, G. E. Negrón-Silva, D. Ángeles-Beltrán, L. Lomas-Romero, A. Gutiérrez-Carrillo, V. H. Lara, R. Santillan, J. A. Morales-Serna. (2016) Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Advances*, 6: 63660-63666.

Jacobs, Pierre, A.; Bert F. Sels & Dirk E. De Vos (2001) Hydrotalcite-likeanionic clays in catalytic organic reactions, *Catalysis Reviews,* 43: 443-488.

Lwin, Y. E. M.A. Yarmob, Z. Yaakoba, A.B. Mohamada, W.R.W. Dauda (2001), *Mater. Res. Bull.*, *36*: 193-198.

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: 3057-3064.

Negrón-Silva, Guillermo E., González-Olvera, R. Deyanira Angeles-Beltrán, Nidia Maldonado-Carmona, Araceli Espinoza-Vázquez, Manuel E. Palomar-Pardavé, Mario A. Romero-Romo and Rosa Santillán. (2013). Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Uracil and Thymine with Potential Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steels. *Molecules*, 18: 4613-4627.

Nicolaou KC, Edmonds DJ, Bulger PG (2005) *Angew Chem Int Ed* 45:7134-7186.

Padwa, A. (1984), 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry: 1,3-Dipolar Cycloadditions-Introduction, Survey, Mechanism, vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1-176.

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.

Zhu J, Bienaymé H (eds) (2010) *Multicomponent reactions*, 1st edn. Wiley-VCH, Weinheim, pp 1–468.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Estudio del equilibrio tautomérico y reactividad del colorante Anaranjado Ácido 7 (AA7)

Espinoza–Tapia Julio César[1]*, Hernández–Pérez Isaías[2], Olvera–Neria Óscar[2], González–Reyes Leonardo[2], Morales–Ibarria Marcia Guadalupe[1], Vigueras–Ramírez Juan Gabriel[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana – Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología. Av. Vasco de Quiroga No. 4871 Col. Santa Fé, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: jespinoza@correo.cua.uam.mx

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
9/agosto/2018

Palabras clave:
Tautómeros,
Anaranjado Acido 7 (AA7),
peróxido de hidrógeno

Keywords:
Tautomers,
Orange Acid 7 (OA7),
hydrogen peroxide

RESUMEN

En el presente trabajo se preparó una solución acuosa de 40 ppm del colorante Anaranjado Acido 7 (AA7), a la cual se le realizaron ajustes en su pH en búsqueda del compuesto tautomérico (medio ácido y alcalino); para corroborar el cual se analizó mediante espectroscopia de UV–Vis; posteriormente se analizó el comportamiento químico de estas soluciones recurriendo a una reacción de oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), confirmando así la importancia del medio de reacción que promueve el comportamiento tautomérico y modifica la degradación del compuesto. Por último se preparó la solución de colorante empleando diferentes concentraciones de etanol en agua (buscando la formación del compuesto tautomérico).

ABSTRACT

In the present work an aqueous solution of 40 ppm of the dye Orange Acid 7 (AA7) was prepared, to which adjustments were made in its pH in search of the tautomeric compound (acid and alkaline medium); to corroborate which was analyzed by UV–Vis spectroscopy; afterwards, the chemical behavior of these solutions was analyzed using an oxidation reaction with hydrogen peroxide (H_2O_2), confirming the importance of the reaction medium that promotes tautomeric behavior and modifies the degradation of the compound. Finally, the dye solution was prepared using different concentrations of ethanol in water (seeking the formation of the tautomeric compound).

Introducción

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias que utilizan diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas o mezclas de ellas; y considerando el impacto ambiental de sus efluentes líquidos que es muy amplio por la gran variedad de materias primas, reactivos y de métodos de producción (alrededor del 20% del total de colorantes empleados a nivel mundial, se pierde durante el proceso de teñido). La gran variedad de estos componentes, así como reactivos y métodos de producción representan un gran impacto ambiental, simplemente alrededor del 20 % del total de colorantes empleados a nivel mundial se pierden durante su proceso de teñido. El desecho de estos residuos coloreados, representan en el medio ambiente una fuente considerable de contaminación tanto de suelos como de los diferentes cuerpos de agua; normalmente los colorantes textiles sintéticos tienen gran persistencia en el ambiente y los métodos de tratamiento convencionales (filtración) no son útiles en su eliminación debido a que las oxidaciones o reducciones parciales, pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (López et al., 2002).

Los colorantes azo o azoicos son la clase más amplia utilizados en la industria textil con cerca del 70%, caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo (-N=N-). Este tipo de colorantes son obtenidos por síntesis química debido a que no existen en la naturaleza y su empleo se ha generalizado debido a que presentan una elevada estabilidad química y fotoquímica (Rauf and Ashraf, 2009**)**. Las estimaciones indican que alrededor del 10 al 15% de los colorantes textiles sintéticos se vierten a las aguas residuales durante el proceso de teñido. Los colorantes fabricados son variados y estables: resisten la degradación por exposición a la luz, agua y otras condiciones ambientales extremas, por lo tanto, el tratamiento de los residuos con colorantes resulta más difícil (Zhang et al., 2009).

La gran mayoría de colorantes azo son resistentes a la biodegradación aerobia en sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales, por ejemplo, los procesos de lodos activados, la adsorción o la floculación no remueven eficientemente los compuestos orgánicos lo que a su vez origina contaminantes secundarios más tóxicos que generan una severa contaminación en aguas superficiales y subterráneas, por lo que se requieren tratamientos adicionales (Panswad et al., 2001). Los procesos de oxidación avanzada (POA), como la fotocatálisis heterogénea, presentan una alternativa eficiente para la degradación de colorantes. En la fotocatálisis heterogénea, la degradación de los contaminantes ocurre a través del radical hidroxilo $^{\bullet}OH$ y anión superóxido $O_2^{\bullet-}$ responsables de la oxidación de la materia orgánica (Pintar et al., 2001).

Los colorantes azo existen en dos formas tautoméricas: azo e hidrazona. Se conoce que existe un equilibrio tautomérico entre las especies azo-hidrazona a partir de estudios cinéticos y de técnicas espectrofotométricas convencionales. El grupo funcional azo R—N=N—R' se protona para formar el grupo hidrazona R—HN-N=R', es decir que sólo presenta un enlace sencillo entre ambos nitrógenos. El enlace sencillo N-N de la hidrazona es más fácil de romper que el enlace doble del grupo azo, en la Figura 1 se representa el tautomerismo azo-hidrazona del colorante Anaranjado Acido 7 (AA7), un compuesto característico de este tipo de colorantes (Rauf and Ashraf, 2009).

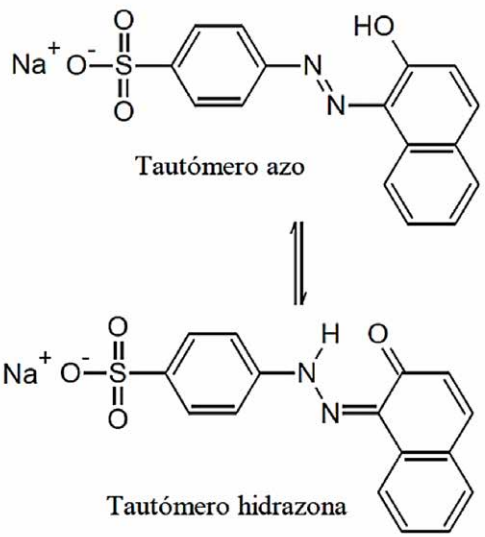


Figura 1. Equilibrio tautomérico del Anaranjado Acido 7 (AA7).

El equilibrio tautomérico es considerado como la primera etapa en el estudio de las rutas de degradación de los colorantes azo; el equilibrio depende del disolvente, pH de la solución o temperatura. El conocimiento detallado de las condiciones que alteran el equilibrio tautomérico es importante debido a que la hidrazona se degrada más fácilmente, el desplazamiento del equilibrio hacia este tautómero favorece la degradación del compuesto azo (Antonov, 2014). La degradación de un colorante puede ocurrir gracias a la interacción del compuesto con el medio de reacción y los materiales semiconductores presentes en la reacción (que propiciaran la formación de radicales libres) en procesos de fotocatálisis heterogénea, o también por la interacción de los contaminantes en el medio acuoso con los radicales libres en el medio formados durante un proceso de oxidación avanzada,

como son la oxidación de agua supercrítica, fotólisis, ultrasonido, u oxidación mediante peróxido de hidrógeno (Forero et al., 2005).

En trabajos de investigación previos (Prato et al., 2010; Gooding et al., 1996), se hace referencia que la degradación del colorante AA7 se lleva a cabo gracias a la presencia de los radicales hidroxilo •OH, que se generan en un proceso fotocatalítico, o también se obtienen por la descomposición de la molécula de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en un proceso de oxidación avanzada. En la Figura 2 se muestra el mecanismo de descomposición de la molécula de AA7 propuesto durante un proceso fotocatalítico.

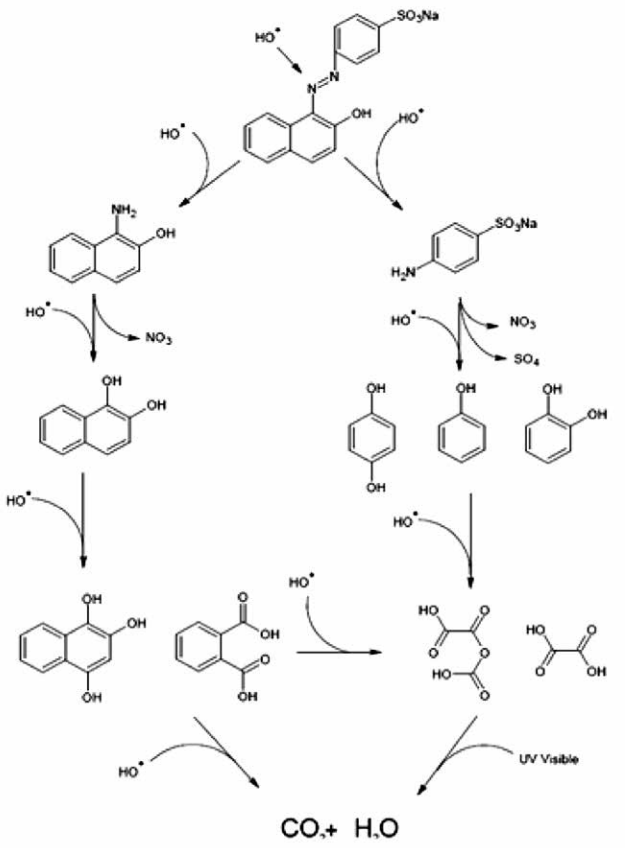


Figura 2. Esquema cualitativo de la degradación del colorante AA7 (Prato et al., 2010).

Basándose en lo anterior, en el presente trabajo se buscó el verificar la presencia tautomérica del colorante Anaranjado Acido 7 (AA7) al modificar el medio acuoso de reacción (por un medio ácido y un medio alcalino). Adicionalmente el efecto que desempeñan dichos factores en una reacción de degradación oxidativa (POA) empleando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como gente oxidante.

Metodología

En primer lugar se preparó una solución de 100 ppm de colorante en un volumen acuoso, posteriormente se realizaron diluciones para obtener concentraciones que van desde las 10 ppm hasta las 100 ppm (considerando 10 puntos de lectura); después se analizó cada muestra mediante un espectrofotómetro de UV–Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 35 para conocer su espectro característico.

Una vez que se conocen los espectros característicos de cada muestra, se procedió a fijar una concentración de trabajo (para este proyecto 40 ppm); se analizó el pH de esta solución y posteriormente se preparó una solución con esta nueva concentración. Al volumen de trabajo se dividió en tres partes iguales (volúmenes iguales); la primera se mantuvo a las condiciones logradas después de preparada la solución, a la segunda se le ajustó el pH a 2.5 (adicionando el volumen necesario de una solución 2 M de HCl) y a la tercera se le ajustó el medio de reacción hasta alcanzar un pH de 11.5 (adicionando el volumen necesario de una solución 1 M de NaOH).

Figura 3. Espectrofotómetro de UV–Vis empleado para el analisis de las muestras.

Posteriormente contando con tres soluciones iniciales de reacción con distinto medio de reacción, se procedió a realizar las evaluaciones de degradación, por lo cual se empleó un sistema de reacción hermético por lotes al cual se le suministró el volumen inicial de 250 ml (por cada experimento); y se dosificaron volúmenes de 0.5 ml, 1.0 ml y 2.0 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para contar con el comportamiento de cada medio de reacción a diferentes condiciones de reacción. La cinética de degradación de las soluciones se monitoreó mediante la toma y análisis de muestras durante el periodo de evaluación 180 min. Por último, se realizó la preparación de una nueva solución a una concentración de 40 ppm

pero empleando una mezcla de disolventes (agua–etanol a diferentes proporciones) para observar el efecto ocasionado en las muestras por el efecto de la presencia de los grupos OH del etanol (buscando la formación del tautómero); y todas las muestras se analizaron mediante espectroscopia de UV–Vis, por lo cual para corroborar la presencia del compuesto tautomérico se observa un desplazamiento lateral del espectro correspondiente y que es ocasionado por efecto del medio diluyente.

Resultados y discusión

Se construyó la curva de calibración empleando una concentración de 100 ppm, se observó que se tiene una saturación de señales en la banda característica y genera la pérdida del máximo por una mezcla de diversas señales en una región más amplia, y esto genera una saturación en el sistema provocando un incremento no lineal a la longitud de onda reportada en concentraciones menores (λ = 486 nm), por lo cual la concentración con la que se tiene una resolución definida fue a 60 ppm, por lo cual con los datos recolectados de la Figura 4, y recurriendo a la Ley de Beer–Lambert se construyó la curva de calibración correspondiente.

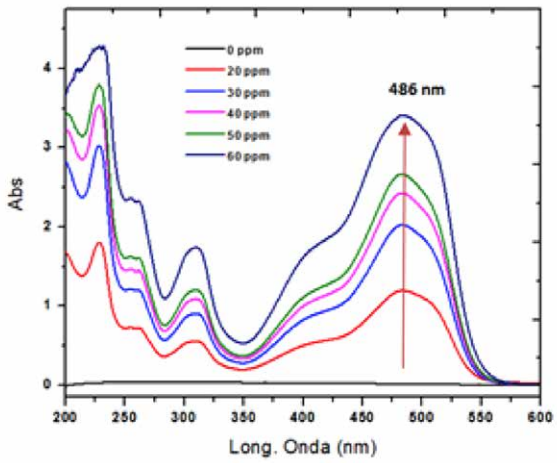


Figura 4. Analisis de UV – Vis a diferentes concentraciones.

Después de conocer las diferentes absorbancias a las distintas concentraciones evaluadas, se procedió a evaluar el cambio en el medio de reacción, por lo cual se recurrió al ajuste del medio empleando soluciones de HCl y NaOH (descritos en la metodología); en la Figura 5 se muestra el comportamiento de la modificación del medio de la solución, de las cuales se observa que el mantener un medio ácido, el comportamiento mostrado por el compuesto prácticamente no sufre cambio en las posiciones características, aunque si se observa una disminución de la absorbancia conforme se incrementó la acidez del medio de reacción (probablemente ocasionado por la mayor adición de agua de la solución ácida); lo que nos indica que si se mantiene un medio de solución ácida no existe la formación del compuesto tautomérico deseado. Mientras tanto cuando al compuesto se le modifica de manera alcalina, se observa un cambio significativo en la posición de la banda característica del colorante, el cual consiste en un ensanchamiento del banda y un desplazamiento lateral a la izquierda del máximo de la banda (alrededor de los 456 nm), lo cual nos indica que la presencia de grupos OH^- del medio alcalino muestra la formación del compuesto tautomérico hidrazona.

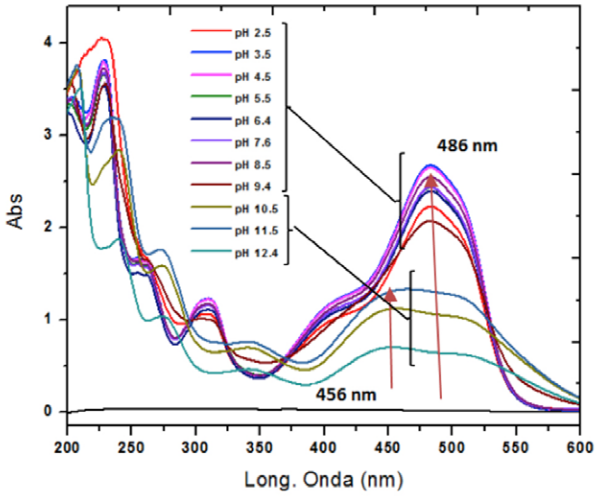


Figura 5. Analisis de UV – Vis modificando el pH del medio.

Posteriormente conociendo el comportamiento del colorante AA7 con el medio de reacción, al espectro de UV–Vis de la solución original al cual se le realizó un análisis por deconvolución empleando el software OriginPro 8.5 y con el cual se corroboró que la banda característica del colorante AA7 en solución está conformada por dos señales características la primera correspondiente al compuesto de tipo azoico a una longitud de 486 nm, después la señal correspondiente al compuesto tautomérico es decir el compuesto hidrazona ubicado a los 430 nm, lo cual nos quiere decir que la señal observada originalmente en el análisis de UV–Vis nos muestra una banda formada por un equilibrio tautomérico entre el compuesto azoico y el compuesto hidrazona (Figura 6).

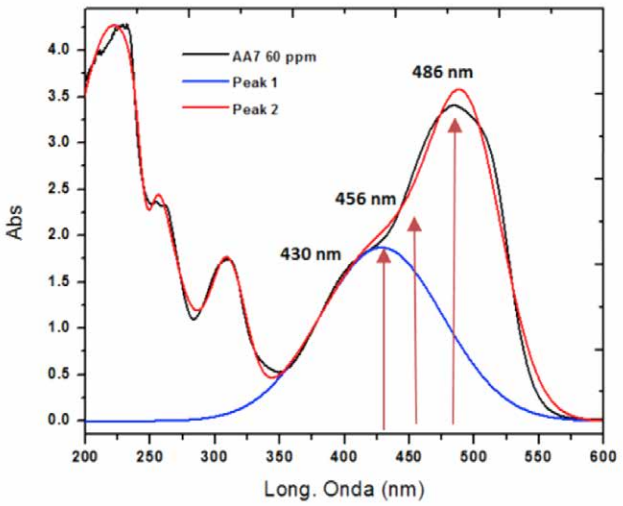


Figura 6. Analisis de deconvolución al espectro de UV–Vis.

Como se mencionó los colorantes azoico son compuestos de elevada resistencia química, por lo cual actualmente se ha recurrido a emplear tecnologías avanzadas de oxidación, pero en la mayoría de los trabajos se hace mayor énfasis en el papel que desarrollan los catalizadores utilizados en el proceso (Prato, 2010; Rauf 2009); pero en este tipo de reacciones se busca obtener radicales libres que generen la degradación del compuesto contaminante, por lo cual en este trabajo se optó por no observar el rol de los diversos catalizadores, sino más bien si un compuesto tautomérico nos puede facilitar el proceso de degradación, por lo cual se recurrió a una fuente que nos proporcione radicales libres es decir se utilizó H_2O_2 (a diferentes proporciones) en soluciones a diferentes pH del medio de solución. En la Tabla 1 se resumen las diferentes evaluaciones de degradación realizadas a los compuestos derivados del colorante AA7.

Tabla 1. Evaluaciones de degradación del colorante AA7, utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

	Medio de Reacción		
	pH 2.5 (HCl)	pH 6.5 (AA7)	pH 11 (NaOH)
Concentración $_{inicial}$ (ppm)	40	40	40
Volumen $_{inicial}$ (ml)	200	200	200
Temperatura (°C)	24	24	24
Presión (atm)	0.97	0.97	0.97
H_2O_2 $_{inicial}$ (ml)	0.5, 1.0, 2.0	0.5, 1.0, 2.0	0.5, 1.0, 2.0
Tiempo $_{reacción}$ (min)	180	180	180

De la información anterior se contempla que se optaron por tres medios de reacción diferentes, el primero es el medio que se tiene al llevar acabo la preparación de la solución con el colorante (pH 6.5), el segundo medio de reacción es considerando una acidez elevada (pH 2.5), en los cuales se conoce que el comportamiento del compuesto es muy semejante y predomina la presencia del compuesto azoico; por último se decidió utilizar un medio alcalino de reacción (pH 11), en el cual se cuenta una presencia predominante del compuesto hidrazona. Después de llevar a cabo las reacciones de degradación oxidativa durante un periodo de 180 minutos se obtuvieron los resultados contenidos en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de las evaluaciones de degradación del colorante AA7.

	Medio de Reacción		
Agente Oxidante	Acido (pH 2.5)	Acido (pH 6.5)	Alcalino (pH 11)
0.5 ml H_2O_2	Degradación Nula	Degradación Nula	Degrada un 37.5 % 180 min
1.0 ml H_2O_2	Degradación Nula	Degradación Nula	Degrada un 38.0 % 180 min
2.0 ml H_2O_2	Degradación Nula	Degradación Nula	Degradación total 50 min

Es posible contemplar que en presencia de un medio ácido la estabilidad química del compuesto azoico es elevada, es decir empleando las condiciones descritas anteriormente la degradación es prácticamente nula; pero al utilizar un medio alcalino de reacción el comportamiento mostrado es diferente, en las dos primeras evaluaciones se logró una degradación cercana a un 40 % (utilizando 0.5 ml y 1.0 ml de H_2O_2), pero en la última evaluación realizada (utilizando 2.0 ml H_2O_2) se observó una degradación total del compuesto después de los 50 minutos de iniciada la reacción, comportamiento que se contempla en la Figura 7.

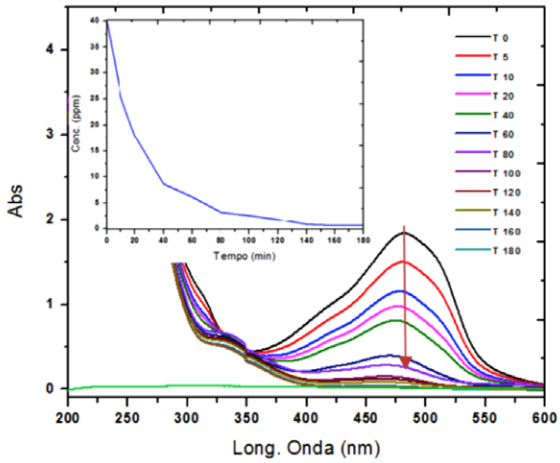


Figura 7. Evaluación de degradación con 2.0 ml de H_2O_2.

Después de realizar las evaluaciones respectivas se tiene confirmado que en el medio que predomina la presencia del compuesto azoico presenta una elevada estabilidad química, mientras tanto la solución en la que predomina el compuesto hidrazona el comportamiento químico es diferente, tanto que es posible la degradación total del compuesto antes de los 180 minutos. El trabajar con

un compuesto tautomérico favorece la degradación del colorante AA7. Después de conocer el efecto del medio en la degradación; se optó por buscar la formación del tautómero empleando diferentes medios de disolución, por lo cual se realizaron mezclas de etanol–agua (a distintas proporciones de porcentaje volumen), y el comportamiento observado en la preparación de las soluciones se encuentra en la Figura 8.

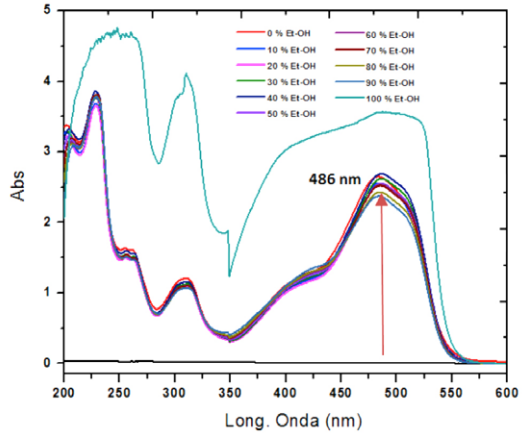


Figura 8. Soluciones de AA7 empleando diversas mezclas de etanol–agua.

Después de preparar las soluciones en presencia de la mezcla de etanol–agua se tiene un comportamiento con una presencia predominante del compuesto azoico, y solo empleando etanol como solvente se muestra una mayor presencia de un compuesto hidrazona. Se consideró emplear etanol como medio que genere los grupos OH^- que propicien la formación del compuesto tautomérico pero en presencia del agua no predomina el efecto esperado (posiblemente porque al mezclar etanol y agua existe la formación de azeótropos que no influyen en la formación del compuesto tautomérico).

Conclusiones

El utilizar diferentes medios de disolución nos apoya en la formación de un compuesto tautomérico, y estos a su vez juegan un papel muy importante en las reacciones de degradación de este tipo de compuesto, debido que se requiere de un mecanismo de reacción distinto. Los resultados obtenidos son mejores porque la degradación del compuesto problema se logró en un menor tiempo, en comparación al trabajar con un compuesto azoico.

También se confirmó que la presencia de los grupos OH^- de la solución alcalina propician la formación del tautómero, pero no todos los medios de disolución nos apoyan en la formación del compuesto tautomérico aunque incluyan la presencia de grupos OH como el etanol.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ing. Amb. Donato Vidal Ortega (UAM–Azc) por el apoyo brindado durante el desarrollo de la presente investigación.

Referencias

Antonov L, (2014). Tautomerism Methods and Theories, Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469, Weinheim, Germany.

Forero J. E., Ortiz O. P. y Rios F., (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería, *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, Vol. 3, núm. 1, diciembre, p. 97-109.

Gooding J., Compton R., Brennan C., Atherton J., (1996). The mechanism of the electroreduction of some azo dyes, Electroanalysis, No. 8, p. 519-523.

López C. R., Gutarra E. A., Litter M., (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry, *Chemosphere*, Volume 48, Issue 4, July, p. 393-399.

Panswad T., Techovanich A., Anotai J., (2001). Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic + anaerobic/aerobic SBR activated sludge processes, *Wat. Sci. Tech*. 43 (2), p. 355-362.

Pintar A., Besson M., and Gallezot P., (2001). Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium, *Applied Catalysis B: Environmental*. 30 (1–2): p. 123-139.

Prato García D., Pérez Trevilla J., Buitrón Méndez G., (2010). Tratamiento de colorantes tipo Azo por medio de un proceso Fotocatalítico, *Revista AIDIS*, Vol. 3, No. 1, p. 22-35.

Rauf M. A. and Ashraf S. S., (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chemical Engineering Journal*. 151 (1–3): p. 10-18.

Zhang H., Zhang J., Zhang C., Liu F., Zhang D., (2009), Degradation of C.I. Acid Orange 7 by the advanced Fenton process in combination with ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* No. 16, p. 325–330.

Extracción y cuantificación de cafeína en diferentes bebidas empleando HPLC

Espinoza–Tapia Julio César[1], Rivera–Becerril Ernesto[2], Hernández–Martínez Ingrid[3], Rodríguez–López Miguel[3], Cruz–Rangel Rita Carolina[3], Vigueras–Ramírez Juan Gabriel[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana – Cuajimalpa, Departamento de Procesos y Tecnología. Av. Vasco de Quiroga No. 4871, Col. Santa Fé, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana – Cuajimalpa, Departamento de Ciencias Naturales. Av. Vasco de Quiroga No. 4871, Col. Santa Fé, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana – Cuajimalpa, Posgrado de Ciencias Naturales. Av. Vasco de Quiroga No. 4871 Col. Santa Fé, Cuajimalpa de Morelos, Ciudad de México, C.P. 05348, México.

*Autor para correspondencia: jvigueras@correo.cua.uam.mx

Recibido:
31/mayo/2018

Aceptado:
8/agosto/2018

Palabras clave:
Cromatografía,
Cafeína,
HPLC

Keywords:
Chromatography,
Caffeine,
HPLC

RESUMEN

En el presente trabajo, se realizó la extracción y cuantificación de cafeína de 5 diferentes bebidas comerciales y un medicamento, las cuales fueron: café soluble, té negro, Coca–Cola®, y dos bebidas energizantes: Red Bull® y Vive 100®, así como tabletas de Cafiaspirina®. Se recurrió a la técnica de cromatografía de líquidos a alta presión (HPLC) y un estándar de cafeína para la identificación del compuesto en las muestras antes mencionadas, y se cuantificó la presencia de este alcaloide en cada una de las muestras analizadas. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos se encontró que de las bebidas analizadas Vive 100® debería ser considerado como una bebida adicionada con cafeína y no solo como energizante.

ABSTRACT

In the present work, the extraction and quantification of caffeine of 5 different commercial drinks and a medicine were carried out, which were: soluble coffee, black tea, Coca–Cola®, and two energy drinks: Red Bull® and Vive 100®, as well as Cafiaspirin® tablets. The technique of high pressure liquid chromatography (HPLC) and a caffeine standard were used for the identification of the compound in the aforementioned samples, and the presence of this alkaloid was quantified in each of the samples analyzed. According to the experimental results obtained, it was found that of the analyzed beverages Vive 100® should be considered as a beverage added with caffeine and not only as an energizer.

Introducción

La cafeína es un alcaloide presente en más de 60 especies de plantas y también es conocida de forma sistemática como 1,3,7–trimetilxantina y se encuentra presente en diversas fuentes alimenticias, y las más comunes son el café, el té, el chocolate y las bebidas derivadas de la cola. La cantidad de cafeína presente en las diversas bebidas varía en base a la especie de la planta de donde se origine, el tipo de grano de café, cacao u hoja de té, la ubicación geográfica, el clima de la región de donde se obtenga. En la Figura 1 siguiente se muestra la fórmula desarrollada de la 1,3,7–trimetilxantina.

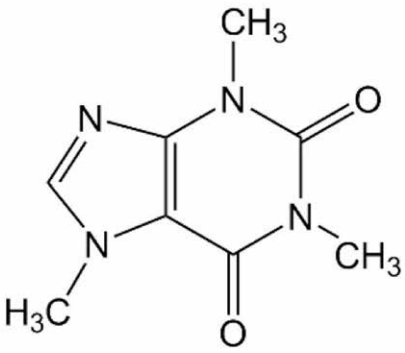


Figura 1. Fórmula desarrollada de la cafeína.

Hoy en día algunas de las bebidas que se utilizan como principales fuentes de cafeína son el café, el té, los chocolates y los refrescos de cola, entre otros; las cuales son consumidas por personas de casi todas las edades y estratos socioeconómicos. Por costumbre se les ha llamado bebidas energizantes, aunque lo que provocan no es energía sino un estímulo psicoactivo provocado por el golpe de cafeína y otras sustancias que "despiertan" al organismo.

Las concentraciones de cafeína promedio reportadas en algunas de las bebidas antes mencionadas son las siguientes (Lozano *et al*., 2007):

- La semilla de **café** madura con el proceso de desecado de la planta; la dosis de cafeína depende de las diferencias genéticas de los granos, así como del tiempo y la forma de preparación, oscilando entre 30 y 175 mg por cada 150 ml.

- El **té** es considerado como el segundo producto en contenido de cafeína, que en si es la hoja desecada de los arbustos de *Camellia* o *Thea sinensis*, *bohea* o *viridis*. Existen cuatro tipos distintos de té: él té verde (no fermentado), té negro (fermentado), té rojo (semifermentado), además del té blanco. La concentración oscila entre los 20 y 73 mg por cada 100 ml, según el método de elaboración y el tiempo de extracción.

- Las plantas como el **guaraná** (pasta desecada de las semillas de *Paullina cupana*), el **mate** (hoja desecada de la hierba *Ilex paraguayensis*), la cola (semilla desecada de *Cola nitida*) y el yoco también contienen cafeína (alrededor de 2–4%).

- Las **bebidas energéticas** suelen presentan mayor contenido en cafeína que los refrescos. Por ejemplo, el Red Bull® contiene 80 mg de cafeína en 250 ml.

- Algunos **medicamentos** también contienen cafeína. Los contenidos oscilan habitualmente entre 15 y 200 mg, siendo mayor la dosis en los que no precisan receta.

Para lograr extraer y purificar la cafeína en cada uno de los productos antes mencionados, se aprovecha una de las propiedades fisicoquímicas que presenta este alcaloide, la sublimación que es un proceso en el cual las sustancias en estado sólido pasan al estado gaseoso sin pasar por estado líquido. Esta propiedad fisicoquímica es muy utilizada para la separación y purificación de sustancias orgánicas, esto debido a que diversas moléculas no presentan esta propiedad (Constenla y Mata, 1978).

La cafeína contiene una elevada presión de vapor, es decir, sus atracciones intermoleculares en estado sólido son débiles y le permiten sublimar, debido a esto puede separarse por este proceso. El calor de sublimación de una sustancia es la cantidad de calor necesaria para pasar a la fase vapor una unidad de masa de dicha sustancia a una determinada temperatura que es igual a la suma de su calor de fusión y vaporización a esta temperatura (Daly, 2007).

Otro método de separación es a partir de extracción líquido–líquido; una técnica de separación que implica dos fases líquidas inmiscibles entre sí; la cual es un proceso que se basa en la transferencia de una o varias sustancias, de una fase líquida a otra fase también líquida, de acuerdo con sus solubilidades estas sustancias se particionan entre los dos disolventes prevaleciendo en mayor proporción en aquel en el que sea más soluble (Domínguez, 1980).

Este tipo de extracción es muy amplio no solo como técnica de separación, sino también en otros aspectos, porque en esta técnica se pueden emplear combinaciones de dos o más disolventes orgánicos inmiscibles, generalmente una fase acuosa y otra orgánica; la fase

acuosa, suele ser la que contiene el soluto o mezcla de solutos a separar, así como ácidos y sales inorgánicas o incluso, sustancias orgánicas. La fase orgánica es la que permite la separación de los solutos mediante el contacto directo con la fase acuosa que inicialmente los contiene, a esta fase inmiscible con el agua se le denomina según la IUPAQ extradante, el cual puede ser un único disolvente orgánico, mezclas de disolventes o la disolución de una sustancia en un disolvente o una mezcla de disolventes (Fredholm *et al*., 1999).

El uso de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) es una herramienta analítica de alto rendimiento y precisión, utilizada para la separación de mezclas, además de la identificación y la cuantificación de los diferentes componentes que conformen dicha mezcla (Bird, 1989). Dicho proceso de separación se realiza mediante el uso de un disolvente que fluye a través de una columna de separación, el cual es forzado a circular a elevadas presiones para lograr la separación de los diferentes constituyentes la muestra de análisis y recurriendo a la diferencia de afinidades relativas de los compuestos (Thammana, 2016).

El presente trabajo tiene los siguientes objetivos: primero el corroborar la presencia de la cafeína en diferentes bebidas comerciales, en segundo cuantificar la presencia de esta sustancia debido al efecto que esta genera dentro del organismo, y por último conocer cuáles de estas son las que, al provocar el estímulo psicoactivo por el golpe de cafeína y otras sustancias, que provocarían secuelas al organismo a un largo plazo por el consumo excesivo de dichas bebidas.

Metodología

El procedimiento experimental desarrollado está dividido en varias etapas, en un primer paso se requiere de una preparación de las muestras, posteriormente se someten a una destilación a vacío, después se realiza la separación de la cafeína por sublimación, para finalizar con el análisis cromatográfico de las muestras; los cuales se describen a continuación:

Preparación de las muestras

Para las muestras de Café, té negro, Vive 100®, Coca–Cola®, RedBull®, Cafiaspirinas®; se realizó la siguiente metodología:

a) Para cada una de las muestras se pesaron las siguientes cantidades: café: 6.7684 g, té: 6.7681 g y en el caso de las bebidas: Red Bull®: 250 mL, Coca Cola®: 200 mL y Vive100®: 200 mL a las cuales se les eliminó la mayor cantidad de gas. Posteriormente el volumen se vertió en un embudo de decantación y se realizaron 3 extracciones añadiendo 50 mL de cloroformo (3x50 mL), este proceso que se realizó por triplicado.

En el caso del café y el té negro, por separado, se suspendieron en 30 mL de una solución 0.1 M de hidróxido de sodio (NaOH), posteriormente las fases acuosas fueron transferidas a un embudo de decantación y se realizaron extracciones con cloroformo (3x50 mL). Todas las mezclas se agitaron vigorosamente en forma circular para favorecer que la fase orgánica se intercalara con la fase acuosa y lograr la extracción de la cafeína.

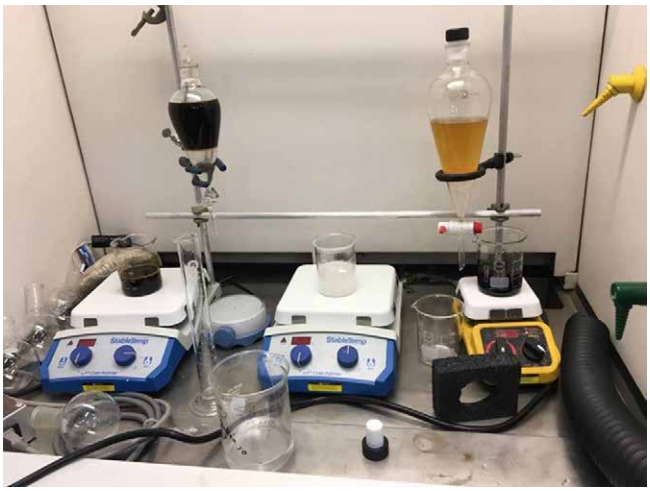


Figura 2. Extracción de cafeina a partir de las muestras de Coca – Cola® y Red Bull®.

b) Cafiaspirina®: Se trituraron 10 tabletas en un mortero (6.5328 g), posteriormente se añadieron 50 mL de cloroformo y bicarbonato de sodio para neutralizar el ácido acetilsalicílico y permaneciera en la fase acuosa favoreciendo la extracción del alcaloide. Se dejó reposar para que la mayor cantidad de excipientes precipitara, y se filtró dos veces para eliminar los contaminantes, después se hicieron extracciones con cloroformo para obtener la mayor cantidad de cafeína dado que esta es soluble en este disolvente orgánico.

Destilación a vacío de las muestras

Los extractos obtenidos se secaron empleando sulfato de sodio anhidro y se colocaron en matraces redondos de destilación para posteriormente por medio de un rota vapor, eliminar el disolvente por evaporación a vacío.

Separación de cafeína por sublimación

A los matraces con los sólidos obtenidos se les colocó un dedo frío conectado a un sistema de recirculación de agua

y utilizando una lámpara de alcohol se inició el proceso de sublimación de la cafeína. El matraz se movió de forma circular, de tal forma que el calor se dispersara por toda la superficie del matraz.

Análisis cromatográfico (HPLC)

Para el análisis se utilizó un equipo HPLC Varian ProStar, y se estableció un flujo de 1 mL/min, a una temperatura ambiente (25 °C), se manejó un volumen de inyección de 20 µL, una presión ~ 1900 psi y se manejó una elución isocrática; adicionalmente se utilizó un detector de UV a una longitud 254 nm.

Se utilizó una columna cromatográfica Simmetry C18, de 100 Å, 3.5 µm con dimensiones de 4.6 X 75 mm. Estas columnas presentan ligandos C18 monofuncionalmente unidos en sílice de alta pureza desactivada en la base. La fase móvil agua – metanol con relación 70:30, se preparó siguiendo los siguientes pasos mostrados en la Figura 3:

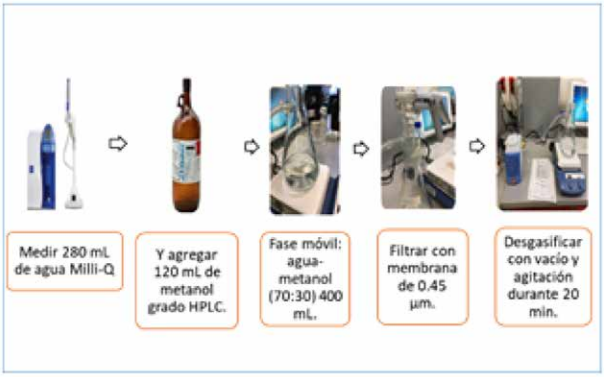


Figura 3. Esquema de la preparación para fase móvil.

Se prepararon 10 mL de una disolución stock con una concentración de 0.88 mg/mL, a partir de ella se hicieron cuatro diluciones; 10:90, 25:75, 50:50 y 75:25. Para conocer la concentración de cada dilución se utilizó la fórmula $C_1V_1 = C_2V_2$:

$$C_1 = 0.88\frac{mg}{mL}, \qquad V_1 = 100\mu L, \qquad V_2 = 1000\mu L,$$

$$C_2 = \frac{\left(0.88\frac{mg}{mL}\right)(100\mu L)}{(1000\mu L)} = 0.088\frac{mg}{mL} \text{ de cafeína}$$

Siguiendo el mismo procedimiento se determinaron las concentraciones para el resto de las diluciones. La cafeína extraída de cada una de las muestras se disolvió en la fase móvil, se pesó aproximadamente 1 mg y se disolvió en 1 mL, posteriormente se hizo una dilución 1:10 y se hizo un paso de filtración con membranas de 0.22 µm. Cada uno de los puntos de la curva de calibración (cuatro), así como de las muestras (seis) se inyectaron en una ocasión.

Resultados y discusión

Curva de calibración

En base a los datos obtenidos por los cromatogramas de cada punto de la curva de calibración se obtuvo la siguiente gráfica.

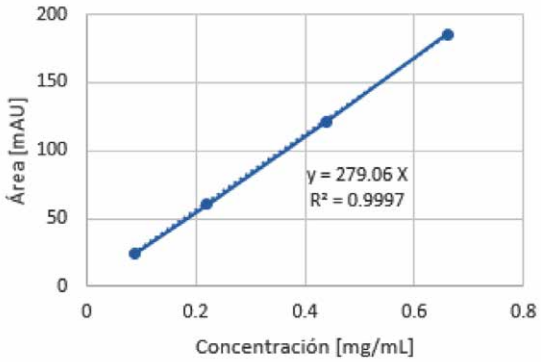


Figura 4. Curva de calibración del estandar de cafeina.

La información arrojada por los cromatogramas del estándar de cafeína (Concentración vs Área) nos proporciona la información necesaria para contar con la herramienta que nos permite cuantificar la cafeína presente en cada bebida. Por lo cual se construyó la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1. Datos obtenidos por la curva de calibración.

Concentración [mg/mL]	Área [mAU]
0.088	23.8
0.22	60.3
0.44	121.5
0.66	185.5

Con los datos anteriores y recurriendo a la expresión obtenida en la curva de calibración y considerando que el incremento en la concentración de cafeína mantiene un comportamiento lineal al área bajo la curva, se recurrió a la siguiente ecuación para determinar la concentración de cafeína de cada muestra analizada.

$$Concentración\left(\frac{mg}{ml}\right)=\frac{(Área)}{m}$$

Después de realizados los análisis cromatográficos de cada muestra se analizaron los resultados obtenidos y la información arrojada se sintetiza en la Tabla 2 que se muestra a continuación:

Tabla 2. Información obtenida por HPLC para la cuantificación de cafeina en las distintas muestras analizadas.

Muestra	Área [mAU]	Concentración [mg/mL]
Vive 100 ®	13.4	0.48018347
Té negro ®	24.6	0.88153085
Coca - Cola ®	18.8	0.67369025
RedBull ®	25.8	0.92453236
Café soluble Nescafé®	17.9	0.64143912
Cafiaspirina ®	29.2	1.04636996

Con la información observada en la Tabla 2, se comprueba en un primer caso la presencia de la molécula de cafeína en las bebidas seleccionadas para el análisis, así como en el fármaco analizado, posteriormente es posible confirmar que la concentración (mg/mL) de las bebidas es semejante (claro con sus marcadas excepciones como fue el Red Bull), y además que la presencia en el fármaco fue mucho mayor que en las bebidas analizadas. De igual manera se corroboro que el consumir un café nos proporcionaría prácticamente la misma dosis de cafeína que el consumir refresco (Coca-Cola).

Adicionalmente conociendo la proporción de cafeína presente en las muestras analizadas se procedió a comparar la información reportada en la literatura (Lozano et al., 2007) y con la información proporcionada por cada proveedor. Los datos se resumen en la Tabla 3.

Con lo cual se aprecia que las concentraciones determinadas por el análisis realizado en la mayoría de las muestras concuerdan con la concentración reportada previamente en la literatura (con excepción de las bebidas energéticas). La cantidad presente de este compuesto varía en función al proceso de elaboración, pero a su vez se mantiene dentro de un rango apropiado para cada tipo de bebida.

Tabla 3. Comparativa de las proporciones de cafeina de las muestras analizadas

Muestra	Cafeína reportada en el producto	Cafeína reportada (Lozano, 2007)	Cafeína determinada
Red Bull	18 mg / 100 mL	80mg / 250mL	17.4 mg / 100 mL
VIVE 100	32 mg / 100 mL	No reportado	34.8 mg / mL
Cafiaspirina	30 mg / tableta	15 y 200 mg / tableta	20.18 mg / tableta
Café soluble Nescafé	12 %	30 y 175 mg / 150 ml	13 %
Coca - Cola	8 mg / 100 mL	2-4 %	5.25 mg / 100 mL
Té negro	20 mg / 100 mL	20-73 mg /100 ml	22.67 mg / 100 mL

Conclusiones

De acuerdo con las normas oficiales mexicanas (NOM) las bebidas que presentan cafeína no deben de exceder 33 mg por cada 100 mL, por lo cual lo recomendable es el no consumir bebidas que excedan dicha concentración. Adicionalmente considerando las mismas normas las bebidas que exceden los 20 mg de cafeína se deben ostentar como bebidas adicionadas con cafeína, y finalmente cabe resaltar que también se hace mención que la dosis recomendada no debe de rebasar los 165 mg de cafeína al día.

De acuerdo con los resultados reportados en la literatura y los datos experimentales obtenidos, se puede observar que la bebida con mayor contenido es Vive 100, con 34.8 mg/mL y la bebida que presenta la menor es la Coca–Cola ® con 5.25 mg/100 mL. El consumo en exceso de estos productos puede generar problemas de salud, pero aún faltan más estudios al respecto.

Referencias

Bird, I. (1989). High Performance Liquid Chromatography: principles and clinical applications. *BMJ*, *299* (6702), 783–787.

Constenla, U. y Mata, J. (1978). *Química orgánica experimental*. San José: Litografía e Imprenta Lil, S. A.

Daly, JW. (2007). Caffeine analogs: biomedical impact. *Cell Mol Life Sci*, *64* (16), 2153–2169.

Domínguez, X. (1980). *Experimentos de Química orgánica*. México: Limusa.

Fredholm, B. B., Bättig, K., Holmén, J., Nehling, A., y Zvartau, E. E. (1999). Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use. *Pharmacol Rev*, *51* (1), 83–133.

Goldstein, J., Silberstein, S. D., Saper, J. R., Ryan, R. E., Lipton, R. B. (2006). Acetaminophen, aspirin and caffeine in combination versus ibuprofen for acute migraine: results from a multicenter, double–blind, randomized, parallel-group, single–dose, placebo–controlled study. *Headache*, *46* (3), 444–453.

Gotteland, M. y de Pablo, S. (2007). Algunas verdades sobre el café. *Rev Chil Nutr*, *34* (2), 105-115.

Morrison, R., Boyd, R. (1990). *Química Orgánica*. Estados Unidos de América: Addison Wesley Iberoamericana.

Prado–Lozano, R., Álvarez–García, Y., Barral–Tafalla, D., y Farré–Albaladejo, M. (2007). Cafeína: un nutriente, un fármaco, o una droga de abuso. *Adicciones*, *19* (3), 225–238.

Sawynok, J. (2011). Methylxanthines and pain. In: Methylxanthines. Handbook of Experimental Pharmacology (311–329). Berlín, Heidelberg: Springer.

Thammana, M. (2016). A review on High Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Research & Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*, *5* (2), 22–28.

Química de superficies

Estudio de la reconstrucción del óxido mixto ZnAl, obtenido por método de combustión

Hernández Heredia Karla Abril[1], Santana Cruz Alejandra[1*], Flores Moreno Jorge Luis[1], Soto Portas María Lídice[1], Guzman Vargas Ariel[2].

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]ESIQUIE Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina, UPALM, Av. IPN No. 2580, L. Ticomán, Ciudad de México, 07340, México

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

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
25/julio/2018

Palabras clave:
Óxido mixto, combustión, ZnAl

Keywords:
Mixed oxides, combustion, ZnAl

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis del óxido mixto de ZnAl(O) con relación molar Zn/Al=2 por el método de combustión, utilizando sacarosa como combustible a 450 °C. Los residuos carbonosos fueron removidos mediante tratamientos térmicos de 12 horas. A partir de la reconstrucción por efecto memoria se probó la capacidad de los óxidos mixtos para formar estructuras de hidróxido doble laminar, alojando carbonatos en la región interlaminar. Se varió el tiempo de contacto de entre el óxido mixto y la solución de carbonatos, de 1 a 24 horas, con el fin de encontrar el tiempo mínimo necesario para generar esta estructura. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se caracterizaron con DRX, FTIR, TGA, SEM, EDS y fisisorción de nitrógeno. El método de solución en combustión resulta ser un método rápido y sencillo para la síntesis de óxidos mixtos, asegurando el control del tamaño de partícula a través del combustible y la temperatura de síntesis, variables principales en el estudio de ésta. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos para remover impurezas y garantizar la obtención de productos de alta pureza.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of ZnAl(O) mixed oxides with a molar ratio Zn/Al=2 was developed by the solution combustion method, using sucrose as fuel at 450 °C. 12 hours thermal treatments were made to remove carbon vestiges. Tests were done to prove the formation of a layered double hydroxide structure intercalated with carbonates, by varying the contact-time between a mixed oxide and a sodium carbonate solution, from 1 to 24 hours The minimum time for getting the structure was found. Physicochemical properties were characterized by XRD, FTIR, TGA, SEM, EDS and nitrogen physisorption. Solution combustion method is a quick and easy way to prepare mixed oxides, assuring particle size control by changing the fuel identity and the synthesis temperature. Later, a thermal treatment was given to remove carbon residuals and guarantee a high-purity product.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares HDL son minerales sintéticos tipo hidrotalcita, pertenecientes a la familia de arcillas aniónicas.

Su estructura puede describirse a partir de la brucita $Mg\ (OH)_2$, pues sus unidades básicas constan de cationes metálicos M^{2+} (como Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}) que se coordinan octaédricamente con 6 grupos OH^-. Estas unidades se arreglan de manera adyacente unas a otras, formando láminas en las que los grupos OH^- quedan ubicados de manera perpendicular al plano de éstas. Al sustituirse isomórficamente una fracción de los cationes M^{2+} por iones M^{3+} (como Al^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}), se genera una carga residual positiva en las láminas. Dicha carga es compensada en la zona interlaminar por aniones A^{n-} (como CO_3^{-2}, Cl^-, NO_3^-, OH^-). En dicha zona se encuentran también moléculas de agua enlazadas mediante puentes de hidrógeno tanto al anión interlaminar como a los grupos OH^- laminares.

Cuando los HDL se someten a temperaturas altas, ocurren diversos fenómenos que dan lugar al colapso de la estructura laminar. En primer lugar, se pierde el agua adsorbida y la que se encuentra en la zona interlaminar, seguido de la deshidroxilación de las láminas y la descarbonatación interlaminar, para culminar con la cristalización de soluciones sólidas conocidas como óxidos mixtos, con estructura tipo periclasa para $MgAL(O)$ y zincita para $ZnAl(O)$. Cabe mencionar que el proceso anteriormente descrito, se da entre 200 y 700°C, dependiendo de la naturaleza de los iones y moléculas interlaminares, por lo que la estabilidad térmica de los HDL es considerable (Cherepanova et al. 2015; Rossi et al. 2016; Pfeiffer et al. 2010; Martínez & Carbajal 2012).

Un aspecto de los HDL que resulta esencial para este trabajo es su efecto memoria. Esta propiedad se refiere a la capacidad de regenerar la estructura laminar a partir del contacto del óxido mixto con algún anión en solución. Parte del agua se absorbe para formar los grupos hidroxilo de las láminas, mientras que otra parte pasa a alojarse en la zona interlaminar, junto con el anión ya mencionado (Cavani et al. 1991; He et al. 2006).

Los óxidos mixtos de MgAl tienen estructura típica de periclasa (MgO), mientras que los de $ZnAl$ presentan estructura de zincita (ZnO), ambos tienen fórmula general M_2AlO_7 (donde $M = Mg, Al$). Cuando no se tiene buen control sobre las condiciones de preparación, se obtienen estructuras de espinela, con fórmula MAl_2O_4 (Mimani 2001; Pshinko et al. 2011).

Entre las principales propiedades de los óxidos mixtos se encuentran su alta área superficial, un carácter alcalino, alta estabilidad térmica y una dispersión homogénea de los componentes. Dichas propiedades se acentúan cuando estos materiales son obtenidos de la descomposición térmica de un HDL (Martínez & Carbajal 2012; Miao et al. 2009).

Gracias a su elevada área superficial, los óxidos mixtos son mayormente utilizados en el área de catálisis, de manera directa o como soporte de otros catalizadores; siendo mayor su uso en la producción de metanol, así como en materiales de recubrimiento óptico, en absorbentes de radiación UV, en fotocatálisis o en descomposición de contaminantes. También pueden ser aprovechados para generar una estructura conocida como hidróxido doble laminar (Cho & Lee 2011; Nguyen-Phu et al. 2016).

En cuanto a las aplicaciones médicas, se han estudiado las propiedades antibacteriales de los óxidos mixtos de fórmula general ZnO/MAl_2O_4 (donde $M = Cu, Ni, Co, Mg$) contra bacterias gram-negativas, como *Escherichia coli* y gram-positivas, como *Staphylococcus aureus*, siendo un factor de importancia el tamaño del cristal para la acción de estos materiales (Rasouli et al. 2017).

Un óxido mixto puede obtenerse al someter un HDL a tratamientos térmicos. Los óxidos obtenidos suelen reconstruirse a HDL por el método de efecto memoria, siendo éste un método comúnmente utilizado para modificar composiciones interlaminares (Hibino & Tsunashima 1998).

La preparación de óxidos mixtos por métodos como la descomposición térmica trae consigo algunas irregularidades, tales como la falta de homogeneidad en los productos y la incorporación de impurezas. Dentro de los avances de la química suave se encuentra preparar óxidos nanocristalinos evitando métodos mecánicos, para controlar la estequiometría, estructura y pureza de los óxidos metálicos. De varias alternativas propuestas, el método de combustión ha llamado la atención principalmente por ser simple, rápido y económico.

El método de combustión aprovecha la energía desprendida de una reacción de combustión para la preparación de nanomateriales y de cerámicos avanzados, tanto funcional como estructuralmente. Se diferencia de la pirólisis al no requerir energía calorífica proveniente de alguna fuente externa.

El método de combustión ha adquirido gran importancia y resulta ser atractivo para la síntesis de materiales tecnológicamente útiles, pues cumple con características

que lo hacen económicamente viable, algunas de las cuales se enlistan a continuación (Patil 2008; Patil et al. 2002; Varma et al. 1998):

- Es un método directo de síntesis, por lo que no se necesita la preparación de algún intermediario, como ocurre con la descomposición térmica.
- El equipo requerido es sencillo y de fácil adquisición.
- El tiempo de reacción es corto.
- La reacción de síntesis es autosostenida, es decir, el calor liberado es mayor al requerido para que ocurra la reacción.
- Los productos obtenidos poseen alta pureza.
- Las fases metaestables se estabilizan.
- Los productos tienen tamaños de partícula homogéneamente distribuidos.
- El método ofrece la posibilidad de controlar el tamaño de partícula y la estructura del producto.

En función de la naturaleza de los reactivos y de la exotermicidad de la reacción, se pueden encontrar ciertas variantes de este método, como la síntesis autopropagada tanto a altas como a bajas temperaturas, explosión térmica, solución en combustión, entre otras.

El método de síntesis autopropagada se caracteriza por llevarse a cabo en estado sólido, por lo que la homogenización de los precursores no es la adecuada. Patil y colaboradores han desarrollado el llamado método de solución en combustión, en el que los precursores y el combustible se disuelven en agua para lograr un medio de reacción en el que el nivel de homogenización sea a nivel molecular.

El método consiste en preparar una solución acuosa con los precursores y el combustible, precalentarlo a temperaturas moderadas con el fin evaporar el agua y saturar la solución, para posteriormente someterla a temperaturas mayores. Cuando se alcanza la temperatura crítica, la mezcla hace autoignición, liberándose energía y elevando la temperatura del sistema rápidamente. A la vez que la reacción autosostenida se lleva a cabo, el producto crece a partir del residuo de la combustión, por lo que este proceso se considera tanto de rompimiento como de formación (Lackner 2010; Carrillo Torres 2011).

Este proceso involucra la mezcla de agentes oxidantes como nitratos o acetatos metálicos, además de un combustible. Dependiendo de la identidad de éstos y de las condiciones de preparación, ésta puede ocurrir en el volumen completo de reacción o propagarse “capa por capa” (Aruna & Mukasyan 2008).

El combustible es parte esencial en el método, pues es fuente de carbono e hidrógeno, lo que propicia la formación de gases simples de combustión, además de influir en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos obtenidos.

El combustible más utilizado es la urea, aunque pueden utilizarse otros como la glicina, hidrazina (no se recomienda su uso al ser cancerígeno), sacarosa, acetato de amonio, entre otros compuestos orgánicos. Es posible también el uso de mezclas de diversos combustibles (Carrillo Torres 2011; Aruna & Mukasyan 2008; Vivekanandhan et al. 2008; Ianos et al. 2008).

El objetivo de este trabajo es obtener por el método de combustión al óxido mixto de ZnAl y verificar su capacidad de reconstrucción para obtener un HDL, el cual permitirá su posterior aplicación, aprovechando todas las ventajas que trae consigo este método, debido a que la preparación de estos materiales se ha enfocado en reducir el impacto ambiental y en controlar la mayor cantidad posible de variables. En específico, el método de solución en combustión genera pocos residuos y es rápido, además de ofrecer el control del tamaño de partícula a través de la temperatura de síntesis y el combustible.

Metodología

Síntesis de óxidos mixtos

La preparación de óxidos mixtos de y se realizó mediante el método de solución en combustión reportado en la literatura (Dávila et al. 2008). Los precursores utilizados fueron nitrato de zinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y nitrato de aluminio nonahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, manteniendo una relación molar Zn/Al de 2, para asegurar el máximo de densidad de carga positiva al preparar los HDL; así como un combustible se utilizó sacarosa, y la cantidad obtenida mediante el cálculo propuesto por Jain (Jain et al. 1981).

Se homogeneizaron las sales metálicas y el combustible en una solución acuosa, se evaporó el exceso de agua en una estufa a 90° hasta observar un cambio de coloración

y la aparición de burbujas en la mezcla. Posteriormente, ésta se introdujo en una mufla a temperatura de 450 °C, donde se llevó a cabo la solución de combustión, elevando la temperatura del sistema debido al desprendimiento de gases de combustión. Se formó un sólido espumoso que se sometió a un tratamiento térmico de 12 horas con la misma temperatura de síntesis, con el objeto de remover restos carbonosos que hayan quedado presentes.

Síntesis de HDL a base de ZnAl con carbonatos

Para determinar si el óxido mixto preparado en el apartado anterior posee la propiedad de formar HDL, se intercalaron aniones carbonato en la región interlaminar por este método. Esto consistió en poner el óxido mixto en contacto con una solución de carbonato de sodio 0.1 M por tiempos variables, para posteriormente separarlo de la solución por centrifugación, lavarlo con agua desionizada y secarlo a 90°C.

Caracterización de materiales

El análisis estructural por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Phillips X'PERT PRO, equipo que cuenta con una fuente de radiación Cu, un sistema para enfocar los haces de rayos X incidentes y reflejados, de un detector y de un portamuestras, en el que se colocaron las muestras pulverizadas para su análisis en un rango de 3.5 a 80 grados en 2θ.

Las muestras pulverizadas se caracterizaron por FTIR en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750, en un rango de número de onda de 4000 a 625 cm^{-1}.

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments, modelo STD 600, manteniendo control de atmósfera y variando la temperatura desde 35 hasta 800 °C.

Para la determinación de área BET (Fisisorción de N_2) se dio un tratamiento térmico a las muestras pulverizadas a 100 °C en presencia de un flujo de aire extra seco. Posteriormente, se montaron las muestras a un equipo BELSORP, en el que se sometieron a un proceso de adsorción y desorción de N_2 a temperatura constante, para obtener la representación del volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa del mismo.

La caracterización morfológica se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido SUPRA 55V (Zeiss), equipo en el que también se realizó el análisis de EDX para la determinación de composición química.

Resultados y discusión

Análisis estructural del óxido mixto

Los difractogramas de los materiales obtenidos fueron comparados con patrones de referencia, que pueden ser encontrados en diversas bases de datos, entre las que destaca la conocida como JCPDS, por sus siglas en inglés (*Joint Commite for Powder Diffraction Sources*). La comparación entre dichos patrones permite detectar la presencia de fases indeseables o impurezas cristalinas. Lo anterior se refiere al análisis cualitativo de estos elementos.

Asimismo, el análisis cuantitativo de los difractogramas permite conocer el valor numérico de algunos parámetros de red con ayuda de la ley de Bragg, o el tamaño promedio de partícula, con la ecuación de Scherrer.

La ley de Bragg se expresa como $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$. Donde n es un número entero que por lo general tiene un valor de 1, λ es la longitud de onda característica del cátodo utilizado en el emisor de rayos-X, d_{hkl} es la distancia interplanar y es el ángulo de difracción (Pecharsky et al. 2009).

La ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{\kappa\lambda_{Cu}}{\beta\cos\theta_{hkl}};$$

relacion el ancho del pico de difracción con el tamaño de partícula.

Donde κ es el factor de forma y depende de la geometría del material. Generalmente se usa un factor de 0.9, correspondiente a la geometría esférica. λ se refiere a la longitud de onda característica del cátodo emisor (en este caso, $\lambda_{Cu} = 0.15460\ nm$), θ es el ángulo de Bragg, en grados y es el ancho de la reflexión medida a la mitad de la intensidad máxima, en radianes; también se le conoce como FWMH, por sus siglas en inglés.

Los patrones de difracción presentados en la Figura 1, representan al *ZnO* con estructura de zincita. Se ha reportado que la reflexión del plano *110* se encuentra asociada al tamaño de partícula de la estructura de zincita, Dicha relación se establece mediante la ecuación de Scherrer (Miao et al. 2009).

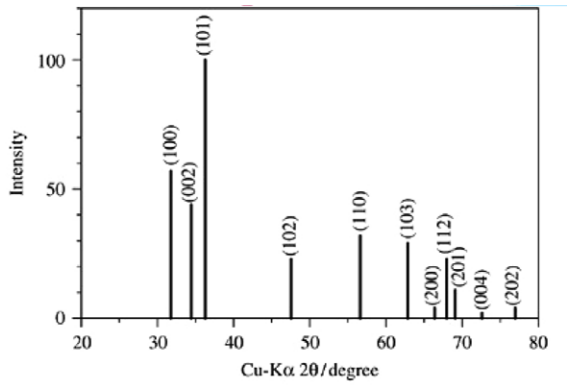


Figura 1. JCPDS 36-1451, para estructura de zincita (ZnO) (Bel Hadj Tahar et al. 2008.

En la Figura 2 se muestran el difractograma del óxido mixto obtenido a 450 °C, con sacarosa en el cual se puede identificar las reflexiones de los planos *100* (en 2θ≈31.82°), *002, 101, 102* y *110*, característicos de la estructura de zincita.

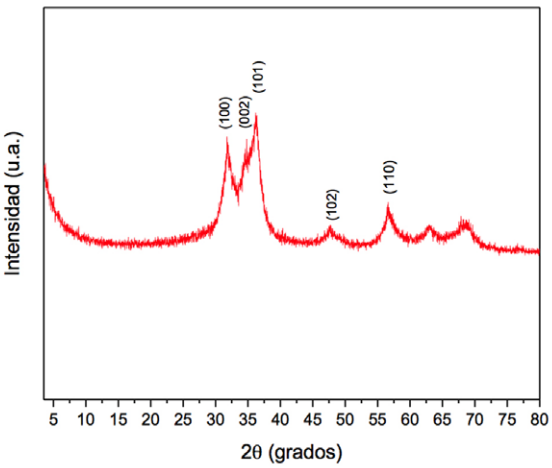


Figura 2. Difractograma del óxido mixto preparado a 450 °C *ZnAl(O)-Sac*.

El parámetro relacionado con el tamaño de cristal **D_{100} (nm)** es igual a 3.97, el cual resulta ser del orden nanométrico.

El óxido mixto obtenido a 450 °C con sacarosa fue caracterizado, con el fin de identificar la banda correspondiente a la vibración de los enlaces oxígeno-metal. La aparición de bandas relacionadas con las vibraciones de elongación de enlaces C-C o C=O, son indicio de la presencia de impurezas provenientes de restos carbonosos que no se lograron remover con el tratamiento térmico, la ausencia de estos manifiesta la obtención pura del óxido mixto. Figura 3. La vibración 690 cm^{-1} representa la vibración del enlace M-O donde M es Zn o Al.

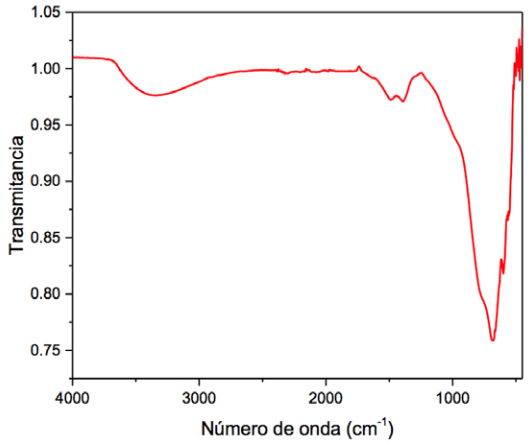


Figura 3. Espectro de IR de *ZnAl(O)-Sac.*

En el termograma de la Figura 4 se observan dos pérdidas importantes de masa: una de aproximadamente 5 % a 100 °C, correspondiente a la pérdida del agua adsorbida en el sólido, y otra del 5 % a 735 °C, que se asocia a la descomposición del óxido mixto. En la literatura se reporta la descomposición del óxido de zinc a aproximadamente 300 °C, por lo que se relaciona el incremento de la estabilidad térmica a la adición de a esta solución sólida (Lu & Yeh 2000).

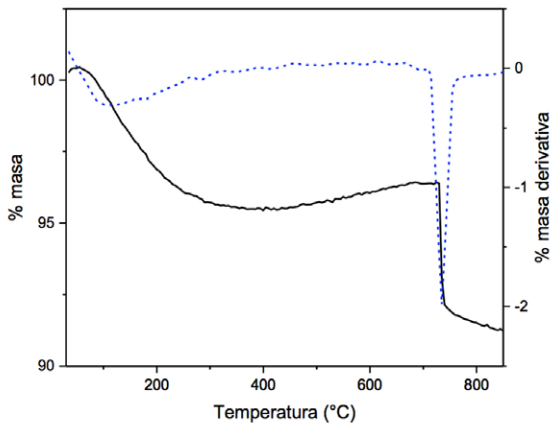


Figura 4. Termograma de los análisis de TGA (negro) y DTG (azul) de *ZnAl(O)-Sac*

En la Figura 5 se grafican los datos de volumen adsorbido contra la presión relativa, obtenidos del análisis por fisisorción de N_2 al óxido *ZnAl(O)-Sac*. Se tiene una isoterma del tipo IV, así como un lazo de histéresis del tipo C. El área BET calculada es de 6 $\frac{m^2}{g}$, mientras que el tamaño promedio de poro es de 36 nm, parámetro que, junto con el tipo de isoterma, basta para afirmar que se ha obtenido un material mesoporoso.

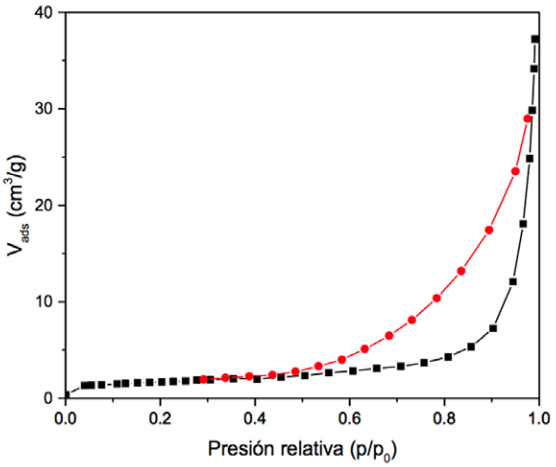


Figura 5. Datos obtenidos de fisisorción de N_2 en *ZnAl(O)-Sac.*

Los datos obtenidos a partir del análisis de composición química por EDS, (espectro mostrado en la Figura 6), se reportan en la Tabla 1. Estos datos aseguran que la relación molar *Zn/Al* es efectivamente de 2. Asimismo, se reportan porcentajes de carbono menores al 9 %, observándose un comportamiento descendiente conforme aumenta la temperatura de síntesis.

Tabla 1. Resultados de EDS para ZnAl(O)-Sac.

Elemento	%
C	8.86
O	53.73
Al	11.2
Zn	26.21

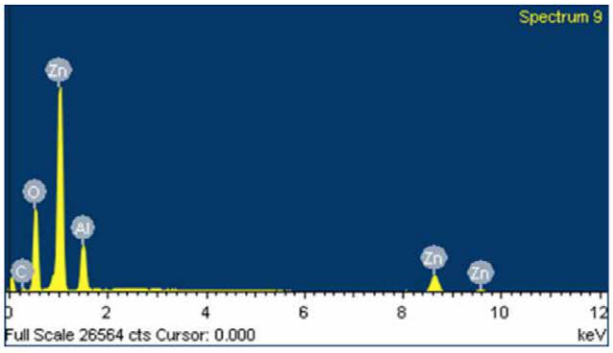


Figura 6. Espectro de EDS de *ZnAl(O)-Sac.*

Comparación del óxido mixto con un HDL calcinado

En la Figura 7 se presentan los difractogramas de óxidos mixtos preparados por diferentes vías. En el difractograma *a* se demuestra que, al calcinar un HDL preparado por el método de coprecipitación a temperaturas moderadas, se obtienen óxidos mixtos con estructura de zincita. Las reflexiones de la misma curva indican una menor cristalinidad que la del óxido mixto obtenido por combustión, lo que puede ser atribuido a la presencia de impurezas. Con respecto al difractograma *b*, se encuentra que la cristalinidad del producto disminuye al realizar tratamientos térmicos.

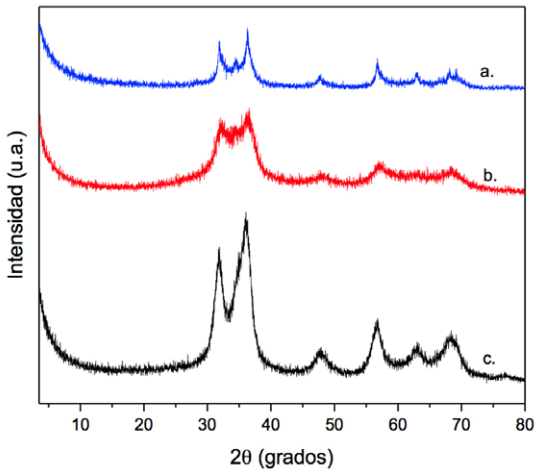


Figura 7. Difractogramas de (a)HDL_{Cp}-Cal_{450} (b)HDL_{Co}-Cal_{450} y (c) ZnAl(O)-Sac.

De acuerdo con los datos reportados en la Tabla 2, la obtención de óxidos mixtos por métodos distintos al de combustión incrementa ligeramente el tamaño del cristal, especialmente en la calcinación de un HDL preparado por coprecipitación. Lo anterior puede traducirse en un grado menor de cristalinidad, por lo que se recomienda evitar realizar el proceso calcinación-reconstrucción en repetidas ocasiones.

Tabla 2. Tamaño de partícula de óxidos mixtos preparados por distintas vías

Muestra	D_{100} (nm)
HDL_{Cp}-Cal_{450}	9.75
HDL_{Co}-Cal_{450}	25.19
ZnAl(O)-Sac	4.47

Obtención de $HDL-CO_3^{2-}$ proveniente del óxido mixto

El patrón de referencia utilizado para identificar las fases cristalinas de un HDL se puede encontrar en la Figura 8.

Se hace énfasis en el plano con índice de Miller *003*, pues al aplicar la ley de Bragg, permite calcular la distancia entre dos láminas contiguas, de acuerdo con la

siguiente relación $c = 3d_{003}$. Donde c es el parámetro de red relacionado con la distancia interlaminar y d_{hkl} es la distancia calculada a partir de:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{hkl}}.$$

El valor de 2θ en el que se encuentra la reflexión de dicho plano se ve influenciado por varios factores, como la secuencia de apilamiento de las láminas, el tamaño del anión interlaminar, de la relación molar M^{2+}/M^{3+} y, en algunos casos, del grado de hidratación (Santana Cruz et al. 2014).

Para calcular la altura de galería, que se define como el espacio comprendido entre una lámina y otra y que corresponde al tamaño del anión alojado en ese sitio, es necesario restar el espesor de cada capa tipo brucita, es decir 4.18 a la distancia d_{003} obtenida. Este valor se encuentra en función del tamaño y orientación de los aniones, así como las interacciones intermoleculares y electrostáticas entre ellos, con las moléculas de agua y con las láminas de brucita (Figura 9). Puede darse el caso de dos HDL con el mismo anión interlaminar orientado de maneras distintas, por lo que la altura de galería tendrá diferentes valores para cada uno de ellos.

Al ser el anión carbonato el que se intercala con mayor facilidad en la región interlaminar, los patrones estándar reportados se refieren a $HDL - CO_3^{2-}$. Cuando el anión interlaminar es sustituido por uno de mayor tamaño, la reflexión del plano *003* presenta un desplazamiento hacia ángulos menores en 2θ.

Las reflexiones de los planos *006* y *009* son conocidas como reflexiones armónicas del plano basal *003*. Así, si la reflexión *003* se encontrara en 4 grados para 2θ, las siguientes reflexiones podrían aparecer en 8 o 12 grados.

Por otro lado, el parámetro de red *a* se relaciona con el plano *110* como se expresa como $a = 2d_{110}$. Este parámetro de celda se relaciona con la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas. Asimismo, se puede calcular el tamaño de los cristales al relacionar con la ecuación de Scherrer (Martínez & Carbajal 2012).

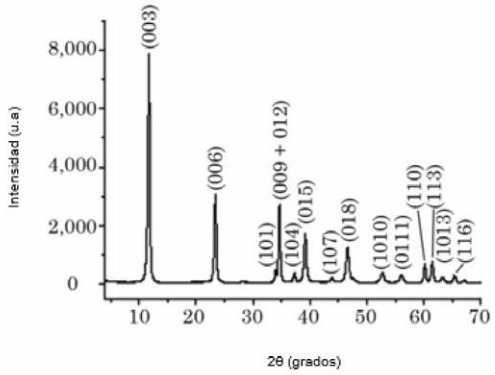


Figura 8. JCPDS 38-0486. Patrón característico de un HDL.

Por otro lado, se obtuvieron los parámetros de celda *a* y *c*, mientras que con la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño del cristal de las fases identificadas. Estos valores se encuentran reportados en la Tabla 3. A partir de estos se determina que los HDL obtenidos son del orden nanométrico.

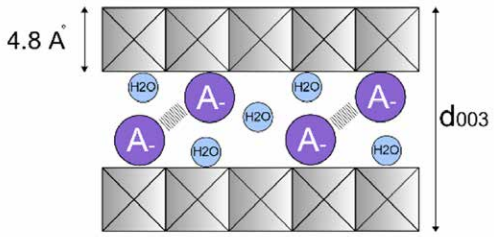


Figura 9. Descripción de la distancia de galería interlaminar.

El óxido mixto precursor de los HDL cuyos difractogramas se presentan en la figura 10 fueron preparados por el método de combustión fueron puestos en contacto con una solución de carbonatos por 3 días. Se observa que, al utilizar *ZnAl(O)-Sac* como precursor, aparecen las reflexiones de los planos *003, 006, 009*, y *110,* característicos de la estructura del HDL.

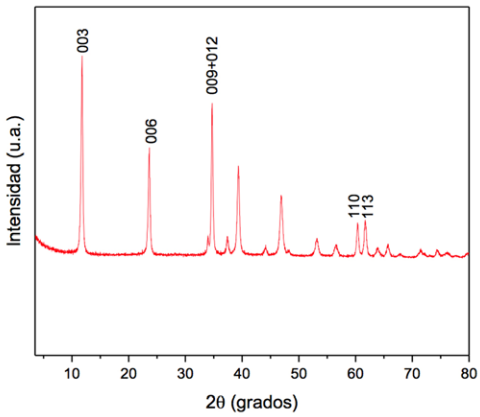


Figura 10. Difractogramas de HDL-CO_3^{-2}, proveniente del óxido mixto.

Tabla 3. Parámetros de celda y de tamaño de partícula en función del combustible del óxido mixto precursor.

Combustible del precursor	Parámetros de la celda unitaria (nm)			Tamaño del cristal (nm)		
	c	a	Distancia interlaminar (Å)	D_{003}	D_{110}	D_{311}
Sac	2.25	0.15	2.69	23.84	20.42	-

Variación en el tiempo de contacto

En la Figura 11 se muestran los difractogramas de los HDL obtenidos al poner en contacto *ZnAl(O)-Sac* en una solución de carbonatos por distintos tiempos. Puede observarse que basta una hora de contacto para obtenerse las reflexiones características de los HDL. Sin embargo, las reflexiones de los planos del precursor (indicados en la figura) desaparecen completamente en un tiempo mínimo de 3 horas de contacto.

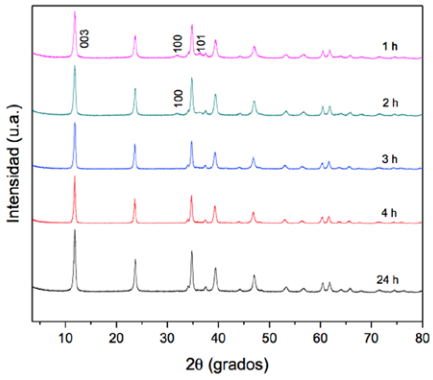


Figura 11. Reconstrucción con aniones CO_3^{-2}, variando el tiempo de contacto.

Al aplicar la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer para las reflexiones de los planos correspondientes, se obtienen los datos plasmados en la Tabla 4. Los datos referentes al tamaño de cristal indican que se han preparado materiales del orden nanométrico. Además, todos los datos presentan valores que pueden ser considerados como constantes, con excepción del tamaño del cristal para el plano *003*, que presenta ligeras variaciones.

Tabla 4. Tiempo variable de síntesis.

Tiempo de reconstrucci{on (h)	Parámetros de la celda unitaria (nm)			Tamaño del cristal (nm)		
	c	a	Distancia interlaminar (Å)	D_{003}	D_{110}	D_{100}
1	2.23	0.15	2.65	18.4	18.75	3.37
2	2.24	0.15	2.66	20.48	19.22	-
3	2.25	0.15	2.69	26.02	19.33	-
4	2.22	0.15	2.66	28.51	19.7	-
24	2.24	0.15	2.66	22.07	18.61	-

En la Figura 12 se encuentra reportado el espectro de IR de un HDL con aniones CO_3^{-2}en su zona interlaminar. La banda relacionada con la elongación asimétrica de este grupo se puede encontrar en 1354 cm^{-1}. Las láminas de brucita contienen *Zn* y *Al*, metales que se encuentran coordinados con grupos OH^- . La banda de vibración del enlace oxígeno-metal se localiza en 626 cm^{-1}, mientras que la banda en 3400 cm^{-1} se asocia al estiramiento de los enlaces OH^-, que se encuentran tanto en las láminas como en la región interlaminar.

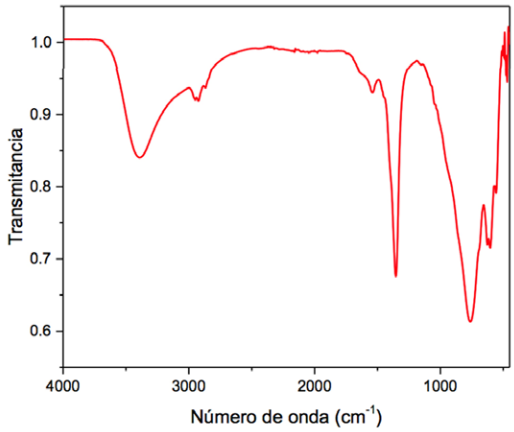


Figura 12. Espectro de IR de *HDL-CO_3^{-2}*.

Conclusiones

Se sintetizo el óxido mixto de Zn y Al con una relación molar Zn/Al de 2 y estructura de zincita, a partir del método de combustión con sacarosa como combustible y una temperatura de 450 °C.

El método de solución en combustión es rápido y sencillo, ofrece la posibilidad de controlar el tamaño de partícula a partir de la temperatura de síntesis y no requiere pasos intermedios para la obtención de óxidos mixtos, además de dar productos con un porcentaje atómico muy bajo de impurezas.

Se probó la capacidad de los óxidos mixtos de reconstruirse a una estructura de HDL conteniendo carbonatos en la región interlaminar y se determinó el tiempo mínimo en que se efectúa la reconstrucción.

Referencias

Aruna, S.T. & Mukasyan, A.S., (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3–4), pp.44–50.

Bel Hadj Tahar, N. et al., (2008). Effects of individual layer thickness on the microstructure and optoelectronic properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(3), pp.846–851.

Carrillo Torres, R.C., (2011). Síntesis de CaO por el método de solución en combustión y sus propiedades termoluminiscentes. Universidad de Sonora.

Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A., (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, pp.173–301.

Cherepanova, S. V. et al., (2015). Structure of oxides prepared by decomposition of layered double Mg-Al and Ni-Al hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry,* 225(August 2016), pp.417–426.

Choi, S.-J., Oh, J.-M. & Choy, J.-H., (2008)b. Safety Aspect of Inorganic Layered Nanoparticles: Size-Dependency In Vitro and In Vivo. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(10), pp.5297–5301.

Choi, S.J., Oh, J.M. & Choy, J.H., (2009). Toxicological effects of inorganic nanoparticles on human lung cancer A549 cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103(3), pp.463–471.

Dávila, V. et al., (2008). Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials,* 107(3), pp.240–246.

He, J. et al., (2006). Preparation of layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxides*, 119(September 2005), pp.89–119.

He, Q., Yin, S. & Sato, T., (2004). Synthesis and photochemical properties of zinc–aluminum layered double hydroxide/ organic UV ray absorbing molecule/ silica nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, pp.395–402.

Hibino, T. & Tsunashima, A., (1998). Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure. *Chemistry of Materials*, 10(12), pp.4055–4061.

Ianos, R. et al., (2008). Solution combustion synthesis of MgAl2O4 using fuel mixtures. *Materials Research Bulletin*, 43(12), pp.3408–3415.

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), pp.71–79.

Lackner, M., (2010). Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials, *Bentham Science Publishers*.

Lu, C.H. & Yeh, C.H., (2000). Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceramics International*, 26(4), pp.351–357.

Martínez, D. & Carbajal, G., (2012). Hidróxidos dobles laminares : arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7, pp.87–89.

Miao, S. et al., (2009). A Study of the Influence of Composition on the Microstructural Properties of ZnO/ Al2O3 Mixed Oxides. European *Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, pp.910–921.

Mimani, T., (2001). Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. *Journal of Alloys and Compounds*, 315, pp.123–128.

Patil, K.C., (2008). Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific.

Patil, K.C., Aruna, S.T. & Mimani, T., (2002). Combustion synthesis: An update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6), pp.507–512.

Pecharsky, V. et al., (2009). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.

Pfeiffer, H. et al., (2010). Influence of Mg/Al Ratio on the Thermokinetic Rehydration of Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides. *Phys. Chem*. C., 114, pp.8485–8492.

Pshinko, G.N. et al., (2011). Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater. *Radiochemistry*, 53(3), pp.303–307.

Rasouli, N., Movahedi, M. & Doudi, M., (2017). Synthesis and characterization of inorganic mixed metal oxide nanoparticles derived from Zn–Al layered double hydroxide and their antibacterial activity. *Surfaces and Interfaces*, 6, pp.110–115.

Rossi, T.M., Campos, J.C. & Souza, M.M.V.M., (2016). CO_2 capture by Mg–Al and Zn–Al hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, 22(2), pp.151–158.

Santana Cruz, A., Flores Moreno, J.L. & Lima Muñoz, E., (2014). Materiales híbridos como bactericidas de Escherichia coli. Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.

Varma, A. et al., (1998). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. *Advances in Chemical Engineering*, 24(C), pp.79–226.

Vivekanandhan, S., Venkateswarlu, M. & Satyanarayana, N., (2008). Ammonium carboxylates assisted combustion process for the synthesis of nanocrystalline $LiCoO_2$ powders. *Materials Chemistry and Physics*, 109(2–3), pp.241–248.

Uso de soportes para la producción de aerogeles de sílice

Soto López Ismael*, Solano Ramírez Nereida, Cruz Hernández Mónica, Meléndez Balbuena Lidia, López Olivares Guadalupe, Castro Lino Alejandra

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica Ext 7376. Avenida San Claudio No. 1FCQ9, Puebla, Puebla. C.P. 72540.

*Autor para correspondencia: issolo2015@yahoo.com

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
16/agosto/2018

Palabras clave:
Aerogel, sílice, soporte

Keywords:
Airgel, silica, support

RESUMEN

El aerogel es un gel donde se ha sustituido el contenido líquido por aire o algún tipo de gas sin alterar la estructura que está compuesta de una red ramificada de nanoestructuras interconectadas, presentan porosidad de no menos del 50%. Es un material amorfo de muy baja densidad generalmente un poco más pesado que el aire; se le considera como un aislante térmico y acústico, presenta resistencia a altas y bajas temperaturas. Los aerogeles obtenidos en este trabajo han demostrado que por sí mismos no mantienen estable su estructura cuando se sustituye el líquido por el aire, por ello se decidió darles un soporte que les dé la estabilidad requerida en cada caso; es por esto que se utilizó la impregnación del gel en fibra de vidrio, fieltro y derivados de acrilato, dando como resultado materiales híbridos con propiedades agregadas a las iniciales como son: mayor estabilidad estructural, ligeros, aislantes, moldeables, etc.

ABSTRACT

The aerogel is a gel where the liquid content has been replaced by air or some type of gas without altering the structure that is composed of a branched network of interconnected nanostructures, have porosity of not less than 50%. It is an amorphous material of very low density generally a little heavier than air; It is considered as a thermal and acoustic insulator, it has resistance to high and low temperatures. The aerogels obtained in this work have shown that by themselves they do not keep their structure stable when the liquid is replaced by air, so it was decided to give them a support that gives them the stability required in each case; this is why the impregnation of the gel in fiberglass, felt and acrylate derivatives was used, resulting in hybrid materials with properties added to the initials such as: greater structural stability, lightweight, insulators, moldable, etc.

Introducción

El método sol-gel se desarrolló como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución donde diferentes procesos de polimerización y policondensación conllevan a la formación gradual de una red solida (Klein, 1988; Ramírez et al., 2010).

Inicialmente éste proceso producía sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los otros métodos de obtención. Dicho método se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales que con el tiempo ha sido mejorado y reorientado para la obtención de materiales con tamaño de partícula hasta del orden nanométrico los cuales presentan un gran potencial tecnológico (De León, 2008).

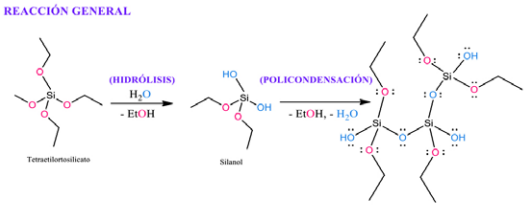
La técnica sol-gel para la síntesis de óxidos evita la formación de productos derivados de una sal, además de facilitar mayor control sobre la síntesis de dicho material.

Si un gel se seca solo éste se reducirá a una fracción de su tamaño original, esta reducción genera el colapso de la estructura del gel. El componente sólido del gel es "microporoso", ya que el punto de contacto entre el líquido y vapor del líquido en evaporación, emplea grandes fuerzas de tensión superficial que colapsa la estructura del poro. Hay que reemplazar el líquido (disolvente) por aire sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel (Villegas, 1990).

Si se mantiene el líquido bajo una presión superior a la presión de vapor y se aumenta la temperatura, dicho líquido se convertirá en un gas al alcanzar una temperatura crítica sin que se den dos fases de manera simultánea, dicho líquido es un fluido supercrítico (Kistler, 1932), el agua de los geles húmedos también se pueden sustituir con disolventes líquidos de tipo orgánico miscibles, por ejemplo sustituyendo el agua por alcohol (R-OH), al convertir el alcohol en un fluido supercrítico permite la evaporación, por otra parte el resultado de una búsqueda de minimizar el tiempo de obtención de aerogeles fue uno de los mayores avances dentro de la ciencia del aerogel, el tiempo de obtención de aerogeles fue uno de los mayores avances dentro de la ciencia del aerogel, concretamente en cuanto a la aplicación de química de Sol- Gel.

Sin embargo, los primeros aerogeles, eran extremadamente frágiles y absorbían humedad fácilmente, limitando sus aplicaciones prácticas, así que Levantis y sus colegas decidieron entretejer hilos de sílice y poliuretano, para mejorar la fortaleza del aerogel, pero el material resultante aún era demasiado frágil, lo que los llevó a unir químicamente los hilos de las partículas del aerogel con poliisocianato, uno de los dos componentes del poliuretano. El material definitivo resultó ser como otros aerogeles, tan ligeros como el aire, pero su resistencia aumento 100 veces y se hizo casi insensible a la humedad (Hernández, 2009).

La propuesta de mecanismo de reacción que da lugar a la polimerización química de los silicatos para la formación y obtención de geles húmedos precursores consta de dos etapas: hidrolisis y policondensación.



En la hidrólisis se propone que el TEOS, alcohol y ácido como catalizador, uno de los oxígenos se hace reaccionar con agua para que adquiera una carga parcial positiva, misma que origina un ion hidroxilo (-OH), mismo que buscará estabilizar su carga reaccionando con el silicio y de este modo se forma el silanol liberando el alcohol correspondiente. En la policondensación se plantea que formado el silanol en el medio puede dar inicio la polimerización por dos moléculas que se combinan para formar una más grande, mientras se libera una molécula más pequeña (Carey, 2006), generando así el encadenamiento de las moléculas para formar una red tridimensional del gel.

Debido a que la suspensión coloidal se mezcla con diferentes materiales de soporte como poliuretano, fibra de vidrio, fieltro y acrilatos para entretejer sus hilos con los del silicato y así originar una mayor fortaleza y rigidez en el aerogel, menor densidad para que sean tan ligeros comparados con el aire, pero de alta resistencia térmica y además sean inertes a la humedad.

Objetivos

Síntesis de aerogeles de silicio sobre diferentes tipos de soportes para darles estabilidad estructural.

Caracterizar el material obtenido por diferentes métodos como microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DR-X) y espectroscopía de infrarrojo (IR).

Metodología

La síntesis se inicia con la formación de una suspensión coloidal utilizando la técnica Sol- Gel que dará origen a un gel, que posteriormente será sometido a diferentes procesos para hacerle la remoción de disolvente por aire y así obtener aerogeles.

Se hace reaccionar con agitación tetraetilortosilicatos (TEOS) (1ml), metanol (3 ml), agua (1 ml) y ácido clorhídrico como catalizador en una parrilla eléctrica por 90 minutos. Se adiciona metanol (10 ml) e hidróxido de amonio (10 µl) y se continúa con agitación por 60 minutos. La solución se vacía en las jeringas previamente sin punta y se dejan reposar para su posterior gelificación y manipulación del gel una vez formado. Las jeringas se tapan con parafilm y se procede al intercambio gaseoso para obtener aerogeles.

Continuando con el procedimiento se lleva a cabo un intercambio disolvente-aire donde se proponen diferentes rutas de intercambio que van desde inmersión en nitrógeno líquido, uso de láser, mufla, estufa, soplete, entre otros, como puede apreciarse en la figura 1.

Figura 1. Rutas de síntesis para la elaboración de aerogeles.

Para la introducción del soporte se necesita de la suspensión coloidal que se impregna a diferentes materiales de soporte como poliuretano, fibra de vidrio, fieltro y acrilatos donde se entretejen sus estructuras con los del silicato para originar materiales con mayor fortaleza y rigidez, menor densidad, pero de alta resistencia térmica y además inertes a la humedad.

Las muestras con fibra de vidrio se llevaron a una mufla a 135°C por 40 minutos y a temperatura de 130°C por 55 minutos.

En las muestras con fieltro también se utiliza una estufa a temperatura de 100°C por 20 minutos y posteriormente de nuevo a 135°C por 10 minutos. La siguiente muestra se trata con una parrilla a 200°C por 40 minutos.

A una suspensión coloidal de silicatos que antes de ser envasada para su gelificación se mezcla con poliuretano y se trata en la estufa a 100°C durante 20 minutos.

En una jeringa se agrega la suspensión coloidal de TEOS y se mezcla con 0.5 ml de cianoacrilato y se lleva a la estufa a 65°C durante 20 minutos.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2 para los diferentes soportes, con fibra de vidrio fue una estructura rígida, flexible, liviana y traslucida, al ser sometidas a pruebas de fuego directo presentan buen aislamiento térmico (resistencia térmica) y baja conductividad.

Mientras que para las muestras de fieltro queda un material rígido y liviano, que generalmente enciende muy rápido en presencia de fuego, en este caso soporta dichas temperaturas.

Para las muestras con poliuretano se observa un material rígido, opaco, liviano y resistente al calor, mientras que para el cianoacrilato se tiene un material rígido, cristalino, liviano y también presenta resistencia al calor.

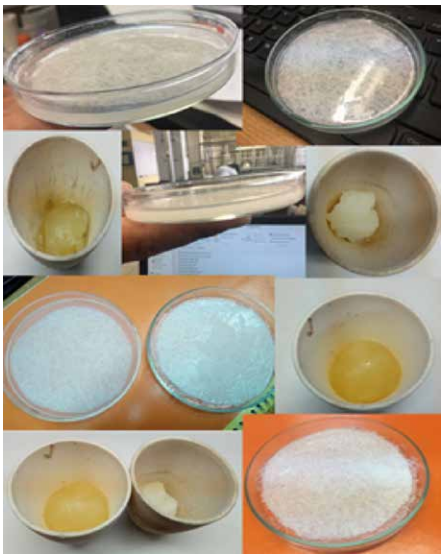


Figura 2. Pruebas realizadas con los diferentes materiales de soporte.

Microscopía Electrónica de Barrido

Entre las caracterizaciones que se han hecho hasta ahora son espectroscopia infrarroja (IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. Las micrografías muestran que las estructuras obtenidas son posiblemente amorfas, partículas pequeñas rugosas en forma de hojuelas que forman grandes aglomerados con gran porosidad. Se observan además partículas con tamaños inferiores a 1 µm y partículas más grandes de hasta 5 µm.

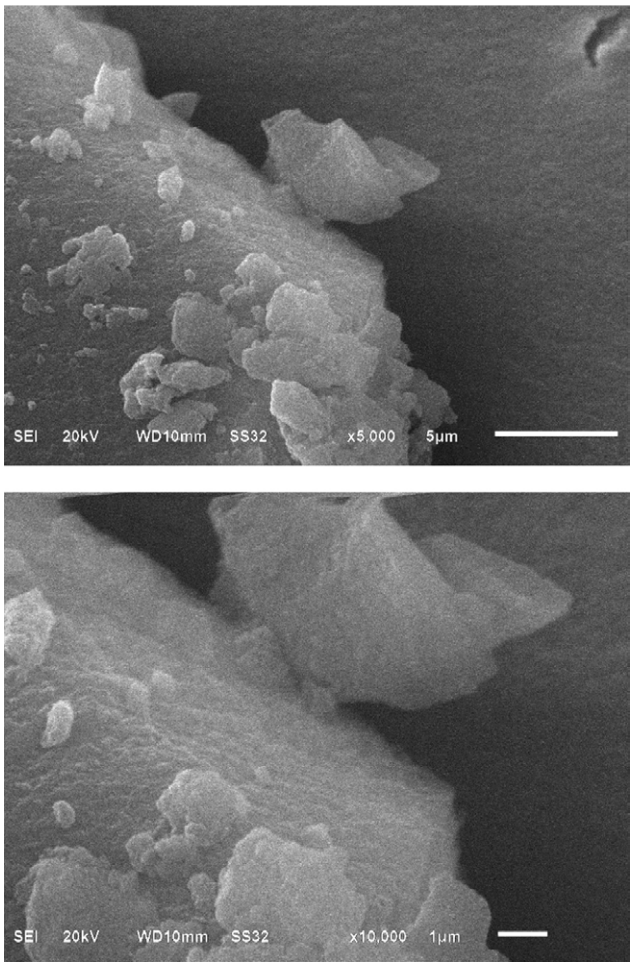


Figura 3. Micrografías del material obtenido.

Espectroscopía de Infrarrojo

El espectro de Infrarrojo de la figura 4 muestra bandas alrededor de 1080 y 462 cm^{-1} que se asocian al modo de vibración streching y bending correspondientes al enlace Si-O que posiblemente forman puentes siloxanos, también se observa una banda alrededor de 801 cm^{-1} que puede ser del enlace Si-O no puenteado.

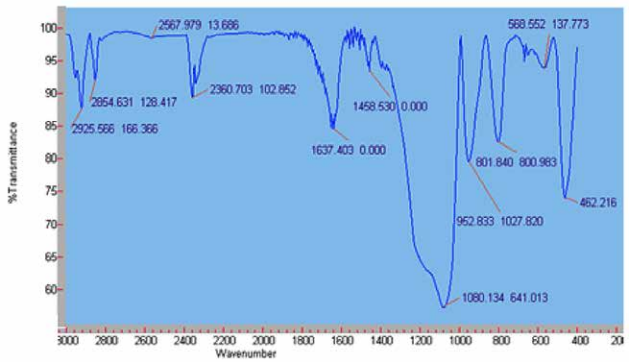


Figura 4. Espectro de Infrarrojo del material soportado.

Difracción de Rayos-X

El estudio de difracción de rayos X, muestra un material amorfo, en el que se presenta una pequeña curva gaussiana en el intervalo de 2 Theta igual a 20.3, correspondiente al SiO_2 amorfo.

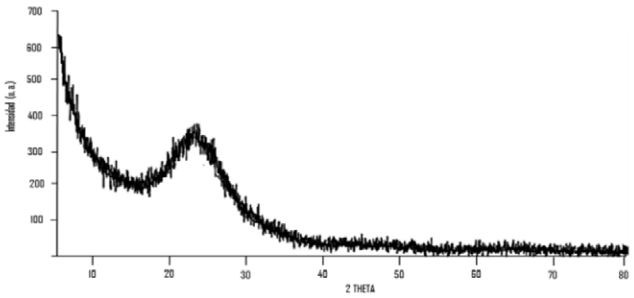


Figura 5. Difractograma de rayos X.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales tipo aerogel donde se pudo observar que dichos materiales por si solos tienden a ser frágiles y pierden volumen, que al soportarlos con distintas estructuras tienden a conservar su volumen y presentan mejores propiedades, en estructuras como poliuretano, fibra de vidrio, fieltro y acrilatos demuestran propiedades físico- químicas como mayor aislante térmico, baja densidad, baja conductividad, rigidez, traslucidez, que al ser destruido no forma añicos ni puntas, sino que se pulveriza.

El difractograma demuestra el alto grado de desorden en su estructura lo que nos hace concluir que el material es totalmente amorfo y poroso lo que hace darle las características esperadas como aislante y liviano, lo que se confirma en el IR y SEM.

Con lo estudiado hasta ahora nos damos cuenta de la importancia de estos tipos de materiales, así como las aplicaciones que pueden llegar a tener, por lo que se sugiere seguir con el estudio de dichos materiales buscando obtener mejores resultados con respecto a sus propiedades y posteriormente darles una aplicación.

Referencias

Askeland D.R., Phulé P.P., (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales, 4ta. Edición. México: Thomson.

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., (1951). *J. Am. Chem. Soc*., 73, 373.

Carey, F. A. (2006). Química orgánica. México, D.F.: McGraw-Hill interamericana.

Chang, R. (2010). Química. México, D. F.: McGraw-Hill/ interamericana editores, S.A. de C.V.

Hernández A. (2009). Síntesis y caracterización de diferentes derivados de aerogeles. Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

Ramírez Palma M., & Huirache Acuña R., & Espinosa Acosta G., & Hernández Padrón G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 17 (2), 183-188.

Villegas M. A. Aerogeles, (1990). *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* 29, 315-329.

S.S. Kistler, (1932). *J. Phys. Chem*., 36(1), pp 52-64.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Síntesis de una estructura metal-orgánica con cerio

Rivera Montenegro Laura Alejandra[1], Gutiérrez Arzaluz Mirella[2]*, Mugica Álvarez Violeta[2], Torres Rodríguez Miguel[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en ambiental de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
18/julio/2018

Palabras clave:
MOF, Cerio,
método solvotermal

Keywords:
MOF, Cerium,
solvothermal method

RESUMEN

En la presente investigación se presenta la síntesis de una estructura metal-orgánica (MOF) tipo MOF-76 con cerio, sintetizado a diferentes tiempos de síntesis solvotermal con el objetivo de obtener el mayor rendimiento del material manteniendo su estructura, dicho material se empleará en un futuro con aplicaciones potenciales para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles como el formaldehido, el tolueno o xilenos, comúnmente encontrados en ambientes cerrados. Se estudiaron tres diferentes tiempos de síntesis (30 min, 2 h y 20 h) a la temperatura de 140°C en cada una de las síntesis, los precursores empleados son: ácido trimésico, dimetilformamida y nitrato de cerio. Los materiales se caracterizaron por técnicas convencionales de SEM/EDS y FTIR y los resultados mostraron que el mayor rendimiento en peso se obtiene a 20 h pero con pérdida de su morfología. A dos horas de síntesis se obtiene un menor rendimiento y se conserva la morfología y estructura, por lo que sugerimos que éste es el tiempo óptimo de síntesis.

ABSTRACT

In this research we present the synthesis of a metal-organic structure (MOF) type MOF-76 with cerium, synthesized at different times of solvothermal synthesis in order to obtain the highest performance of the material while maintaining its structure, this material will be used in a future with potential applications for the adsorption of volatile organic compounds such as formaldehyde, toluene or xylenes, commonly found in indoor environments. Three different synthesis times were studied (30 min, 2 h and 20 h) at the temperature of 140 °C in each of the syntheses, the precursors used are: trimesic acid, dimethylformamide and cerium nitrate. The materials were characterized by conventional techniques of SEM/EDS and FTIR and the results showed that the highest yield in weight is obtained at 20 h but with loss of morphology. After two hours of synthesis, a lower yield is obtained and the morphology and structure are conserved, so we suggest that this is the optimal synthesis time.

Introducción

Las estructuras metal-orgánicas, conocidas como MOFs por sus siglas en inglés (metal organic frameworks), son redes de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Actualmente, se investigan múltiples aplicaciones potenciales para estos materiales como lo son: la adsorción y/o almacenamiento de dióxido de carbono, hidrógeno y distintos vapores, la separación de productos químicos, biomedicina, polimerización, magnetismo, catálisis, luminiscencia, etc. (Khan et al., 2013).

Debido a la necesidad creciente de controlar los contaminantes ambientales, las investigaciones se han dirigido al desarrollo y aplicación de estos materiales en la adsorción de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente. Los MOFs son considerados excelentes adsorbentes debido a la posibilidad de modificaciones en el tamaño y la geometría de sus poros, además de sus funcionalidades químicas (Llewellyn et al., 2014). Estas razones han despertado el interés por el desarrollo de estructuras específicas, que permitan la adsorción de sustancias nocivas como los compuestos orgánicos, conocidos contaminantes del aire. Igualmente, la necesidad de eliminación de estas sustancias ha despertado el interés por el uso de metales con propiedades catalíticas, como el cerio.

Barea et al. (2014), concluyen que en el uso de MOF para la captura de gases y vapores no es suficiente un tamaño de poro adecuado, deben considerarse interacciones más específicas que pueden inferir en el comportamiento entre el adsorbato y la estructura; como por ejemplo la presencia de sitios metálicos abiertos (centros de metales coordinados insaturados) o ciertas funcionalidades en la superficie de los poros, dado que puede mejorar la adsorción, la selectividad y/o la eficiencia del MOF hacia ciertos compuestos a través de enlaces de coordinación, interacciones ácido-base, interacciones electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno, etc.

Dichas propiedades solo se logran mediante una síntesis adecuada, que permita la generación completa de la estructura deseada. Por esta razón, es importante desarrollar un método de síntesis eficiente, que permita no solo tener la estructura deseada, sino que asegure un rendimiento eficiente a razón de los reactivos utilizados.

Khan et al. (2010), realizaron la síntesis de distintos compuestos de la misma topología utilizando diferentes metales (Ce, Tb e Y). El proceso se realizó utilizando la misma relación molar, a temperaturas de 25-40°C, lavando y filtrando el material posteriormente. En este procedimiento se obtuvieron partículas relativamente pequeñas y homogéneas del MOF.

Igualmente, Ethiraj et al. (2016), desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante un método solvotermal. El material fue obtenido a partir de la reacción de 0.525 g de *ácido* trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada, a la que se incorporó 2.171 g de nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) mediante agitación. Posteriormente, se sometió a un tratamiento térmico de 140°C durante 30 min. Después del filtrado y secado (50°C por 2 horas) el rendimiento obtenido fue de un gramo.

El presente trabajo está organizado como sigue: en la metodología se explica el procedimiento de síntesis de MOF-76 de cerio a distintos tiempos, posteriormente se describen los experimentos realizados y los resultados obtenidos, al final se presentan las conclusiones.

Metodología

Síntesis del MOF

La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj y colaboradores (2016) quienes desarrollaron la síntesis de la estructura metal-orgánica a base de cerio con topología MOF-76 mediante el método solvotermal muy simple y rápido que se ha probado para un rendimiento de un gramo de MOF, obtenido a partir de ácido trimésico disuelto en una mezcla de DMF (dimetilformamida) y agua destilada y finalmente se incorpora la fuente de cerio ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), el material se sometió a tratamiento térmico de 140°C a tres diferentes tiempos: 30 minutos, 2 horas y 20 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Tabla 1. Materiales sintetizados.

Material	Descripción
MOF-76-Ce 1	MOF-76 con Ce a síntesis de 30 min
MOF-76-Ce 2	MOF-76 con Ce a síntesis de 2 h
MOF-76-Ce 3	MOF-76 con Ce a síntesis de 20 h

Caracterización de los Materiales

Los materiales de la tabla 1, se han caracterizado por dos diferentes técnicas como son: 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.

Resultados y discusión

Uno de los objetivos de este trabajo fue el determinar el tiempo adecuado de síntesis para tener el mayor rendimiento de material, por lo que los tres materiales fueron pesados una vez que estos ya fueron lavados y sacados, los resultados se muestran en la tabla 2, y como se puede observar el mayor peso se obtiene cuando el material se somete al mayor tiempo de síntesis (20 h).

Tabla 2. Masa obtenida en la síntesis de los MOF.

Material	Masa (g)
MOF-76-Ce 1	0.5
MOF-76-Ce 2	1.0
MOF-76-Ce 3	1.2

La figura 1 muestra los resultados del análisis por SEM de los MOF's, sintetizados a diferentes tiempos de tratamiento térmico. La figura 1a. muestra cristales en forma de varilla como pilares, pero de tamaño heterogéneo, pues se observan varillas finas y otras más gruesas y largas (figura 1b). La figura 1c, presenta cristales con forma de varilla y de tamaño homogéneo tanto en lo ancho como en su longitud (figura 1d). Y finalmente la figura 1e y f, presenta barras muy gruesas y grandes y se alcanzan a percibir pequeños trozos de otras varillas de menor tamaño. Como se puede observar el MOF-76-Ce sometido a un tratamiento térmico por 2 h es el material que presenta cristales más homogéneos tanto en tamaño como en morfología, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y Yan, (2016) y por Khan y colaboradores (2010), para este tipo de MOF-76 con otros metales (tierras raras).

La figura 2, presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS para las muestras sintetizadas a los diferentes tiempos de tratamiento térmico, los resultados muestran que conforme se incrementó el tiempo de síntesis también se encontró un porcentaje en peso mayor para el cerio y disminuyó el contenido de oxígeno, mientras el carbono no presenta tendencia.

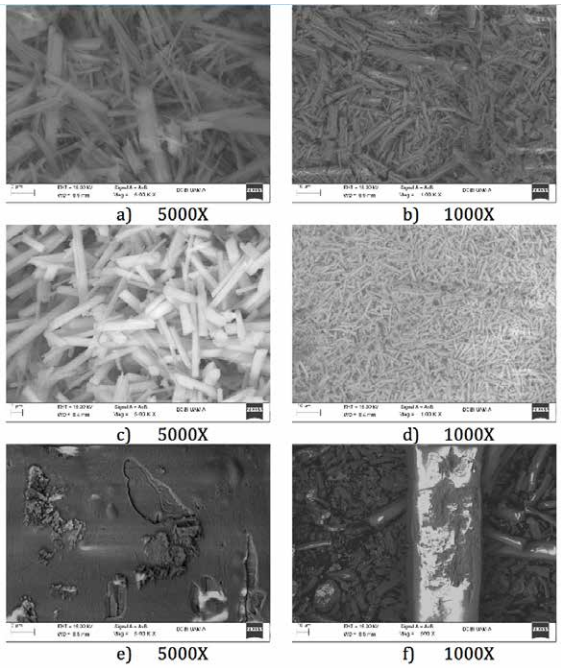


Figura 1. SEM de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos, a) y b) 30 min., c) y d) a 2 h y e) y f) a 20 h.

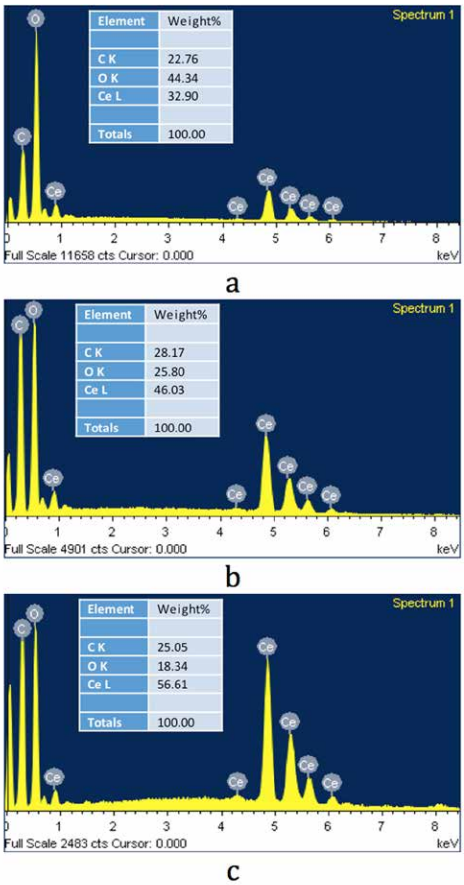


Figura 2. SEM/EDS de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos, a) 30 min., b) 2 h y c) 20 h.

En la figura 3, se presentan los resultados del análisis por FTIR para los tres materiales sometidos a diferentes tiempos de tratamiento térmico.

Los tres espectros muestran las mismas bandas de absorbancia en el infrarrojo solo que con diferente intensidad, sobre todo el material sometido a mayor tiempo de tratamiento térmico muestra las bandas con muy poca intensidad y mucho menos definidas, lo que se puede traducir en tener una estructura mal formada, lo cual será necesario corroborar por difracción de rayos X.

La señal a 760 cm^{-1} es la banda característica del MOF-76 y se atribuye al enlace Ce-O que confirma la coordinación metal-estructura orgánica. Las bandas a 1550-1630 cm^{-1} corresponden a vibraciones de enlace C=O, mientras que la región de 1450-1580 cm^{-1} pertenece a vibraciones de enlaces C=C del anillo aromático. Además, la banda fuerte a alrededor de 1370 cm^{-1} representa también C=C del anillo bencénico (Azhar y colaboradores, 2017) y la región de 3570 a 2850 cm^{-1} corresponde a vibraciones O-H y C-H (Mahalakshmi y Balachandran, 2014).

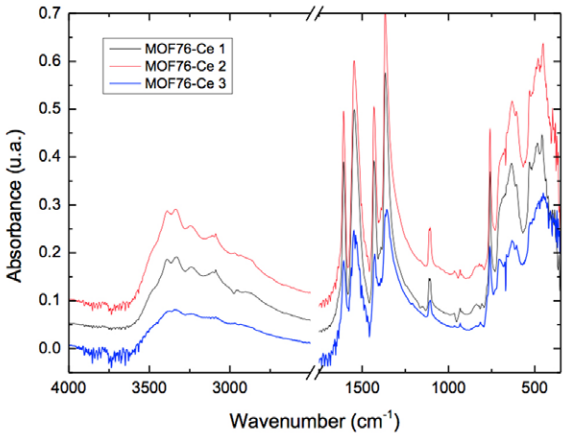


Figura 3. FTIR de los MOF-76-Ce sintetizados a diferentes tiempos.

Conclusiones

Con el desarrollo de esta investigación fue posible determinar que el tiempo de síntesis adecuado para obtener el mayor rendimiento en la obtención del MOF-76 con cerio, sin perder su estructura y morfología es el de 2 horas. Los resultados de SEM mostraron la formación de varillas de tamaño homogéneo para éste MOF, cuya morfología es de vital importancia dado que el material será usado en una futura investigación para aplicaciones como adsorbente y/o catalíticas de compuestos orgánicos volátiles. Los resultados de FTIR permitieron corroborar que el material presenta los enlaces característicos de este tipo de material de acuerdo a lo reportado en la literatura.

Agradecimientos

Rivera Montenegro agradece la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Azhar M.R., Abid H.R., Sun H., Periasamy V., Tadé M.O., Wang S. (2017). One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *J. Colloid Interface Sci*. 490: 685–694.

Barea, E., Montoro, C., & Navarro, J. (2014). Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews, 43*, 5419-5430.

Ethiraj, J., Bonino, F., Vitillo, J., Lomachenko, K., Lamberti, C., Reinsch, H., Bordiga, S. (2016). Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO_2 Adsorption. *ChemSusChem, 9*, 713-719.

Lian, X. & Yan, B. (2016). A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 2016, 6, 11570–11576.

Mahalakshmi G., Balachandran V. (2014). FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectros*. 124: 535–547.

Khan N.A., Haque M.M., Jhung S.H. (2010). Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4975–4981.

Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials, 244-245*, 444-456.

Llewellyn, P., Maurin, G., & Rouquerol, J. (2014). Adsorption by Metal-Organic Frameworks. En *Adsorption by Powders and Porous Solids.* Khan N.A., Haque M.M., Jhung S.H. (2010). Accelerated Syntheses of Porous Isostructural Lanthanide–Benzenetricarboxylates (Ln–BTC) Under Ultrasound at Room Temperature. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4975–4981.

Adsorción de penicilinas en la red HKUST-1

Loera Serna Sandra*, Rodríguez Covarrubias Itzel, Bello García Luis Antonio, Santana Cruz Alejandra, Beltrán Hiram I.

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

Recibido:
2/junio/2018

Aceptado:
20/julio/2018

Palabras clave:
HKUST-1, penicilina, MOF

Keywords:
HKUST-1, penicillin, MOF

RESUMEN

La HKUST-1 es una de las redes metal orgánicas más estudiadas y que tiene un área superficial de más de 2000 m^2/g. En este trabajo se utilizó para adsorber las penicilinas: cloxacilina sódica, amoxicilina, penicilina benzatínica, penicilina potásica y cefalexina, con el objetivo de evaluar el potencial de esta MOF en la dosificación y transporte de estos fármacos. La adsorción se realizó mediante dos metodologías: 1) el fármaco se puso en contacto con la solución que contenía el centro metálico, y fue la que presentó una mayor capacidad de adsorción, para penicilina benzatínica con un 18.91%. 2) el fármaco se incorpora mezclando con la solución que contiene a ligante orgánico, por esta metodología se pueden adsorber mejor las penicilinas, debido a que se mantiene la estructura. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante DRX, TGA y se determinó la capacidad de adsorción mediante UV-Vis. No existe evidencia del uso de este tipo de material como acarreador de fármacos, este trabajo abre la posibilidad de usar HKUST-1 en la liberación controlada de fármacos.

ABSTRACT

The HKUST-1 is one of the most studied organic metal networks and has a surface area of more than 2000 m^2/g. In this work, penicillins were used to adsorb: cloxacillin sodium, amoxicillin, benzathine penicillin, potassium penicillin and cephalexin, with the aim to evaluate the potential of this MOF in the realise and transport of these drugs. The adsorption was carried out by means of two methodologies: 1) the drug was put in contact with the solution that contained the metallic center, and was the one that presented a greater adsorption capacity, for benzathine penicillin with 18.91%. 2) the drug is incorporated by mixing with the solution containing an organic binder, by this methodology penicillins can be adsorbed better, because the structure is maintained. The materials obtained were characterized by DRX, TGA and the capacity of adsorption was determined by UV-Vis. There is no evidence of the use of this type of material as a drug carrier, this work opens the possibility of using HKUST-1 in the controlled release of drugs.

Introducción

El campo de los materiales porosos, ha experimentado un rápido desarrollo en las últimas décadas. Entre los materiales porosos desarrollados recientemente, se encuentran las redes metal orgánicas (MOF por sus siglas en inglés). Las MOF están formadas por iones metálicos que actúan como ácidos de Lewis y ligandos orgánicos (base de Lewis). Las MOF se pueden diseñar con estructuras flexibles, tamaños de poro bien definidos y altas áreas superficiales (Furukawa *et al*., 2013).

Más allá de su gran interés en varios dominios, como la adsorción de gases, la catálisis, la separación de hidrocarburos, el almacenamiento de hidrógeno o de dióxido de carbono (Férey *et al*., 2011; Murray *et al*., 2009; Li *et al.,* 2013; Lee *et al*., 2009; Ma *et al*., 2009), una nueva aplicación para las MOF se centra en el área biomédica (Horcajada *et al*., 2006). Los centros metálicos y los ligandos orgánicos que constituyen el material hibrido, pueden utilizarse como centros de adsorción, que dependen del tipo de adsorbato. Por lo que la aplicación de MOF en la carga y liberación controlada de fármacos se han convertido en un tema de gran interés en el campo de investigación actual (Yin *et al*., 2012; Della Roca *et al*., 2011; Horcajada *et al*., 2006).

La HKUST-1 es una de las MOF más ampliamente estudiada, debido a sus extraordinarias propiedades, como tamaño de poro, capacidad de adsorción y la presencia de sitios de metal no coordinados. Dichas propiedades hacen que la HKUST-1 sea candidata para almacenamiento de gases, separación molecular y adsorción de gases (Granato *et al*., 2012; Grajciar *et al*., 2011; Borfecchia *et al*., 2012; Feng *et al*., 2013). Sin embargo, sólo unos pocos estudios han informado HKUST-1 sobre la absorción y el transporte de fármacos (Loera-Serna *et al*., 2016; Supronowicz *et al*., 2015). En 2006 se reportó por primera vez el uso de la MOF MIL53(Fe) en la adsorción de ibuprofeno (Horcajada *et al*., 2006).

En este trabajo se eligió la MOF HKUST-1 como portador de penicilinas (cefalexina, amoxicilina, penicilina benzatínica, penicilina potásica y cloxacilina sódica); para confirmar la estructura tridimensional de la HKUST-1 y conocer en qué metodología se adsorbió la mayor cantidad de fármaco los materiales obtenidos se caracterizaron mediante: difracción de rayos X (DRX), análisis térmico gravimétrico (TGA) y espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis).

Metodología

Síntesis de HKUST-1

HKUST-1 se sintetizó de acuerdo con el procedimiento reportado previamente por Loera-Serna *et al*. (2013). La disolución del ligante orgánico se preparó con 0.5 g de ácido 1,3,5-bifeniltricarboxilato (BTC) disolviéndose en 150 mL de agua desionizada. La solución metálica se preparó con 0.9 g de nitrato de cobre y 50 mL de etanol. La solución metálica se adicionó por goteo a la solución orgánica, la mezcla se dejó agitar durante 24 h a 30 ºC. Posteriormente el sólido se secó para su caracterización.

Adsorción de las penicilinas

Se elaboraron soluciones de 100 mg/L de los cinco fármacos: cloxacilina sódica, amoxicilina, celafexina, penicilina benzatínica y penicilina potásica. En la metodología denominada fase orgánica, 50 mL de la solución que contenía a la penicilina se adiciono y se procedió con en la síntesis de la MOF con los pasos descritos previamente. Para la segunda metodología (denominada fase metálica) la disolución de la penicilina se adicionó a la solución metálica de nitrato de cobre y se procedió con la síntesis de la MOF.

Técnicas de caracterización

Los patrones de DRX se colectaron en un difractómetro de polvo (Philips X'PERT PRO) acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. La radiación Cu Kα (45 kV, 40 mA, k = 1.5406 Å) se seleccionó con un monocromador de haz difractado, con un tamaño de paso de 0,01 ", y un tiempo por paso de 0,9 s. Los experimentos TGA se realizaron con atmósfera de N_2 a una velocidad de 5 ºC/min con un TA TGA Q500 (TA Instruments, EE. UU.) Los termogramas se obtuvieron de temperatura ambiente a 500 ºC. El análisis espectrofotométrico (UV-Vis) se realizó usando un espectrómetro Shimadzu Pharm Spec UV-VIS (200-800 nm).

Resultados y discusión

Análisis estructural

En la Figura 1 se comparan los cinco difractogramas obtenidos para la fase metálica, con el de la referencia HKUST-1. Se observa que sólo la muestra que contiene cefalexina, penicilina potásica y cloxacilina, mantiene la estructura de HKUST-1 pero con algunas variaciones.

Mientras que las muestras que contienen los fármacos amoxacilina y penicilina benzatínica presentan una estructura correspondiente al polímero lineal que se forma cuando la HKUST-1 se desestabiliza en medios acuoso (Loera-Serna *et al*., 2017). Las variaciones en las intensidades relativas de los difractogramas se atribuyen a la disminución de la cristalinidad, derivada del aumento en la cantidad de agua que se usó para disolver cada fármaco, en algunos casos además del aumento de la cantidad de agua, la presencia del fármaco cambia el pH de la solución.

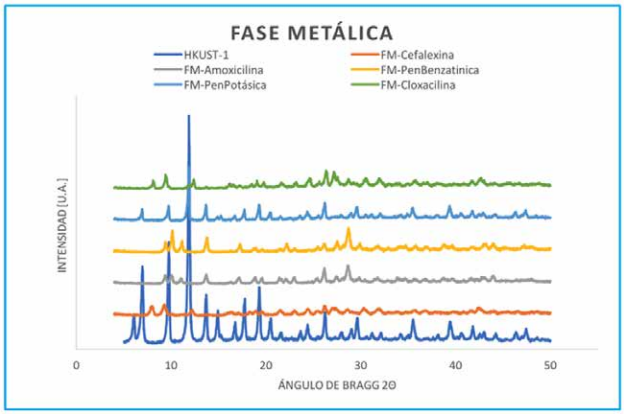


Figura 1. Comparación de difractogramas de las muestras obtenidas en la fase metálica con el de la HKUST-1.

La Figura 2 muestra los cinco difractogramas obtenidos cuando se agrega cada uno de los fármacos a la solución que contiene el ligante orgánico o como se denominó: fase orgánica. Los difractogramas se comparan con la MOF de referencia HKUST-1. Se observa que todos los difractogramas presentan los picos de difracción características de la HKUST-1. Solamente la cefalexina y amoxicilina presentan una intensidad relativa de los picos baja y se ve la presencia de picos adicionales atribuidos a otro compuesto cristalino.

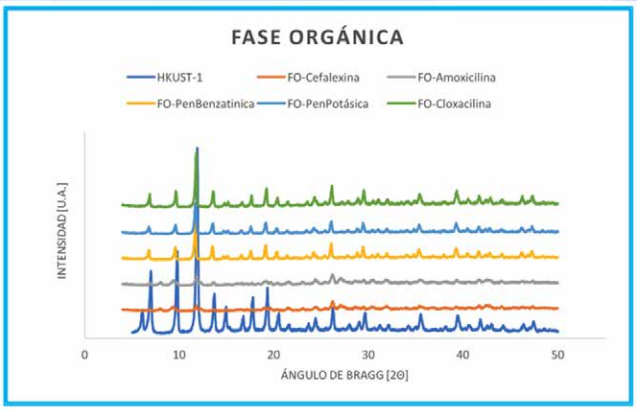


Figura 2. Comparación de difractogramas para la fase orgánica con el DRX de la HKUST-1.

En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos del parámetro de red de cada sólido con estructura de HKUST-1. El parámetro de red de la referencia (28.62 Å) es menor comparado con las MOF que contiene fármacos, en cualquiera de las dos metodologías estudiadas. Este aumento se atribuye a la inclusión de las moléculas de fármaco en la estructura. El mayor aumento se presentó para amoxicilina en la fase orgánica, mientras que el menor parámetro de red de las muestras que contiene fármacos fue para cloxacilina en la fase metálica.

Tabla 1. Parámetros de red de las muestras que tiene estructura tipo HKUST-1.

Muestra	Parámetro de red [Å]	
HKUST-1	28.62	
	Fase metálica	Fase orgánica
Cefalexina	-	28.88
Amoxicilina	-	29.14
Penicilina benzatínica	-	28.90
Penicilina Potásica	28.90	29.10
Cloxacilina	28.69	29.06

Estabilidad térmica

El análisis térmico gravimétrico permitió determinar el porcentaje de peso perdido en función a la temperatura, tanto para la HKUST-1, así como para la metodología de la fase orgánica, se decidió determina la estabilidad térmica de esta serie, ya que fue la que mantuvo la estructura de HKUST-1 en todas las adsorciones de las penicilinas propuestas. Del análisis de los termogramas se determinaron los datos presentados en la Tabla 2, sobre el porcentaje en peso perdido a 100 °C, la temperatura de degradación y el porcentaje de peso remanente. La pérdida de peso a 100 °C se asocia a la liberación de las moléculas de solvente que en este caso fueron agua y etanol. La referencia presenta una pérdida de 31.08 %, mientras que las muestras que contienen fármaco pierden una cantidad menor. Este resultado es indicativo de que las moléculas de fármaco ocupan los lugares que inicialmente ocupaban las moléculas de agua. La temperatura de degradaciones menor para todas las muestras que contienen fármaco, es decir la estructura se vuelve más inestable térmicamente cuando contiene

las moléculas de solvente, este resultado se podría atribuir a la baja cristalinidad de la estructura como se observó en DRX. Para el caso del material remanente, es de esperarse que las muestras que contiene fármaco presenten una mayor cantidad de material remanente, debido a la degradación del fármaco lo que aumentaría la cantidad de carbón formado. Este material remanente contiene óxido metálico y carbón.

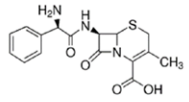
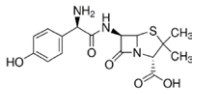
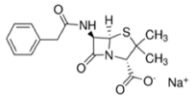
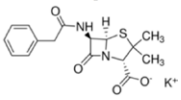
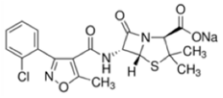
Tabla 2. Analisis de los TGA de las muestras obtenidas de la fase orgáncia.

Sustancia	% de peso a 100 ºC	$T_{degradación}$ [ºC]	% de material remanente
Cefalexina	31.08	320.05	23.13
Amoxicilina	20.27	278.16	28.35
Penicilina benzatínica	21.17	264.55	27.71
Penicilina Potásica	14.64	253.21	30.58
Cloxacilina	22.67	261.15	27.79

Adsorción de fármacos

En la Tabla 3 se presentan los resultados de adsorción de las penicilinas determinado mediante UV-Vis. Se observa que la menor adsorción se presenta con la molécula de menor peso molecular, demostrándose que los efectos estéricos son poco importantes en la adsorción usando HKUST-1. Esta molécula a diferencia de amoxicilina tiene un grupo –OH en el anillo aromático, es de esperarse entonces que se presenten menos interacciones entre la molécula y la superficie del absorbente. Para el caso de las moléculas de penicilina benzatínica y potásica, ambas son compuestos iónicos, por lo que además de interacciones de Van der Waals, se podrían presentar fuerzas electrostáticas. Finalmente, en el caso de cloxacilina el grupo halogenuro (-Cl) es capaz de generar una polaridad mayor de las cargas en el anillo aromático debido a la diferencia de electronegatividad, lo que generaría interacciones de mayor intensidad comparada con la amoxicilina y por ello se adsorbe en mayor cantidad.

Tabla 3. Estrcuturas de las penicilinas y capacidad de adsorción para las dos metodologías probadas.

Nombre y estructura	Peso Molecular [g/mol]	Fase Metálica [$\%_{adsorción}$]	Fase Orgánica [$\%_{adsorción}$]
Cefalexina 	347.39	7.47	9.21
Amoxicilina 	365.4	13.42	16.20
Penicilina benzatínica 	356.37	18.91	18.09
Penicilina potásica 	372.48	7.73	10.19
Cloxacilina 	457.86	14.81	15.61

Conclusiones

La metodología donde el fármaco se puso en contacto con la solución que contenía el cobre fue la que presentó una mayor capacidad de adsorción y fue para penicilina benzatínica con un 18.91%. En esta misma metodología se desfavoreció la formación de la estructura tridimensional para amoxacilina y penicilina benzatínica. Este resultado se atribuyó a la formación de complejos entre el fármaco y el cobre. Para las otras metodologías la estructura de la MOF se mantuvo. Una menor adsorción de los fármacos se presentó en la metodología post-síntesis, este resultado sugiere que los efectos estéricos cuando el fármaco tiene que difundir en la estructura se vuelven importantes y se desfavorece la adsorción. La metodología por la que se pueden adsorber mejor estos fármacos, debido a que se mantiene la estructura es mezclando el fármaco con la solución que contiene el

ligante orgánico. La estabilidad térmica de los materiales generados es menor comparada con la HKUST-1, este resultado se debe a la menor cristalinidad de la estructura y a las interacciones que se generaron entre los fármacos y la red de la MOF. Para el uso de estos materiales en la dosificación de fármacos es recomendable continuar con un estudio de liberación en distintos medios y un estudio de las propiedades toxicológicas, lo que complementaría y abriría la posibilidad del uso de HKUST-1 en esta línea de investigación.

Referencias

Borfecchia E., Maurelli S., Gianolio D., Groppo E., Chiesa M., Bonino F., Lamberti C. (2012). Insights into adsorption of NH_3 on HKUST-1 metal–organic framework: a multitechnique approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116: 19839-19850.

Della Rocca J., Liu D., Lin W. (2011). Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery. *Accounts of Chemical Research*, 44: 957-968.

Feng Y., Jiang H., Li S., Wang J., Jing X., Wang Y., Chen M. (2013). Metal–organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 431: 87-92.

Férey G., Serre C., Devic T., Maurin G., Jobic H., Llewellyn P. L., Chang J. S. (2011). Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?. *Chemical Society Reviews*, 40: 550-562.

Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., Yaghi O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341: 1230444.

Grajciar L., Wiersum A. D., Llewellyn P. L., Chang J. S., Nachtigall P. (2011). Understanding CO_2 adsorption in CuBTC MOF: comparing combined DFT–ab initio calculations with microcalorimetry experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 17925-17933.

Granato T., Testa F., Olivo R. (2012). Catalytic activity of HKUST-1 coated on ceramic foam. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153: 236-246.

Horcajada P., Serre C., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G. (2006). Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte chemie*, 118: 6120-6124.

Lee J., Farha O. K., Roberts J., Scheidt K. A., Nguyen S. T., Hupp J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38: 1450-1459.

Li S. L., Xu Q. (2013). Metal–organic frameworks as platforms for clean energy. *Energy & Environmental Science*, 6: 1656-1683.

Loera-Serna S., Núñez L. L., Flores J., López-Simeon R., Beltrán H. I. (2013). An alkaline one-pot metathesis reaction to give a $[Cu_3(BTC)_2]$ MOF at rt, with free Cu coordination sites and enhanced hydrogen uptake properties. *RSC Advances*, 3: 10962-10972.

Loera-Serna S., Ortiz E., Beltrán H. I. (2017). First trial and physicochemical studies on the loading of basic fuchsin, crystal violet and Black Eriochrome T on HKUST-1. *New Journal of Chemistry*, 41: 3097-3105.

Loera-Serna S., Zarate-Rubio J., Medina-Velazquez D. Y., Zhang L., Ortiz E. (2016). Encapsulation of urea and caffeine in $Cu_3(BTC)_2$ metal–organic framework. *Surface Innovations*, 4: 76-87.

Ma L., Abney C., Lin W. (2009). Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38: 1248-1256.

Murray L. J., Dincă M., Long J. R. (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38: 1294-1314.

Supronowicz B., Mavrandonakis A., Heine T. (2015). Interaction of Biologically Important Organic Molecules with the Unsaturated Copper Centers of the HKUST-1 Metal–Organic Framework: an Ab-Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119: 3024-3032.

Yin Z., Wang Q. X., Zeng M. H. (2012). Iodine release and recovery, influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated bipillared-bilayer metal–organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 134: 4857-4863.

Química de la Vida

Bioquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Estudio preliminar del mecanismo de apagamiento de la fluorescencia de la lisozima por tetrakis-*para*-carboxifenil porfirina

Vicente Escobar Jonathan Osiris, García Sánchez Miguel Ángel, Tello Solís Salvador Ramón*

Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.

* Autor para correspondencia: srts@xanum.uam.mx

Recibido:
20/abril/2018

Aceptado:
30/julio/2018

Palabras clave:
Porfirina, lisozima, fluorescencia

Keywords:
Porphyrin, lysozyme, fluorescence

RESUMEN

Las interacciones moleculares son procesos centrales que regulan la vasta mayoría de reacciones catabólicas y metabólicas en los organismos vivos. Así mismo, el estudio de las interacciones intermoleculares proteína-ligando forman parte sustancial en las primeras etapas del desarrollo de nuevos agentes farmacéuticos. En esta investigación se sintetizó la tetrakis-*para*-carboxifenil porfirina, H_2T(*p*-COOH)PP, y se estudió su interacción con lisozima por métodos espectroscópicos: UV-visible y fluorescencia. Se encontró que la especie H_2T(*p*-COOH)PP no tiende a formar agregados, ni a protonarse en medio acuoso. Se observó el apagamiento intrínseco de la fluorescencia de la lisozima en presencia de H_2T(*p*-COOH)PP, el análisis a diferentes temperaturas usando el método de Stern-Volmer, reveló que el apagamiento es principalmente de carácter dinámico, por lo que se estableció que no existe un contacto importante para que se genere una interacción no covalente estable entre lisozima y H_2T(*p*-COOH)PP.

ABSTRACT

Molecular interactions are central processes and mediate the majority of catabolic and metabolic reactions in living organisms. Therefore, the study of intermolecular interactions protein-ligand is an essential part for the early stages of the development of new pharmaceutical compounds. In this work, tetrakis-*para*-carboxyphenil porphyrin was synthetized and its interaction with lysozyme by spectroscopic methods, UV-vis and fluorescence, was studied. Aggregation or protonation of H_2T(*p*-COOH)PP did not tend to occur in aqueous medium. Intrinsic adhesion of fluorescence of lysozyme was observed in the presence of H_2T(*p*-COOH) and the analysis at different temperatures using the Stern-Volmer method, revealed that H_2T*(p*-COOH)PP causes fluorescence quenching of lysozyme through a dynamic quenching process. Consequently, it was determined that it does not form a stable non-covalent interaction with lysozyme.

Introducción

La descripción cuantitativa de procesos biológicos es una de las principales áreas de investigación en las ciencias de la vida; tanto en fisiología, bioquímica y biología celular o molecular. Entre ellos el reconocimiento molecular, por ejemplo, entre proteínas y ligandos a través de asociaciones no covalentes tienen un papel fundamental en todos los procesos biológicos. Un rubro de aplicación donde adquiere gran relevancia es en la búsqueda y desarrollo de nuevos compuestos farmacéuticos y en sus etapas posteriores orientados a estudios farmacocinéticos como la absorción y distribución endógena del fármaco. Este último proceso es mediado por proteínas plasmáticas, lo que significa que estas especies condicionan la población de moléculas de fármaco libre que lleguen a las células diana. La mayoría de los fármacos son transportados al sitio objetivo (blanco), ya sea por albúmina de suero humano o lipoproteínas de baja densidad (Sugio et al., 1999).

En los últimos años se ha visto el advenimiento en el uso de transportadores específicos basados en estructuras proteicas (Watanabe y Ohtsuki, 2016; Pereira et al., 2014). Las proteínas de baja masa molecular, como la lisozima son excelentes candidatos ya que pueden ser reabsorbidas y catabolizadas por las células tubulares del riñón (Novaković *et al.,* 2012). Por lo tanto, estas proteínas pueden servir como acarreadores de fármacos en afecciones hepáticas. En ese sentido la combinación de las propiedades transportadoras de estas proteínas y las propiedades fotofísicas de los fotosensibilizadores como las tetrafenilporfirinas pueden extrapolarse a afecciones de tipo tumoral en dicho órgano.

El análisis del apagamiento de fluorescencia es una metodología muy conveniente para estudios de reconocimiento molecular (Schibilla et al., 2016), esta técnica es una estrategia de uso muy frecuente ya que provee información precisa y sensitiva sobre las interacciones biomoleculares, principalmente no covalentes, que se pueden dar entre una proteína y un ligando, así como, también interacciones de un ligando con otras biomacromoléculas, como ADN o membranas plasmáticas (Husain et al., 2017).

En este trabajo se sintetizó la *tetrakis*-*para*-carboxifenil porfirina, H_2 T(*p*-COOH)PP, y se estudió su interacción con lisozima por espectroscopía: UV-visible y fluorescencia. Se realizaron titulaciones fluorométricas de una concentración constante de lisozima con un aumento gradual de la concentración de ligante, es decir, de H_2T(*p*-COOH)PP y se observó el apagamiento de emisión de la fluorescencia de la lisozima. El análisis de los datos experimentales se realizó usando el modelo de Stern-Volmer (Banerjee et al., 2008).

Metodología

Síntesis y Caracterización espectroscópica de tetrakis-para-carboxifenil porfirina

La síntesis de *tetrakis*-*para*-carboxifenil porfirina se llevó a cabo por el método utilizado por García Sánchez, 1993 y el método de Adler (Adler et al., 1967). La síntesis consistió en la condensación a reflujo de pirrol (0.041 moles) y 4-carboxibenzaldehído (0.041 moles) en 50 mL de ácido propiónico, a la mezcla de reacción se agregó 1 equivalente de propianato de sodio y se mantuvo a reflujo a 120 ^{0}C durante 4 horas. La purificación se realizó por cromatografía en columna de silica gel.

La caracterización de la especie H_2T(*p*-COOH)PP se llevó a cabo por espectroscopía UV-vis, fluorescencia e infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR. El rendimiento de la reacción fue menor al 36 %. Debido a la baja solubilidad en agua de esta especie, se optó por disolverla en una mezcla de etanol y disolución amortiguadora de fosfatos a pH 7, en una proporción 20:80 V/V, para la obtención de los espectros de absorción y fluorescencia.

Lisozima

La lisozima de huevo de gallina (99 %), se obtuvo del proveedor Sigma-Aldrich y se usó sin ninguna purificación previa antes de cada estudio. Todas las disoluciones de lisozima se prepararon en amortiguador (previamente filtrado) de fosfatos (fosfato monobásico de potasio y fosfato dibásico de potasio) 5 mM pH 7. La concentración de lisozima usada en los estudios de interacción por métodos espectroscópicos fue de 4.77 x 10^{-6} M.

Estudios de interacción del sistema lisozima-H_2T(p-COOH)PP

Análisis por espectroscopía UV-vis

Para los estudios de interacción del sistema lisozima-H_2T(*p*-COOH)PP, se determinó en primera instancia la concentración de porfirina libre, extrapolando los datos de absorción obtenidos a 419 nm a una curva estándar previamente realizada, así como, empleando el coeficiente de extinción molar ya reportado de 125000 (Sigma-Aldrich). Los estudios se realizaron por duplicado a pH 7 y a 25 °C. Debido a la baja solubilidad de H_2T(*p*-COOH) PP en agua, ésta se disolvió en una mezcla etanol-fosfatos 20:80 V/V. El intervalo de concentraciones de H_2T(*p*-COOH)PP, empleado durante las titulaciones fue de 1.34 x 10^{-5} a 2.5 x 10^{-4} M.

Análisis por espectroscopía de fluorescencia

El análisis de la interacción lisozima-$H_2T(p\text{-}COOH)PP$ por fluorescencia, se llevó a cabo titulando una solución de concentración fija de lisozima 4.77 x 10^{-6} M con cantidades crecientes de la porfirina en el intervalo de concentraciones de 1.3 x 10^{-5} a 3 x 10^{-4} M. Los estudios de fluorescencia se realizaron por duplicado a tres diferentes temperaturas 25, 35 y 44 °C y a pH 7. El monitoreo de la interacción se realizó excitando el sistema a una longitud de onda de 280 nm y registrando los datos en un intervalo de 290 a 650 nm. El volumen final de la titulación en la celda contenía una cantidad máxima del 2% en etanol V/V.

Para el análisis de los datos del apagamiento de fluorescencia se empleó el modelo de Stern-Volmer (Lakowicz, 2006):

$$\frac{F_O}{F} = 1 + K_{SV}[L] \qquad (1)$$

Donde F_0 es la emisión de fluorescencia de lisozima libre, F es la emisión de fluorescencia en presencia de ligando (porfirina) en cada punto de la titulación, K_{SV} es la constante de Stern-Volmer y [L] es la concentración de la porfirina libre.

Resultados y discusión

Caracterización espectroscópica de tetrakis-para-carboxifenil porfirina, $H_2T(p\text{-}COOHPP$

En la figura 1, se muestra la estructura química de $H_2T(p\text{-}COOH)PP$. El espectro UV-vis obtenido (Figura 2), es característico de una porfirina base libre, esto es, presenta una banda de Soret a los 416 nm y las diferentes bandas Q en el intervalo de los 513 a 652 nm. Indicando que no se presenta un efecto de agregación o dimerización (Yin, 2016; Zakavi *et al.,* 2013).

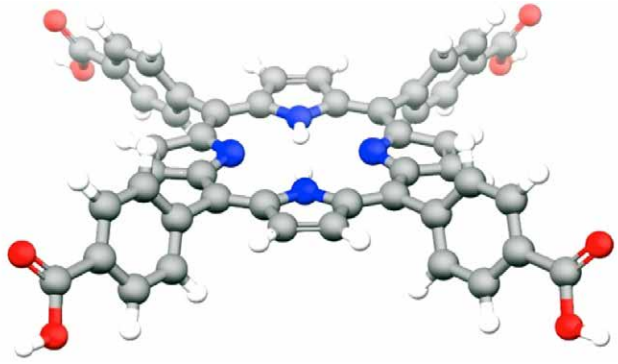


Figura 1. Estructura tridimensional de $H_2T(p\text{-}COOH)PP$.

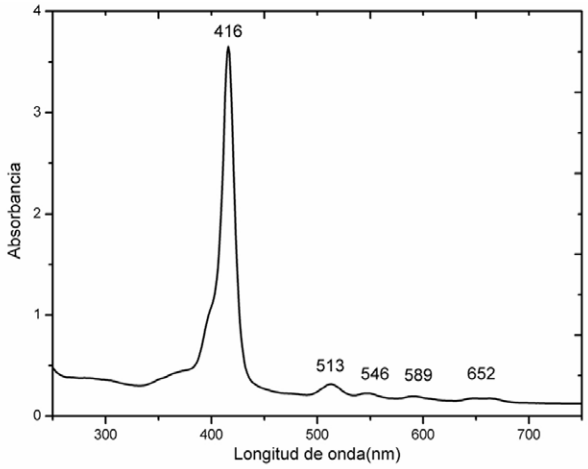


Figura 2. Espectro UV-vis de la especie $H_2T(p\text{-}COOH)PP$ en mezcla etanol-fosfatos 20:80 V/V pH 7 a 25 °C.

En el espectro FTIR de la figura 3, se señalan las principales bandas de vibración de los grupos funcionales asociados a la especie $H_2T(p\text{-}COOH)PP$. La banda ancha de los grupos –OH del ácido carboxílico se observa entre 3300 y 2450 cm^{-1}, así como, las señales de los enlaces C=O, C=C y C-O características de ácidos carboxílicos, se observan a los 1675 y 1281 cm^{-1}, respectivamente. Las vibraciones de estiramiento de enlaces N-H se observan a los 3326 y 1606 cm^{-1} y las deformaciones del anillo a menos de 1,000 cm^{-1}.

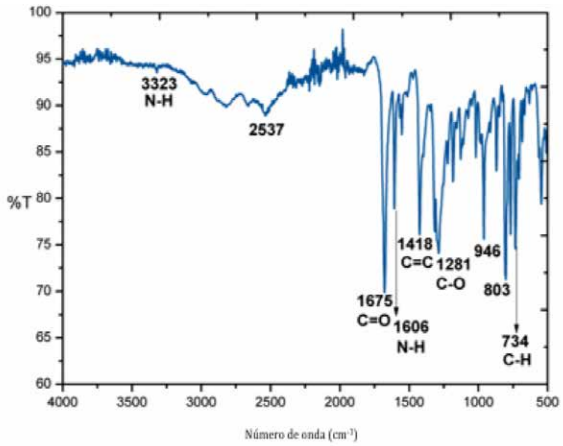


Figura 3. Espectro FTIR de $H_2T(p\text{-}COOH)PP$.

La especie $H_2T(p\text{-}COOH)PP$, también se caracterizó por espectroscopía de fluorescencia considerando previo a los estudios de interacción con lisozima dos diferentes longitudes de onda de excitación: 280 y 419 nm. En los espectros de la figura 4 se observa una fuerte emisión de fluorescencia a los 640 nm para ambas longitudes de

onda de excitación y la aparición de un pico de mucha menor intensidad cercano a los 550 nm cuando se excita la porfirina a 280 nm.

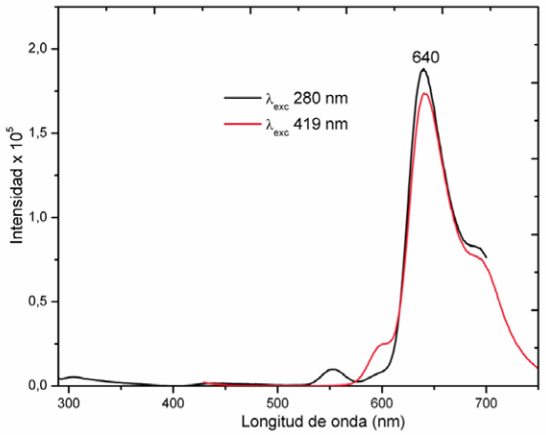


Figura 4. Espectro de emisión de fluorescencia de la especie H_2T(*p-COOH*)PP en mezcla etanol-fosfatos (5 mM) 20:80 V/V, pH 7 y a 25 °C .

Estudios de interacción del sistema lisozima-H_2(p-COOH)PP

Análisis por espectroscopía UV-vis

Un cambio en el ambiente circundante a los residuos aromáticos de la lisozima modifica su espectro de absorción en el UV-vis, por lo que de esta manera podría asumirse que el incremento observado en la absorción a 280 nm (figura 5), se debe a la interacción o formación de un complejo lisozima-H_2T(*p*-COOH)PP.

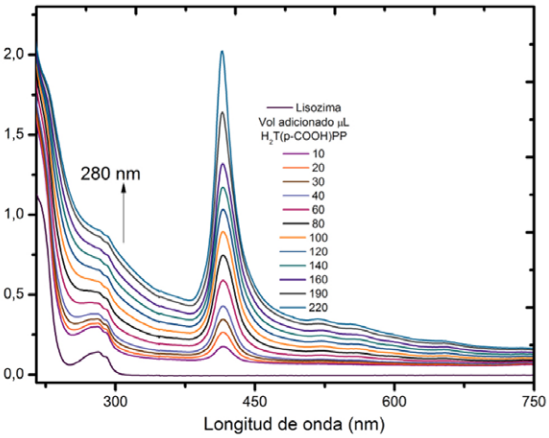


Figura 5. Titulación espectrofotométrica seguida por UV-visible, de lisozima (4.77×10^{-6} M) en disolución de fosfatos (5 mM) pH 7 con H_2T(*p*-COOH)PP (intervalo 1.34×10^{-5} a 2.5×10^{-4} M). El volumen final de la titulación en la celda contenía una cantidad máxima del 2% en etanol V/V.

Pero además que la interacción se establece en la proximidad de un residuo de triptófano (Trp) de la lisozima: ya sea Trp 108 o Trp 62, puesto que solo estos dos residuos son responsables de la absorción y emisión de fluorescencia de la lisozima (Nishimoto *et al.,* 1999).

Sin embargo, los datos de UV-vis, no son suficientes para asegurar la existencia una interacción entre lisozima y H_2T(p-COOH)PP.

Análisis por espectroscopía de fluorescencia

La excitación de la lisozima en disolución con luz de longitud de onda de 295 nm, permite observar solo la emisión de los residuos de triptófano, mientras que, si se excita a una longitud de onda de 280 nm, se observa la emisión de fluorescencia de triptófano y de tirosina presentes en la proteína (Sanei *et al.,* 2011)UV/vis absorption, resonance light scattering, synchronous fluorescence and circular dichroism (CD. La lisozima presenta en su estructura seis residuos de triptófano, sin embargo, solo dos de ellos están expuestos en la superficie Trp 62 y Trp 108 (Nishimoto *et al.,* 1999) los cuales son los responsables de la emisión de fluorescencia de la lisozima (Figura 6).

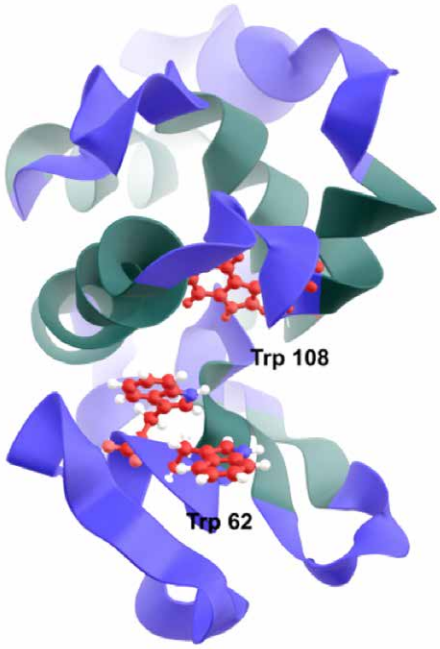


Figura 6. Estructura terciaria de la lisozima, se resaltan los residuos de Trp 62 y Trp 108 (Imoto *et al.,* 1971).

Mediante los estudios de fluorescencia se observó un apagamiento intrínseco de la lisozima a los 326 nm, al titular con cantidades crecientes de H_2T(*p*-COOH)PP

(Figura 7), sin embargo, no se presentó un cambio o un desplazamiento de la banda de emisión. La constante de Stern-Volmer (Ecuación 1), calculada a diferentes temperaturas, proporciona información importante sobre el mecanismo de apagamiento; el cual puede ser estático, es decir, hay la formación de un complejo proteína-ligando no fluorescente, o dinámico, es decir, se presentan choques intermoleculares para un sistema dado (Lakowicz, 2006).

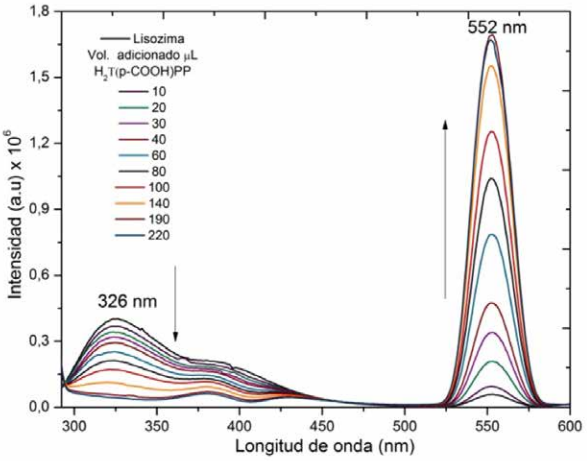


Figura 7. Titulación espectrofluorométrica del sistema lisozima-H_2T(*p*-COOH)PP en disolución de fosfatos (5 mM) pH 7 (el volumen final de la titulación contenía una cantidad máxima del 2% V/V en etanol).

Una manera de diferenciar los procesos de apagamiento de carácter estático de los procesos dinámicos, es realizar los estudios a diferentes temperaturas. La dependencia del apagamiento dinámico a altas temperaturas, resulta en una difusión mas rápida, por tanto, la constante de Stern-Volmer aumenta con la temperatura. En contraste, con el apagamiento estático, las altas temperaturas afectan la estabilidad del complejo (no fluorescente) formado y la K_{SV} disminuye.

Es bien conocido que ciertas reacciones de apagamiento de fluorescencia generan gráficos de Stern-Volmer que se desvían de la linealidad con curvaturas ya sea positivas o negativas (Castanho y Prieto, 1998; Htun, 2004; Keizer, 1983)micelles and colloidal systems.

El análisis de los datos de la titulación del sistema lisozima-H_2T(*p*-COOH)PP, mostró que existe una desviación con curvatura positiva del gráfico de Stern-Volmer (Figura 8). Este tipo de eventos no pueden ser atribuidos a un apagamiento estático convencional, es decir, aquel asociable a la formación de un complejo no fluorescente, sin embargo, puede atribuirse a la existencia de una esfera de apagamiento efectiva. Esto quiere decir que el ligando, H_2T(*p*-COOH)PP, está confinado en una zona con baja libertad de difusión (Guha *et al.,* 1999).

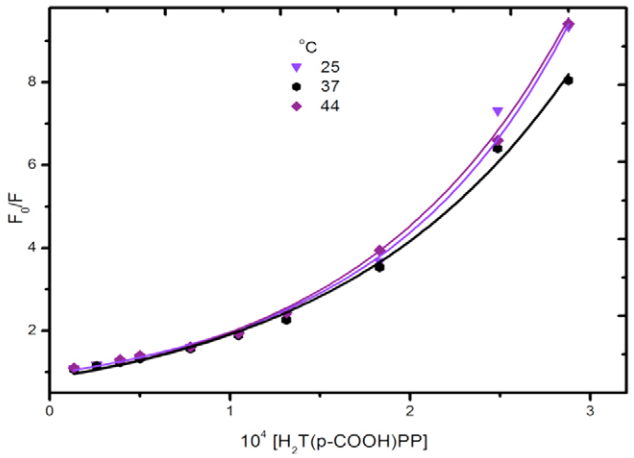


Figura 8. Gráfico de Stern-Volmer, desviación positiva, para el sistema lisozima-H_2T(*p*-COOH)PP.

Esta condición sugiere que existe una fracción "W" de moléculas de lisozima en estado excitado que son apagadas durante la titulación. En los casos en los que existe un apagamiento muy efectivo, la velocidad de apagamiento es muy rápida y, por lo tanto, no parecen estar involucrados procesos de difusión, en vez de esto ocurren interacciones de largo alcance. Se ha propuesto que en la desviación positiva de la linealidad del gráfico de Stern-Volmer (Ecuación 1), están involucrados simultáneamente procesos de apagamiento estático y dinámico en el radio de la esfera de acción finito. En este sentido puede ser importante la contribución asociada a efectos no "estacionarios". El proceso "apagamiento estático" instantáneo puede ser debido a la formación de un complejo en estado basal. Así, la fracción "W", decrece respecto de la unidad, en contraste con el gráfico convencional de Stern-Volmer, en la que W =1 (Keizer, 1983; Roy y Mukherjee, 1987).

En el gráfico de Stern-Volmer de la figura 8, se presenta una curvatura positiva en todas las temperaturas consideradas, además se observa que un proceso de apagamiento no resulta dependiente por el incremento de la temperatura entre 25 y 44 °C. Esto indica que la asociación entre la porfirina con sustituyentes carboxilo y la lisozima es poco probable, y que el tipo de apagamiento observado debe ser de tipo dinámico.

El apagamiento de fluorescencia de la lisozima observado durante la titulación con la porfirina, podría deberse al acercamiento de esta especie con aquellos residuos de triptófano expuestos en la superficie de la enzima (Figura 9) (Brunette y Farrens, 2014). Asumiendo

que el acercamiento de $H_2T(p\text{-}COOH)PP$, ocurre preferentemente en las proximidades de los residuos de Trp 62 o Trp 108 de la lisozima, esta distancia debe ser menor por lo menos menor a 15 Å de distancia de este par de residuos, pero no lo suficientemente próximo como para producir un efecto de apagamiento estático.

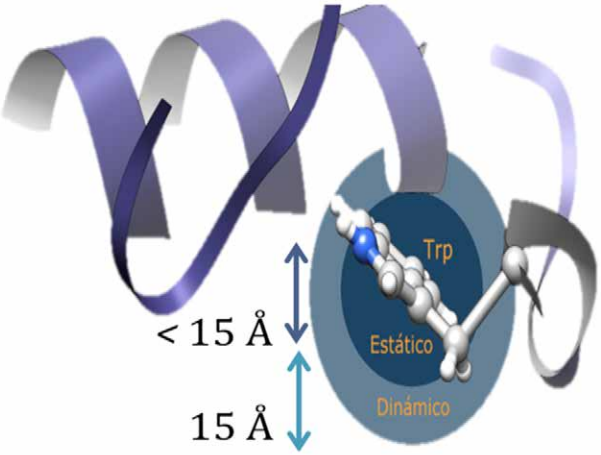


Figura 9. Esfera de apagamiento del triptófano. Las distancias para que se observe un efecto de apagameinto estático son < a 15 Å, mientras que en distancias mayores o iguales a 15 Å se tendrá apagamiento dinámico.

A pH 7, la lisozima presenta 18 residuos cargados positivamente (entre argininas y lisinas) y solo 9 residuos cargados negativamente que en su mayoría corresponden a residuos de aspártico. En el sitio activo se encuentra el Asp 52 y la Glu 35 cargados negativamente, en la misma cavidad como se mencionó anteriormente se encuentran los residuos de Trp 62 y 63. Si la interacción ocurre en la proximidad de estos residuos, probablemente haya un efecto de repulsión electrostática entre los grupos carboxilo tanto de $H_2T(p\text{-}COOH)PP$, como de los residuos de Asp y Glu de la lisozima. Por otra parte, la rigidez del anillo de la porfirina disminuye los grados de libertad que pueden adoptar los grupos carboxilo en la periferia. Aunado a la posible repulsión, también es probable la presencia de un efecto estérico que limite las posibilidades de interaccionar con algunos de los dos residuos de Trp. De esta manera, solo podría ser efectivo el apagamiento dinámico visto experimentalmente.

Conclusiones

Se sintetizó satisfactoriamente la especie $H_2T(p\text{-}COOH)PP$, cuyas soluciones acuosas no propiciaron agregación como sucedería con otras especies similares. Sin embargo, no se observa una interacción importante en el sistema lisozima-$H_2T(p\text{-}COOH)PP$, puesto que el apagamiento de fluorescencia de la lisozima es principalmente de índole dinámico, siendo muy probable que solo una pequeña fracción de $H_2T(p\text{-}COOH)PP$ logre formar un complejo estable con la lisozima.

Agradecimientos

JOVE: agradece la beca otorgada por el conacyt con No. 375880.

Referencias

Adler A. D., Longo F. R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. (1967). A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphine. *J. Org. Chem.,* 322: 476-476.

Banerjee S., Choudhury A.S., Dasgupta S., Samita B. (2008). Photoinduced Electron Transfer Between Hen Egg White Lysozyme and Anticancer Drug Menadione. *J. Lumin.,* 128: 437-444.

Brunette A. M. J., Farrens D. L. (2014). Distance Mapping in Proteins Using Fluorescence Spectroscopy: Tyrosine, like Tryptophan, Quenches Bimane Fluorescence in a Distance-Dependent Manner. *Biochemistry*, 53: 6290–6301.

Castanho M. A., Prieto M. J. E. (1998). Fluorescence Quenching Data Interpretation in Biological Systems. *Biochim. Biophys. Acta*, 1373: 1–16.

García Sánchez M.A. (1993). Síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos mixtos lantanoides. Tesis de Maestr.*Lett.,s4-1812.. S., Schneider R. J., Fernandes R.,*

*Tomí*a, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México.

Guha D., Mitra S., Das R., Mukherjee S. (1999). Luminol Fluorescence Quenching by Triethyl Amine and Non-Linear Stern- Volmer Plot: Solvent Effect. *IJC-A,* 38: 760–767.

Htun T. (2004). A Negative Deviation from Stern – Volmer Equation in Fluorescence Quenching. *J. Fluoresc.,* 14: 217–222.

Husain M. A., Ishqi H. M., Sarwar T., Su R., Tabish M. (2017). Interaction of Indomethacin with Calf Thymus DNA: A Multi-Spectroscopic, Thermodynamic and Molecular Modelling Approach. *Med. Chem. Comm.,* 8: 1283–1296.

Imoto T., Forstert L. S., Rupley J. A., Tanaka F. (1971). Fluorescence of Lysozyme: Emissions from Tryptophan Residues 62 and 108 and Energy Migration. *Proc. Nat. Acad. Sci.,* 69: 1151-1155.

Keizer J. (1983). Nonlinear Fluorescence Quenching and the Origin. *J. Am. Chem. Soc.,* 3443: 1494–1498.

Lakowicz J. R. (2006). Principles of fluorescence spectroscopy. 3rd Edition Springer, New York, USA.

Nishimoto E., Yamashita S., Yamasaki N., Imoto T. (1999). Resolution and Characterization of Tryptophyl Fluorescence of Hen Egg-White Lysozyme by Quenching- and Time-Resolved Spectroscopy. *Biosc. Biotechn. Biochemi.,* 63: 329-336.

Novaković I., Anđelković U., Zlatović ., Gašić M., Sladic D. (2012). Bioconjugate of Lysozyme and the Antibacterial Marine Sesquiterpene Quinone Avarone and Its Derivatives. *Bioconjugate Chem.,* 23: 57–65.

Pereira P. M. R., Carvalhop J. J., Silva S., Cavaleiro J. A. S., Schneider R. J., Fernandes R., Tomé J. P. C. (2014). Porphyrin Conjugated with Serum Albumins and Monoclonal Antibodies Boosts Efficiency in Targeted Destruction of Human Bladder Cancer Cells. *Org. Biol. Chem.,* 12: 1804-1812.

Roy R., Mukherjee S. (1987). Fluorescence Quenching of Carbazole and Indole by Ethylenetrithiocarbonate. *Chem. Phys. Lett.,* 140: 210–214.

Sanei H., Asoodeh A., Hamedakbari-Tusi Sh., Chamani J. (2011). Multi-Spectroscopic Investigations of Aspirin and Colchicine Interactions with Human Hemoglobin: Binary and Ternary Systems. *J. Solution Chem.,* 40: 1905–1931.

Schibilla F., Stegemann L., Strassert C. A., Rizzo F., Ravoo

B. J. (2016). Fluorescence Quenching in β-Cyclodextrin Vesicles: Membrane Confinement and Host–guest Interactions. *Photochem. Photobiol. Sci.,* 15: 235–243.

Sugio S., Kashima A., Mochizuki S., Noda M., Kobayashi K. (1999). Crystal Structure of Human Serum Albumin at 2.5 A Resolution. *Protein Eng.,* 12: 439–446.

Watanabe K., Ohtsuki T. (2016). Photocontrolled Intracellular RNA Delivery Using Nanoparticles or Carrier-Photosensitizer Conjugates. *Pro. Mol. Bio. Trans. Sci.,* 139: 1877-1173.

Yin Yao-B. (2016). DFT Study on Deprotonation and Protonation of Porphyrins: How Many Protons Can the Porphyrin Core Take Up? *Computational and Theoretical Chemistry,* 1080: 38–46.

Zakavi S., Rahiminezhad H., MojarradA. G., Yazdeli T. M., Alizadeh R. (2013). Effects of Core and / or Peripheral Protonation of meso-Tetra(2-, 3-, and 4-pyridyl) Porphyrin and meso-Tetra(3-methylpyridyl)Porphyrin on Their UV-vis Spectra. *J. Spectroc.,* 2013: 1-7.

Interacción de albúmina de suero de bovino (BSA) con pirrol sintetizado por plasma (PPPy): estudios computacionales

Serratos Álvarez Iris Natzielly[1], Olayo González Roberto[2], Morales Corona Juan[2], Godínez Fernández José Rafael [3], Vicente Escobar Jonathan Osiris[1], Segura Bailón Brenda Anahí[4*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Física. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería Eléctrica. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

[4]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

*Autor de correspondencia: segurabailon@gmail.com

Recibido:
30/abril/2018

Aceptado:
31/agosto/2018

Palabras clave:
Energía de unión, albúmina de suero bovino, polipirrol

Keywords:
Binding energy, bovine serum albumin, polypyrrole

RESUMEN

Actualmente se ha estudiado la interacción del pirrol polimerizado por plasma (PPPy) con proteínas. Dado que el PPPy ha mostrado neuroprotección y mejora de actividad motora en lesiones traumáticas de médula espinal. Por esta razón, este trabajo se centró en estudiar de forma computacional la interacción molecular entre la albúmina de suero de bovino (BSA por sus siglas en inglés), una proteína transportadora y el PPPy. La BSA presenta tres cavidades y en cada una de ellas se realizaron estudios de acoplamiento molecular y se evaluó la energía de unión de los diferentes confórmeros de PPPy. Los resultados indicaron que la interacción de BSA-PPPy está gobernada por las contribuciones hidrofóbicas, lo cual concuerda con estudios de interacción de BSA con otros ligandos.

ABSTRACT

Currently it has been studied the interaction of plasma polymerized pyrrole (PPPy) with proteins. Since the PPPy demonstrated neuroprotection and improved motor activity in traumatic spinal cord injuries. For this reason, this work focused on studying in a computational form the molecular interaction between bovine serum albumin (BSA), a transport protein and PPPy. The BSA has three cavities and in each docking studies were performed and the binding energy of the different PPPy conformers was evaluated. The results indicated that the interaction of BSA-PPPy is governed by hydrophobic contributions, which agrees with previous studies of BSA interaction with other ligands.

Introducción

Estudios recientes han demostrado que el pirrol polimerizado por plasma (PPPy) es un biomaterial que mejora las funciones motoras y sensoriales en las lesiones traumáticas de médula espinal, debido a sus propiedades fisicoquímicas y su diversidad química (Figura 1) (Zhang et al., 1998; Kumar et al., 2003; Álvarez et al., 2015;).

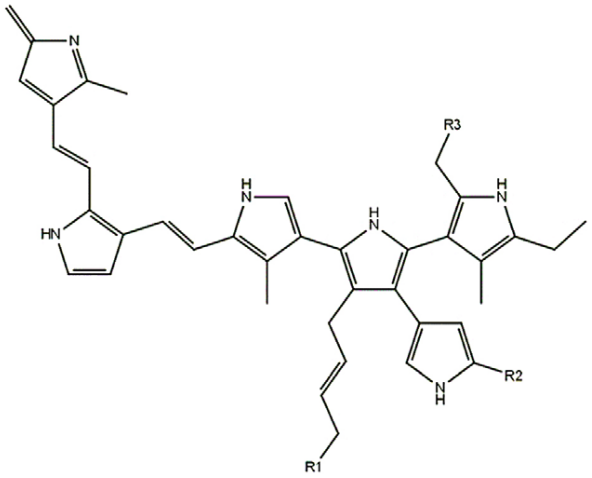


Figura 1. Estructura química del PPPy. (Figura tomada de Kumar et al., 2003).

En el grupo de investigación de Ingeniería de tejidos de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, se ha estudiado la interacción molecular del PPPy con proteínas. Por ejemplo, con los receptores de adhesión celular, conocidas como integrinas (Segura et al., 2017). Este estudio demostró que, gracias a las diferentes combinaciones de los grupos funcionales sobre los sitios activos de la proteína, fue posible explicar la interacción molecular entre PPPy-integrina. En este sentido, se ha propuesto estudiar la interacción entre el PPPy con la albúmina de suero bovino (BSA: por sus siglas en inglés). Una proteína transportadora, compuesta por 583 aminoácidos, con estructura de α-hélice y un peso de 66 kDa. La función de la BSA es transportar compuestos endógenos y exógenos a través de la sangre.

La BSA se compone de tres dominios o cavidades como se muestra en la Figura 2. Los cuales están relacionados con la unión de iones metálicos, lípidos y nucleótidos (Wu et al., 2017). A su vez estos dominios, se dividen en dos subdominios, denominados A y B. Para la cavidad uno se tiene los subdominios IA y 2B, para la cavidad dos IIA y IIB. Finalmente, para la cavidad tres, le corresponde los subdominios IIIA y IIIB.

De acuerdo con Wu et al., (2017), se ha reportado que los dominios IIA y IIIA es donde se genera una mayor unión de ligandos. Estos dominios se conocen como sitio I y sitio II respectivamente.

Cada una de las cavidades de la BSA mostradas en la Figura 2, se componen de ciertos residuos, los cuales son importantes para que se lleve a cabo la unión entre la proteína y el PPPy. Los residuos correspondientes a la cavidad 1 son Lys 20, Leu 24, Phe 36, Asp 37, Val 40, Asn 44, Lys 131, y Trp 133. La cavidad 2 está conformada por Leu 115, Pro 117, Leu 122, Lys 136, Tyr 137, Glu 140, Ile 141, Tyr 160, Ile 181, Met 184, Arg 185 y Val 188. Finalmente, la cavidad 3 la forman los residuos Ser 109, Asp 111, Leu 112, Leu 115, Lys 116, Ile 141, Arg 144, His 145, Glu 424 y Arg 458 (Wu et al., 2017).

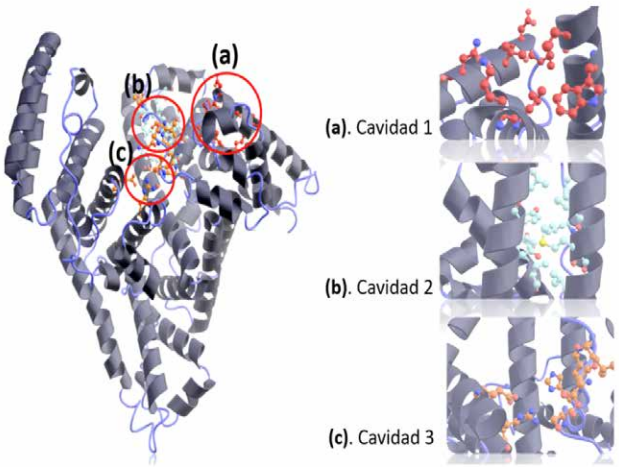


Figura 2. Estructura y cavidades de la albúmina de suero bovino (BSA).

En el grupo de investigación de la UAM-I se ha demostrado experimentalmente el efecto entre el PPPy y la BSA a través análisis superficiales del polímero y reológicos con la proteína. Los primeros, se llevaron a cabo por medio de técnicas fisicoquímicas como Espectroscopia infrarroja, Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X y ángulo de contacto. Y los estudios reológicos se realizaron con el polímero y éste en combinación con albúmina de suero de rata. Lo que demostró que se tiene un efecto significativo cuando el biopolímero se encuentra en contacto con la proteína, porque repercute en los ensayos *in vivo*, creando una proteína de múltiples capas en la superficie del material (Fabela et al., 2018).

Lo anterior, en conjunto con los estudios superficiales, demostró que es posible tratar las lesiones traumáticas de médula espinal con este tipo de materiales. Razón

por la cual, este trabajo tiene como objetivo analizar molecularmente la interacción entre la BSA y el PPPy implementando herramientas computacionales y experimentales para explicar el reconocimiento molecular de este complejo (BSA-PPPy).

El método computacional resulta posible, gracias a que existe una estructura química del PPPy propuesta por Kumar et al., (2003) como se muestra en la Figura 1. Por lo que el análisis computacional que se propone se basa en un modelo combinatorio sobre las tres cavidades de la BSA. En la que se realizan tres diferentes combinaciones de los grupos funcionales. Se presentan dos casos. En el primero, se utilizan los grupos metilo (CH_3), hidroxilo (OH) y amino (NH_2). Y en el segundo, los grupos nitrilo (C≡N), hidroxilo (OH) y amino (NH_2). Los criterios para determinar el mejor sitio de interacción entre el PPPy y la proteína son energéticos, donde se involucra la

energía libre de unión (ΔG_u), la cual, está en función de contribuciones de tipo electrostático y no electrostático.

Los estudios computacionales complementarán el estudio realizado por Fabela et al., (2018). Finalmente, este análisis será la base para comprender la interacción molecular BSA-PPPy, que será útil para contribuir al estudio sobre la regeneración del tejido en las lesiones traumáticas de médula espinal.

Metodología

Estudio computacional de la interacción BSA-PPPy

Los cálculos computacionales se basaron en estudios de acoplamiento y cálculos energéticos. Los cuales, se realizaron sobre las tres cavidades de la albúmina y la estructura química del PPPy propuesta por Kumar et al., (2003) (Figura 1).

Para ello, se consideraron dos casos, basados en tres diferentes modelos combinatorios sobre los sitios R1, R2 y R3 de la estructura del PPPy (Figura 1):

Caso 1: tres combinatorias, con los grupos funcionales CH_3, OH y NH_2.

Caso 2: tres combinatorias, con los grupos funcionales C≡N, OH y NH_2.

Este análisis computacional involucra criterios de energía, principalmente se evalúa la energía libre de unión (), la cual, está en función de contribuciones de tipo electrostático y no electrostático. La metodología se describe a continuación.

a) Estudios de acoplamiento molecular de los complejos BSA-PPPy.

Los estudios de acoplamiento molecular 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 realizaron minimizaciones de energía con 100 pasos de *steepest descent*.

b) Cálculos de energía libre de unión BSA-PPPy contribución electrostática y no electrostática.

b.1) Cálculos del tipo electrostático

La energía libre de unión (ΔG_u) para BSA-PPPy se 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:

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,elec} + \Delta G_{u,noelec} \quad (1)$$

Dondela está en función de la energía de solvatación (ΔG_{sol}) y la energía coulómbica (ΔG_{coul}). Esta dependencia se muestra a través de la ecuación:

$$\Delta G_{u,elec} = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} \quad (2)$$

Dondela ΔG_{sol} se define como la energía necesaria para eliminar el solvente del sitio activo para que el PPPy se una con la albúmina. Por otro lado, el ΔG_{coul} se refiere a la energía de interacción entre las cargas de la proteína y el PPPy.

Los archivos de los diferentes complejos se corrieron en el programa *Adaptive Poisson-Boltzmann* (Dolinsky et al., 2004), el cual resuelve la ecuación de Poisson-Boltztmann.

b.2) Cálculos del tipo no electrostático o no polar

La contribución al ΔG_u por parte de las interacciones hidrofóbicas ($\Delta G_{u,noelec}$) se evaluó como la energía liberada al ocultar el área de la interfase al solvente cuando se forma el complejo: dicha energía es proporcional al cambio en el área accesible al solvente y un parámetro semejante a la tensión superficial (γ) cuyo valor es de 0.021 kJ/mol^{-1}Å^{-2}, por lo que se obtiene $\Delta G_{u,noelec}$ = (γ) $ASA_{interfase}$ (Friedman y Honig, 1995). Se empleó el programa *Visual Molecular Dynamics (VMD)* (Humphrey et al., 1996) para calcular el área de la interfase que queda oculta del solvente en el complejo, a partir de los archivos PDB del complejo y de las moléculas aisladas:

$$\Delta G_{u,noelec} = \gamma \left(ASA_{BSA-PPPy} - ASA_{BSA} - ASA_{PPPy} \right) \quad (3)$$

Una vez teniendo las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas se relacionaron a través de la ecuación (1), para determinar el .

Resultados y discusión

Análisis computacional de la interacción BSA-PPPy

Es importante mencionar que en la síntesis del PPPy se ha demostrado que algunos de los grupos funcionales presentes son NH_2, C≡N, CH_3 y OH (Fabela et al., 2018). En un estudio reciente del grupo de investigación (Segura et al., 2017) se realizaron estudios de acoplamiento molecular de una integrina con PPPy donde el modelo combinatorio 2 grupos C≡N y 1 grupo NH_2 se demostró una interacción electrostática muy fuerte con la integrina. Es por ello que en los modelos propuestos en este trabajo se consideraron principalmente los grupos NH_2, C≡N y OH en el modelo de PPPy para estudiar el reconocimiento molecular ahora con la albúmina. También fue importante considerar el papel del CH_3 debido a que se encuentra presente en la síntesis del PPPy.

Con base en la estructura propuesta por Kumar et al., 2003 se muestran tres sitios. De acuerdo a la metodología descrita en el apartado anterior se propuso considerar en dos sitios el grupo NH_2 y OH con la finalidad de que la estructura de PPPy se encontrara cargada electrostáticamente y favorecer la interacción con la proteína. En el tercer sitio se consideró el grupo C≡N ó CH_3 para observar el papel en el sitio de unión. Es por ello que se realizaron las diferentes combinaciones (Tabla 1 y Tabla 2).

Con base en los resultados de la Tabla 1, se determinó que la combinación 2 resultó más favorable en las tres cavidades, de acuerdo con el criterio energético (ΔG_u). Como se puede observar, las interacciones hidrofóbicas (ΔG_{noelec}) fueron las que mejor contribuyeron al reconocimiento de la BSA y el PPPy, en comparación con las interacciones electrostáticas. Al menos, para este sistema combinatorio. Por otro lado, resultó importante analizar, el efecto de la sustitución del grupo CH_3 por C≡N. Razón por la cual, en la siguiente Tabla se muestra el análisis energético para este segundo modelo combinatorio.

Tabla 1. Contribución energética para el Caso 1: grupos funcionales CH_3, OH y NH_2.

CASO 1				
Cavidad	**ΔG_{sol} (kJ/mol)**	**ΔG_{coul} (kJ/mol)**	**ΔG_{noelec} (kJ/mol)**	**ΔG_u (kJ/mol)**
Combinación 1 (R1=CH_3, R2=NH_2, R3=OH)				
1	70	-11	-1141	-1082
2	35	4	-1147	-1108
3	65	-19	-1135	-1089
Combinación 2 (R1=OH, R2=CH_3, R3= NH_2)				
1	53	-31	-1143	-1121
2	27	-43	-1144	-1160
3	69	-18	-1134	-1083
Combinación 3 (R1= NH_2, R2=OH, R3=CH_3)				
1	64	-18	-1145	-1099
2	35	-40	-1138	-1143
3	58	-8	-1137	-1087

Tabla 2. Contribución energética para el Caso 2: grupos funcionales C≡N, OH y NH_2.

CASO 2				
Cavidad	**ΔG_{sol} (kJ/mol)**	**ΔG_{coul} (kJ/mol)**	**ΔG_{noelec} (kJ/mol)**	**ΔG_u (kJ/mol)**
Combinación 1 (R1=C≡N, R2=NH_2, R3=OH)				
1	67	-48	-1142	-1123
2	72	-20	-1138	-1086
3	90	-29	-1135	-1074
Combinación 2 (R1=OH, R2=C≡N, R3=NH_2)				
1	80	-8	-1205	-1133
2	112	-12	-1201	-1101
3	93	-18	-1136	-1061
Combinación 3 (R1=NH_2, R2=OH, R3=C≡N)				
1	78	-26	-1142	-1090
2	90	-38	-1137	-1085
3	100	-27	-1136	-1063

$\Delta G_u = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} + \Delta G_{noelec}$

Los resultados correspondientes a este segundo caso mostraron que la mejor interacción se obtuvo en la cavidad 1 y con la combinación 2. Al igual que el caso anterior, se estableció que la interacción BSA-PPPy está gobernada por las interacciones de tipo hidrofóbico.

En la Figura 3, se muestra la interacción BSA-PPPy para los complejos más favorables correspondientes al Caso 1 (Figura 3a) y Caso 2 (Figura 3b) de los modelos combinatorios analizados anteriormente.

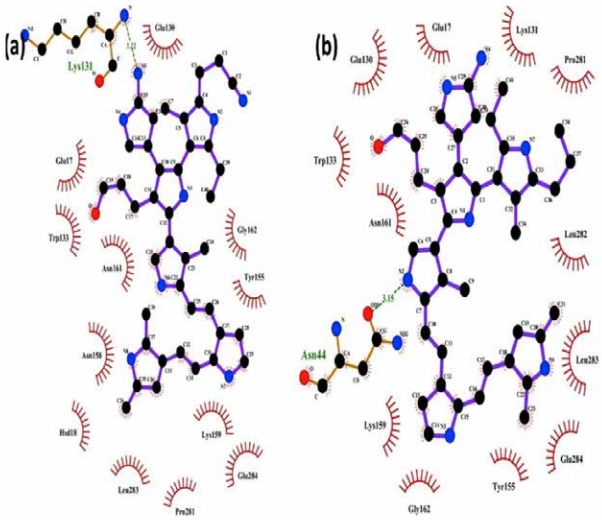


Figura 3. Interacción del complejo BSA-PPPy, con los residuos del sitio activo. **(a).** Complejo más favorable para el caso 1: cavidad 1-combinación 2 (R1=OH, R2=CH_3, R3= NH_2). **(b).** Complejo más favorable para el caso 2: cavidad 1-combinación 2 (R1=OH, R2=C≡N, R3=NH_2).

En la Figura 3 (a) y (b) se observa que, efectivamente en el reconocimiento molecular están involucradas además de las interacciones hidrofóbicas y una interacción por puentes de hidrógeno. En la Fig 3a interactúa principalmente un átomo de Nitrógeno de la Lys 131 con un átomo de Nitrógeno del PPPy a través de un puente de hidrógeno, además del Trp 133, estos aminoácidos forman parte de la cavidad 1 de la BSA. La Figura 3b se observa que un átomo de Oxígeno del Asn 44 interactúa con un átomo de Nitrógeno del PPPy a través de un puente de hidrógeno, lo que hace que la unión sea más fuerte y en el sitio de unión se encuentra nuevamente el Trp 133. La presencia del residuo de Trp 133 favorece las interacciones hidrofóbicas y concuerda con lo reportado por Zhang et al., (2013).

Por otro lado, este estudio computacional concuerda con lo establecido por Wu, et al., (2017), quienes determinaron que las interacciones moleculares se favorecen principalmente en un ambiente de tipo hidrofóbico, seguido de puentes de hidrógeno y en menor contribución se encuentra el tipo electrostático.

En la Figura 4, se muestran los potenciales electrostáticos de los complejos más favorables para el Caso 1 y Caso 2. Con el objetivo de analizar las cargas de la proteína cuando se formó el complejo BSA-PPPy.

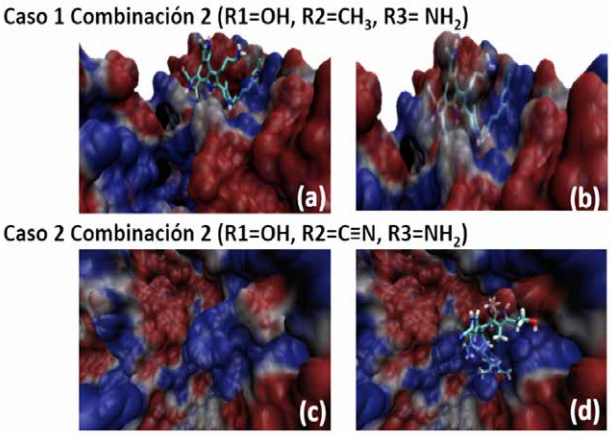


Figura 4. Potenciales electrostáticos. Modelo combinatorio Caso 1: R1=OH, R2=CH_3, R3=NH_2. **(a).** Proteína (BSA), **(b).** Complejo BSA-PPPy obtenido por estudios de acoplamiento molecular. Modelo combinatorio Caso 2: R1=OH, R2= C≡N, R3=NH_2. **(c).** Proteína (BSA), **(d).** Complejo BSA-PPPy obtenido por estudios de acoplamiento molecular. (Color azul indica cargas positivas, el color rojo cargas negativas y el color blanco cargas neutras).

En la Figura 4 se muestran los potenciales electrostáticos para los complejos más favorables de ambos modelos combinatorios. Para el Caso 1, se observa que en la proteína (Figura 4a) predominan las cargas positivas (color azul), y al formarse el complejo BSA-PPPy (Figura 4b), se crea un ambiente neutro (color blanco). Lo mismo sucede en el Caso 2, donde se observa que cerca del sitio de unión (Figura 4c) predominan las cargas positivas, y una vez formado el complejo las cargas son neutras (Figura 4d).

Lo que hace que en el sitio de unión se favorezcan las cargas neutras, se debe a las interacciones del tipo hidrofóbico. Y como se puede observar en la Figura 4, las interacciones electrostáticas se encuentran en menor proporción. Lo cual, concuerda con lo reportado en las Tablas 1 y 2.

Conclusiones

En este trabajo se comprobó mediante un enfoque experimental y computacional la interacción molecular entre la proteína BSA y el PPPy. Del análisis computacional se determinó que el modelo combinatorio correspondiente a los grupos funcionales hidroxilo (OH), metilo (CH_3) y amino (NH_2) fue el que mejor favoreció la interacción, principalmente en la cavidad 1 de la BSA. Principalmente, predominó la del tipo hidrofóbico, seguida de la interacción por puentes de hidrógeno y en menor contribución se encontró la de tipo electrostático. El ambiente hidrofóbico se originó debido a los residuos localizados cerca del sitio de unión, especialmente del Trp, un aminoácido de naturaleza hidrofóbica.

Es importante señalar que actualmente se están realizando estudios de adsorción de la albúmina sobre las nanopartículas de PPPy, mediante la técnica de microbalance de cristal de cuarzo (QCM por sus siglas en inglés). Para confirmar la adsorción directa entre la BSA y el PPPy y de esta manera complementar los estudios realizados en el grupo de investigación del Dr. Olayo González (Fabela et al., 2018), así como los estudios de acoplamiento molecular presentados en este trabajo.

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).

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. (2009). CHARMM: the biomolecular simulation program. *Journal of Computational Chemistry* 30: 1545-1614.

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 Research*. 32: 665-667.

Fabela S., Salgado H., Medina L., Álvarez L., Sánchez S., Mondragón R., Morales A., Díaz A., Olayo M., Cruz G., Morales J., Ríos C., Olayo R. (2018). Effect of the combined teaatment of albumin with plasma synthesised pyrrole polymers on motor recovery after traumatic spinal cord injury in rats. *Clinical Applications of Biomaterials*. 29: 13.

Friedman R. A., Honig B. A. (1995). Free Energy Analysis of Nucleic Acid Base Stacking in Aqueous Solution. *Biophysical Journal*. 69:1528-1535.

Humphrey W., Dalke A., Schulten K. (1996) VMD: Visual molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* 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. *Journal of Applied Physics.* 93: 2705-2711.

Segura B., Vicente J., Olayo G., Godínez J., Soto A.M., Serratos I. (2017). Modelado molecular de la interacción entre la integrina αvβ3 y el pirrol polimerizado por plasma. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. ISSN 2448-6663, 3: 652-657.

Trott O., Olson A. J. (2010). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with anew scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*. 31: 455-461.

Wu Y., Cheng H., Chen Y., Chen L., Fang Z., Liang L. (2017). Formation of a Multiligand Complex of Bovine Serum Albumin with Retinol, Resveratrol, and (-)-Epigallocatechin-3-gallate for the Protection of Bioactive Components. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 65: 3019-3030.

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. *Journal of Applied Polymer.* 69: 1743-1751.

Zhang X., Li L., Xu Z., Liang Z., Su J., Huang J., Li B. (2013). Investigation of the Interaction of Naringin Palmitate with Bovine Serum Albumin: Spectroscopic Analysis and Molecular Docking. *Journal PLOS One*. 8: 1-17.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Recuperación y caracterización de colágeno a partir de escamas de pescado de la especie *Mugil cephalus* (lisa)

García Nava Esbeidi[1], Vélez Tirado Marisela[2], González Veléz Virginia[1], Aguilar Pliego Julia[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas, Av San Pablo N° 180, Colonia Reynosa, Azcapotzalco, Ciudad de México. CP 02200. México.

[2]Departamento de Biofuncionalización, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Cantoblanco, 28049, Madrid, España.

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

Recibido:
3/junio/2018

Aceptado:
16/agosto/2018

Palabras clave:
Colágeno, escamas de pescado, biomaterial

Keywords:
Collagen, fish scales, biomaterial

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la extracción de colágeno situado en las escamas de pescado de la especie *Mugil cephalus* (lisa), el cual se caracterizó por técnicas fisicoquímicas tales como: microscopía de fuerza atómica (AFM), Espectroscopía infrarroja por transfromada de Fourier (FT-IR), electroforesis por geles de poliacrilamida (SDS-PAGE), y la cuantificación proteica se determinó por el método de Bradford. Se encontró que la proteína de la especie *marina*, no se degradó durante el tiempo de extracción y purificación presentando un rendimiento del 12.89 %, para su posible aplicación en los campos de la industria alimentaria, cosmética, farmaceútica o en la rama de los biomateriales.

ABSTRACT

In the present work, collagen extraction was carried out on fish scales of the species *Mugil cephalus* (lisa), which was characterized by physicochemical techniques such as: atomic force microscopy (AFM), infrared spectroscopy by Fourier transformation (FT-IR), electrophoresis by polyacrylamide gels (SDS-PAGE), and protein quantification was determined by the Bradford method. It was found that the protein of the marine species was not degraded during the extraction and purification time, presenting a yield of 12.89%, for its possible application in the fields of the food, cosmetic, pharmaceutical or biomaterial industries.

Introducción

El colágeno es una proteína constituyente de los tejidos conjuntivos, como la piel, los tendones y el hueso. También es la proteína más abundante del organismo, y químicamente está compuesto por tres cadenas polipeptídicas agrupadas en una estructura helicoidal (Figura 1) (Gómez, 2011; Karim et al., 2009). La repetición de tripletes de forma Gly-XY, preside la estructura de cada una de las cadenas. Por un lado, en la posición X se encuentra en la mayoría de los casos la prolina, sin embargo en la posición Y se encuentra hidroxiprolina e hidroxilisina. La recuperación convencional del colágeno es a través de mamíferos, como la vaca, res y novillos; y de algunas aves como el pollo.

La gran mayoría de los colágenos comerciales son de procedencia mamífera (cerdo y bovino). Sin embargo, nuevas investigaciones muestran que los peces contienen entre un 25-30% de colágeno. En la actualidad, el aprovechamiento de dicho compuesto tiene diversas aplicaciones debido a sus propiedades fisicoquímicas para la generación de fármacos, alimentos y para el desarrollo de tejidos óseos y piel en el rama de la biomedicina (Liu et al., 2001).

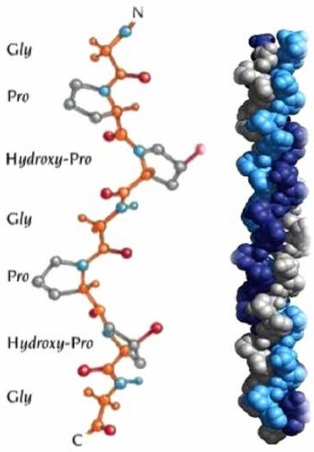


Figura 1. Estructura lineal del colágeno tipo-I.

Por lo tanto el objetivo de este estudio fue la recuperación proteica del colágeno, hallado en las escamas de pescado de la especie *Mugil cephalus* (lisa) y su caracterización fisicoquímica, para su uso en el campo de los biomateriales.

Metodología

Las muestras de escamas de pescado se recolectaron de un mercado de Azcapotzalco, en la CDMX, México. Para la extracción de la proteína los disolventes usados fueron: hidróxido de sodio (NaOH), ácido etilendiaminotetracético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$), ácido acético (CH_3COOH), pepsina de mucosa gástrica porcina, NaCl, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), Running buffer que contiene SDS, Glicina y Tris Base, colorante azul Coomassie R-250, el Kit de electroforesis (SDS Gel Preparation Kit), azul Coomassie R-250; todos obtenidos de Sigma Aldrich. Adicionalmente se ocupó el reactivo de Bradford (protein assay dye reagent concentrate), las proteínas de referencia; CRISTERION-HCl y BSA (Bovine Serum Albumin) para llevar a cabo la electroforesis y cuantificación proteica respectivamente, ambos de Bio-Rad; así como colágeno tipo I extraído de cola de rata a 4 mg/mL (Bioimag, 2015TEA0).

Obtención y pretratamiento de insumos

Para llevar a cabo la recuperación de la proteína en cuestión, se tomaron muestras 30 g de escamas de pescado de la especie *Mugil cephalus* (lisa), provenientes de un establecimiento dedicado a la distribución de pescado en el mercado de Azcapotzalco. Las muestras se lavaron con agua desionizada (4°C) para separar posibles residuos del pescado, se pesaron y etiquetaron en bolsas herméticas manteniéndose a la misma temperatura.

Condiciones para la extracción de colágeno

Para eliminar las proteínas no colágenas, se tomaron 0.03 Kg de escamas, que fueron empapadas en NaOH 0.1 M a una relación de 1:10 (p/v). La mezcla se agitó durante 36 h, con cambios de solución cada 12 h. Subsecuentemente, las muestras se descalcificaron con EDTA 0.5 M (pH de 7.5) a una relación de solución de muestra/EDTA de 1:10 (p/v) por 72 h, con un cambio de solución de EDTA cada 24 h. A continuación se lavó con agua destilada a 4°C, y los residuos se extrajeron con ácido acético 0.5 M que contenía 0.1% de pepsina (v/p) en una relación de muestra/solución de 1:10 (p/v) por 72 h (Dasong et al., 2014a,c).

Purificación del colágeno

Se tomaron muestras del colágeno extraído y se resuspendieron en ácido acético 0.5 M con 1% en peso de pepsina por 24 h, con agitación continua. El sobrenadante se recogió por centrifugación a 4 °C por 40 min, en una centrífuga (Beckman Coulter, USA, Modelo Avanti J-E centrifuge y rotor: JA-14). Posteriormente se realizó el proceso de salación *(Salting-Out)* con NaCl hasta llegar a una concentración de 2 M para cada resuspensión con ácido acético (Dasong et al., 2014b).

Dialisis y Liofilización

El gel obtenido se resuspendió en ácido acético 0.5 M y se dializó con una membrana MWCO: 3500 kDa (Molecular porous membrane tubing, Spectrum Labs, Europe) en agua destilada por 48 h a 4°C (Ya´nan et al., 2016). Finalmente se liofilizó el producto a una temperatrura de congelamiento de -40°C con nitrógeno líquido a una presión de 50 mT (VirTis Benchtop 2K, USA).

Cuantificación proteica por método de Bradford

Este método tiene como objetivo la cuantificación de proteínas por el acomplejamiento de proteína-colorante. Así mismo, tiene un rango de linealidad con el BSA estándar entre 1.25-10 mg/mL. El método se realizó con ligeras modificacionesas, usando dos soluciones diferentes de a) agua destilada y BSA; b) solución de ácido acético 2 M y colágeno de cola de rata (4 mg/mL). Posteriormente se hicieron diluciones consecutivas para el ensayo en micro-placas usando el reactivo de Bradford (Bio- Rad, protein assay dye reagent concentrate), dejándolas incuabar por 15 minutos. Finalmente, se analizaron en un espectrofotómetro a 595 nm.

Electroforesis por geles de poliacrilamida (SDS-PAGE)

Se utilizó el Kit de electroforesis (Sigma Aldrich, SDS Gel Preparation Kit) y azul Coomassie R-250 (Sigma Aldrich, gel staining reagent).

El gel de separación se preparó al 5% a un pH de 8.3 de buffer, consecutivamente se añadió una capa de agua destilada entre 1-2 mm para asegurar el rompimiento de las burbujas. A continuación se esperó a que polimerizara en un lapso de 15 a 25 min. Finalmente, se vertió el gel de acoplamiento al 4%, usando un buffer con pH de 6.8.

Las muestras se llevaron a peso constante de 15 mg, que se mezclaron con azul de bromofenol en una relación 1:1 v/v; se incubaron a 100°C por 10 min y se cargaron en los pocillos. Se corrió el gel con un amortiguador de cámara (Running buffer que contiene SDS, Glicina y Tris Base) a 200 V. Subsecuentemente, se sumergió el gel en una solución de ácido acético y metanol *(fijador)* durante 15 min y se colorearon con azul Coomassie R-250 por 1 h. Finalmente se corrieron las muestras y se compararón con las estándar: a) colágeno de cola de rata y b) colágeno de talón de aquiles de bovino (Sigma).

Resultados y discusión

Cuantificación proteica

Como se puede observar en la figura 2 las curvas patrón para el BSA en los tipos de diluyentes (ácido acético 2 M y agua) tienen una R^2 en el intervalo de 0.998 a 0.969, indicando que el método es apropiado para la cuantificación de proteínas halladas en los sobrenadantes S_1-S_3 y en los precipitados finales.

Para la determinación de proteína en el precipitado final respecto a la curva patrón con la proteína estándar (BSA) se encontró que durante la purificación del colágeno se descartó la presencia de actividad proteica en los sobrenadantes indicando que se rea

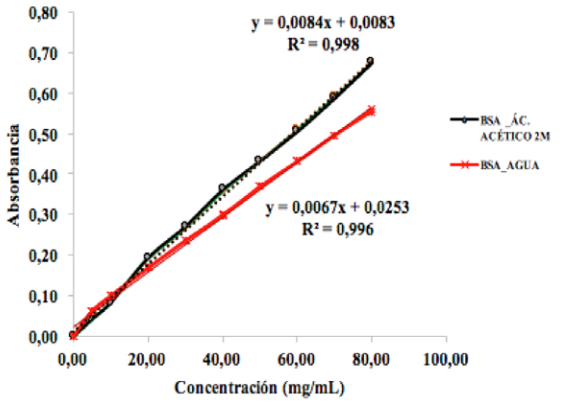


Figura 2. Curva patrón proteica respecto a BSA en dos diluyentes: agua y ácido acético 2 M.

Los resultados revelaron que la concentración proteica fue de 16.3 mg/mL en base al diluyente ácido y de 17 mg/mL respecto al agua (tabla 1). Se encontró que la proteína de la especie *Mugil cephalus* no se degradó durante el tiempo de extracción y purificación presentando un rendimiento de extracción de 12.89%.

Tabla 1. Cuantificación proteica por método de Bradford.

CONCENTRACIONES		
Diluyente: Ácido acético		
SOBRENADANTE (mg/mL)		**PROTEÍNA PRECIPITADA (mg/mL)**
S_2	S_3	
16.916	16.677	16.279 ± 0.001
Diluyente: Agua		
17.679	17.238	16.958 ± 0.020

Como se puede apreciar la cantidad proteica fue altamente concentrada, confirmando la presencia de

colágeno de tipo 1 bajo otras caracterizaciones, entre ellas el estudio de AFM y electroforesis.

Espectroscopía infrarroja por transfromada de Fourier (FT-IR)

En la figura 3 se obtuvo la banda infrarroja del colágeno puro correspondiente al tendón de aquiles de bovino (Sigma Aldrich). De acuerdo a lo reportado en Ficai et al., (2013), las bandas características de la proteína de colágeno correspondieron a las obtenidas en el infrarrojo en los siguientes rangos: Amida I en la región de 1600-1700 cm^{-1}; Amida II a 1500-1550 cm^{-1}; Amida III a 1200-1300 cm^{-1}; Amida-A a 3300 cm^{-1}; y la Amida-B a 3070 cm^{-1}.

Comparándolo con el del colágeno de referencia (Sigma), se observó que en la longitud de onda 1619 y 1740 cm^{-1} se tiene a la Amina I; en la zona de 1534 cm^{-1} la Amina II; en 1234 cm^{-1} la Amida III; y en 3291 cm^{-1} se tiene la presencia de la Amida-A. Al comparar los resultados del espectro de la especie marina (*Mugil cephalus,* lisa) revelaron que son ligeramente inferiores a los del colágeno de bovino, posiblemente por las diferentes fuentes de colágeno, entre mamíferos y animales acuáticos.

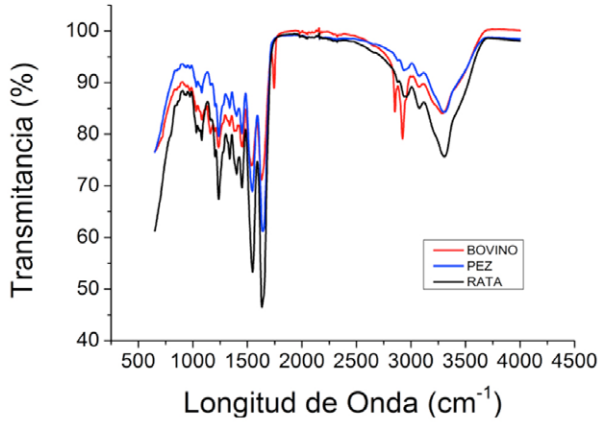


Figura 3. Comparación del espectro del colágeno de tipo 1 extraída de escamas de pescado (lisa),cola de rata y mamífero (estándar; talón de aquiles de bovino - Sigma-Aldrich).

Electroforesis por geles de poliacrilamida

Los geles de poliacrilamida revelaron que los sobrenadantes no contienen colágeno tipo 1 (figura 4), en referencia a la proteína estándar (CRISTERION-HCl).

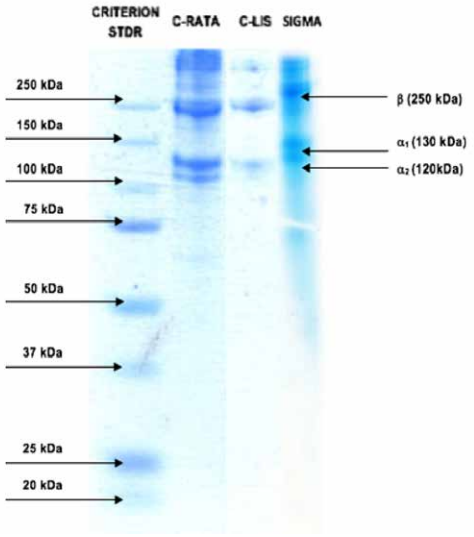


Figura 4. Electroforesis en geles de poliacrilamida (SDS-PAGE).

Para la especie de lisa se obtuvieron las bandas esperadas de la proteína en cuestión; es decir, que en la región de 250 kDa se observó la presencia del enlace β, entre 130-136 kDa de los a_1 y a_2 como sugiere (120 kDa) (Dasong et al., 2014a,b) que conforman a la triple hélice de colágeno tipo 1.

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Los resultados de microscopía de fuerza atómica indicaron que se formaron fibrillas de colágeno en la muestra extraída de escamas de la especie *Mugil cephalus* (lisa), con una longitud de 360 nm. Con base a lo anterior se asegura que el colágeno de las escamas de pescado son una excelente fuente de recuperación de dicha proteína. Así mismo se trata de una proteína que no solamente puede tener fines médicos, por lo que su versatilidad da una gran gama de aplicaciones, como en la cosmetología, industria alimentaria y farmacéutica, entre otras.

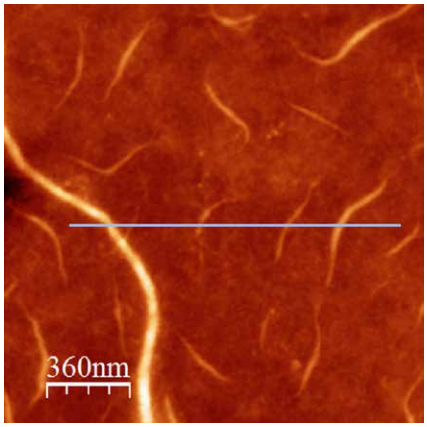


Figura 5. Formación de fibrillas sobre mica de colágeno tipo-I de escamas de pescado lisa (*Mugil cephalus*).

Conclusiones

El estudio de electroforesis (SDS-PAGE) reveló que la proteína de la especie marina *Mugil cephalus*, cumple con las bandas del colágeno tipo 1, es decir, que en la región de 250 kDa se observó la presencia de los enlaces a_1 y a_2 que constituyen la triple hélice de la proteína. Por otro lado, el análisis por infrarrojo mostró la presencia de amina I, III y A.

Cabe mencionar que la proteína de la especie *Mugil cephalus* no se degradó durante el tiempo de extracción y purificación presentando un rendimiento de extracción de 12.89%. Finalmente se concluye que la proteína extraída muestra gran versatilidad para su aprovechamiento en la industria cosmetológica, alimentaria, farmaceútica y/o en el campo de los biomateriales.

Las recomendaciones que se sugieren en ésta línea de investigación, se enfocan a la optimización del proceso de extracción y purificación proteica, así como la posible influencia de la temperatura, pH y tiempo de ruptura celular de la escama de pescado (lísis).

Agradecimientos

A la Dra. Marisela Vélez Tirado y al equipo de trabajo encontrado en el laboratorio de Biofuncionalización de Superficies del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Madrid, España de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

Agradecemos a la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A) y la ayuda económica otorgada por parte CONACyT.

Referencias

Dasong L., Peng Z., Tiancheng L., Joe M. R. (2014a). Comparison of acid-soluble collagens from the skins and scales of four carp species. *Food Hidrocolloids*, 41, 291-293.

Dasong L., Xuan Z., Tiancheng L., Hongxu Y., Hongchao Z., Joe M. R., Peng Z. (2014b). Extraction and characterization of acid and pepsin soluble collagens from the scales, skins and swim bladders of grass carp (Ctenopharyngodon idella). *Food Bioscien*. 68, 68-71.

Dasong L., Guanmian W., Tiancheng L., Jinhua H., Naiyan L., Joe M. R., Peng Z. (2014c). Effects of alkaline pretreatments and acid extraction conditions on the acid-soluble collagen from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) skin. *Food Chemistry*, 172, 836-843.

Ficai A., Albu M.G., Birsan M., Sonmez M., Ficai D., Trandafir V., Andronescu E. (2013). Collagen hydrolysate based collagen/hydroxyapatite composite materials. *Journal of Molecular Structure*, 1037, 154–159.

Gómez G., M. C., Giménez B., López C.M.E., Montero P. (2011). Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review*, Food Hydrocolloids*, 25,1813-1827.

Karim, A. A.; Bhat, R. Fish. (2009). Gelatin: Properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*. 23, 563-576.

Liu, D. C., Y. K. Lin, M. T. Chen. (2001). Optimum condition of extracting collagen from chicken feet and its characteristics*. Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 14, 1638-1644.

Ya'nan Y., Caiyan L., Wei S., Wei W., Gouying Q. (2016). Purification, optimization and physicochemical properties of collagen from soft-shelled turtle calipash. *International Journal of Biological Macromolecules*. 16, 2-4.

Biotecnología

Respuesta germinativa de las semillas de *Escontria chiotilla* (F.A.C. Weber ex K. Schum) Rose, almacenadas durante cuatro años

Trujillo- Hernández Antonia[1*], Mandujano Piña Manuel[1], López Herrera Agustín[2*], Bello Pérez Ericka[1]

[1] Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM. Fisiología vegetal. Av. De Los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México. C.P. 54090. México.
[2] Universidad Autónoma Chapingo, Departamento de Fitotecnia. Km 38.5 carretera México Texcoco, Texcoco, Estado de México. C.P. México.

* Autor para correspondencia: antruher@unam.mx

Recibido:
7/abril/2018

Aceptado:
25/junio/2018

Palabras clave:
Escontria chiotilla, temperatura, conservación

Keywords:
Escontria chiotilla, temperature, conservation

RESUMEN

En la conservación de las semillas es importante considerar sus características y la condición de almacenamiento. *Escontria chiotilla* es una especie endémica de México susceptible de ser conservada. En este trabajo se determinó si la temperatura, peso y reducción en contenido de humedad, afectaron la capacidad germinativa de las semillas almacenadas de *E. chiotilla*. Se utilizaron semillas preservadas, durante 4 años, a dos condiciones de temperatura: de -20 °C y de 23 ± 2 °C, con peso de 0.46, 0.49 y 0.58 mg y con un contenido de humedad de 6% y 8%. Se sembraron 100 semillas con 5 repeticiones en agar agar al 1%, con un fotoperiodo de 12 h, una temperatura de 32 ± 2°C/ y 20 ± 2° día/ noche. Los resultados mostraron diferencia de germinación, atribuida al peso y contenido de humedad. Las semillas de 0.58 mg almacenadas a temperatura ambiente y con 6% de humedad obtuvieron el máximo porcentaje de germinación (95%).

ABSTRACT

In the conservation of seeds it is important to consider their characteristics and the storage condition. *Escontria chiotilla* is an endemic species of Mexico that can be conserved. In this work it was determined if the temperature, weight and reduction in moisture content, affected the germinative capacity of the stored seeds of *Escontria chiotilla*. Seed stored were used, during 4 years, in temperature of -20 ° C and 23 + 2 ° C with weight of 0.46, 0.49 and 0.58 mg and moisture content of 6% and 8%. 100 seeds were sown with 5 replications in 1% agar, photoperiod of 12 H, temperature of 32 ± 2 ° C / and 20 ± 2 ° day / night. The seeds showed difference between germination; attributed to the weight and moisture content, the maximum germination (95%) was presented by the seeds of 0.58 mg stored at room temperature and moisture content of 6%.

Introducción

En las zonas áridas de México se encuentran especies vegetales endémicas de potencial económico considerable, en esta categoría se encuentran las cactáceas una de ellas es *Escontria chiotilla* conocida como "jiotilla" especie columnar, productora de abundantes frutos y semillas, importante en la mixteca oaxaqueña y en el Valle de Tehuacán, donde el fruto es consumido como fruta de temporada, en alimentos y bebidas poco procesadas como paletas, helados, mermeladas, dulces, agua y licor (Bravo-Hollis y Sánchez-Mejorada, 1991).

Esta especie crece en zonas semiáridas, en lugares planos o de poca pendiente, pedregosos, erosionados o deforestados (Martínez *et al*., 2006), se encuentra en diversas regiones de Oaxaca, Guerrero, Michoacán y en el estado de Puebla en el Valle de Tehuacán, principalmente en los poblados de Calipam y Coxcatlán. Forma agrupaciones llamadas quiotillales en asociación con otras cactáceas de gran tamaño y especies arbóreas propias del matorral micrófilo (Bravo-Hollis y Sánchez-Mejorada, 1991; Casas et al., 2001). La importancia ecológica y potencial económico de esta especie aunado a la problemática que presenta para su reproducción vegetativa, requiere de investigación precisa que aporte alternativas de conservación.

La pérdida de la biodiversidad vegetal y los recursos genéticos, como consecuencia del deterioro de los ecosistemas naturales, plantea la necesidad de implementar medidas que contribuyan a la preservación de estos recursos, sin embargo la duración de esta condición depende de los objetivos de la conservación y de la longevidad de las semillas, ésta última varía entre y dentro de las especies; debido a las diferencias en su genotipo y procedencia (Hong y Ellis, 1996). Así mismo la longevidad de las semillas depende de su calidad inicial, vigor, contenido de humedad, tolerancia a la desecación y la temperatura en la que será conservada.

Por otra parte, una de las características importantes de las semillas que las hace aptas para ser conservadas es su capacidad de adaptación para llevar a cabo su dispersión en el tiempo lo que las capacita, en la mayoría de los casos, para permanecer viables, de forma natural, durante largos períodos de tiempo. Otra característica es su tamaño y peso, lo cual conlleva la posibilidad de poseer una constitución genética diferente, que permita asegurar la conservación de una gran diversidad genética en un espacio reducido (Chin, 1994; Iriondo y Pérez, 1999).

En este contexto una de las estrategias de mayor impacto, por su creciente auge en los últimos 20 años, es la conservación *ex situ* del germoplasma, la cual se basa esencialmente en la conservación de las semillas en los bancos de germoplasma (Iriondo, 2001), los cuales representan una importante herramienta para la protección de las especies; contra la destrucción de su hábitat, enfermedades y depredadores. Esta forma de conservación se utiliza principalmente para especies que producen semillas ortodoxas, ya que éstas resisten la desecación hasta un contenido de humedad de 3-7% de su peso fresco y temperatura de almacenamiento de -18°C o menor (FAO/IPGRI, 1994; Rao et al., 2007).

En México los bancos de germoplasma están dedicados a la preservación de especies nativas, de importancia agrícola y forestal (CONABIO, 2000) en la Universidad Autónoma de Chapingo se encuentra el Banco Nacional de Germoplasma Vegetal (BANGEV) cuya función es favorecer la preservación a largo plazo así como la accesibilidad del germoplasma y aprovechamiento sustentable de los recursos vegetales de importancia alimenticia y medicinal: mantiene un gran número de semillas de diferentes especies vegetales durante períodos prolongados con mínimo riesgo de daños. Sin embargo, las diferencias que pueden presentar las semillas hacen necesario que la investigación sea continua y específica para cada especie de tal forma que esto contribuya a aportar alternativas del uso y conservación de estos recursos (Toledo, 1994).

De acuerdo a lo anterior es necesaria la realización de trabajos encaminados a conocer si las semillas de *E. chiotilla* son susceptibles de ser conservadas en almacenamiento, de tal forma que esto contribuya a evitar en un futuro la perdida de este recurso, por lo que el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la temperatura, peso y reducción en contenido de humedad en la capacidad germinativa de las semillas de *Escontria chiotilla* a cuatro años de almacenamiento.

Metodología

Material biológico

Accesiones de semillas de *E. chiotilla* originarias de la localidad de Venta Salada, municipio de Coxcatlán, Puebla, almacenadas durante 4 años en el BANGEV y en el laboratorio de semillas del departamento de Fitotecnia en la Universidad Autónoma Chapingo (UACh), obtenidas en 2013. Las semillas se encontraban en sobres de aluminio cerrados herméticamente, presentaban un peso promedio de 0.46, 0.49 y 0.58 mg y contenido de humedad del 6 % y 8 %.

Condiciones de almacenamiento

Las semillas se encontraban en 2 condiciones: temperatura de -20 ° C en el Banco de Germoplasma (BANGEV) y temperatura ambiente de 23 ± 2 °C en el laboratorio de semillas del departamento de Fitotecnia de la UACh.

Pre-acondicionamiento de las semillas para su siembra

Las accesiones de semillas se trasladaron al laboratorio de fisiología vegetal en la FES- Iztacala, donde las semillas procedentes del BANGEV, fueron aclimatadas colocándolas durante 48 h en cada una de las siguientes condiciones: a - 10 °C (congelador) y en refrigeración a 4 °C. Posteriormente se dejaron 24 h en temperatura ambiente. Las semillas provenientes del laboratorio de semillas de Fitotecnia, permanecieron en los sobres cerrados hasta su siembra.

Germinación

Se utilizó un diseño completamente al azar, donde los factores y sus niveles correspondieron al peso (0.46, 0.49 y 0.58 mg), temperatura de -20 ° C (BANGEV) y temperatura ambiente de 23 ± 2 °C y contenido de humedad de la semilla: 6 y 8%.

Se colocaron 5 repeticiones con 100 semillas en cajas Petri con agar agar al 1 % en una cámara de crecimiento con fotoperiodo de 12 h luz/oscuridad con intensidad luminosa promedio de 44.22 µmol m^{-2} s^{-1}, temperatura día/noche de 32 ± 2°C y 20 ± 2°C. Se registró la germinación acumulada diariamente durante 30 días. El criterio para considerar germinada una semilla consistió en verificar crecimiento, tanto de la radícula como de la plántula, de aproximadamente 3 mm.

La pérdida de capacidad germinativa, fue calculada a partir de los datos proporcionados del promedio de la germinación inicial (95%) obtenida, antes de ser almacenadas, menos la germinación alcanzada después de 4 años de almacenamiento.

Análisis estadístico

Los porcentajes de la germinación se transformaron al arcoseno, para la valoración de los resultados se utilizó el programa SAS 9.1 (Statistical Analysis System). Con el que se realizó el análisis de varianza y la comparación de medias de Tukey con $\alpha<0.05$.

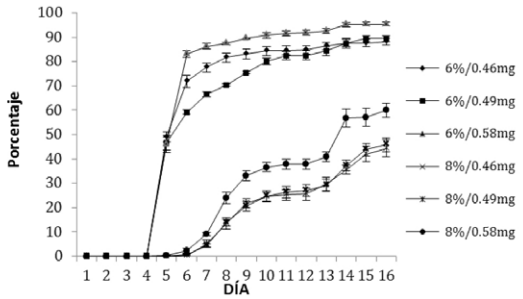


Figura 1. Registro de la germinación acumulada de las semillas de *E. chiotilla* almacenadas a temperatura ambiente (23 ± 2 °C).

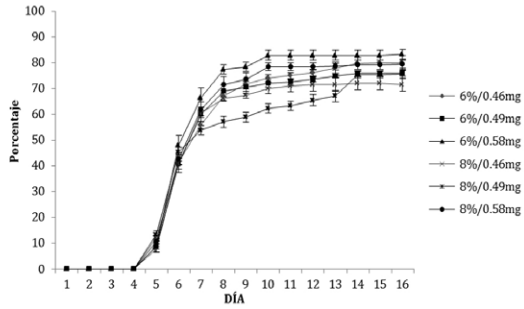


Figura 2. Registro de la germinación acumulada de las semillas de *E. chiotilla* almacenadas a -20 °C (BANGEV).

Tabla 1. Germinación y perdida de la capacidad germinativa de las semillas de *E. chiotilla* de diferente peso y contenido de humedad, almacenadas durante cuatro años.

Condición de almacenamiento	Contenido de humedad (%)	Peso de la semilla (mg)	Porcentaje de germinación	Perdida de la capacidad germinativa (%)
Temperatura ambiente (23 ± 2 °C)	6	0.46	92.0 **ab**	3.0
		0.49	89.8 **bc**	6.0
		0.58	95.4 **a**	0.0
	8	0.46	50.6 **h**	45.0
		0.49	54.6 **h**	38.0
		0.58	64.2 **g**	31.0
BANGEV (-20°C)	6	0.46	77.8 **ef**	17.2
		0.49	84.0 **cd**	11.0
		0.58	84.4 **cd**	10.6
	8	0.46	77.0 **ef**	18.0
		0.49	71.4 **de**	23.6
		0.58	80.0 **fg**	15.0

Nota: Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Resultados y discusión

La germinación acumulada de las semillas de *E. chiotilla* almacenadas a temperatura ambiente 23 ± 2 °C (figura 1) mostró diferencias significativas en su respuesta con respecto a la humedad, ya que un menor contenido de humedad (6%) favoreció la germinación en los diferentes pesos estos resultados coinciden con lo reportado por Liu et al., (2011) para *Melillotus sauvedens*, quiénes encontraron que un decremento en la humedad inhibe la actividad oxidante dentro del metabolismo celular de la semilla, lo que es favorable para mantener su viabilidad. En este trabajo la semilla en sus diferentes pesos tiene el mismo patrón de respuesta. Para las semillas almacenadas en el banco de germoplasma -20° C (figura 2), la distribución de la germinación en el tiempo, no se ve afectada por el peso y el contenido de humedad ya que en esta condición disminuye la actividad del metabolismo permitiendo una mejor conservación de las semillas, aun cuando en general se observó una disminución de la misma, respecto a las conservadas a temperatura ambiente.

Efecto del peso de las semillas

En este trabajo las semillas en sus diferentes pesos tienen el mismo patrón de respuesta. El porcentaje de germinación de las semillas de *E. chiotilla* almacenadas a temperatura ambiente 23 ± 2 °C (tabla 1) mostró diferencia significativa en las semillas de mayor peso (0.58 mg) con un contenido de humedad de 6% manteniendo la germinación más alta (95%), de acuerdo con Banovetz y Scheiver (1994) las semillas grandes tienden a mantener su viabilidad y germinación alta, así como la emergencia de la radícula ocurre en menor tiempo, aunado a esto sobreviven mejor en condiciones adversas, que las semillas pequeñas. Sánchez-Salas et al., (2006) mencionan que las diferencias en longitud y peso entre dos tamaños de semillas pueden implicar diferencias en la capacidad de germinación que poseen, probablemente debido a la mayor concentración de nutrientes en la semilla. En este trabajo no se encontraron diferencias en semillas con peso de 0.49 y 0.46 mg (tabla 1). Respecto al tamaño Loza-Cornejo et al., (2008) reportan que al comparar la capacidad germinativa de semillas pequeñas y ligeras de *E. chiotilla* y *M. geometrizans,* las semillas más pequeñas emplean un mayor tiempo para germinar debido a que poseen requisitos germinativos más específicos que las semillas de mayor tamaño.

Condición de almacenamiento y contenido de humedad de las semillas

En las semillas almacenadas en el banco de germoplasma a - 20 °C, no se observaron diferencias en la germinación para los contenidos de humedad de 6 y 8% y pesos de 0.58, 0.49 y 0.46 mg (figura 2, tabla 1). El almacenamiento de las semillas, con bajo contenido de humedad y baja temperatura permite la conservación a largo plazo basándose en el supuesto de Harrington (1972, citado por Hong y Ellis, 1996) quien señala que por cada 5 °C en la disminución de la temperatura, se incrementa la longevidad. En este caso la germinación se mantuvo entre un 84 y 71% durante los cuatro años, lo que indica que el contenido de humedad y el peso no afectaron la conservación de las semillas en esta condición de temperatura de – 20 °C, obteniéndose una pérdida de la capacidad germinativa entre el 11 y el 24% (tabla 1). En este caso el potencial de conservación está estrechamente unido a la capacidad de desarrollar y mantener una condición de inactividad fisiológica durante el almacenamiento, proporcionada por la baja temperatura y el bajo contenido de humedad.

Para las semillas almacenadas a temperatura ambiente el proceso de germinación se ve afectado (figura 1), con el contenido de humedad del 8%, donde se observó una mayor pérdida de la capacidad germinativa entre el 31% al 45% (tabla 1). De acuerdo con lo anterior éste es el factor más importante para determinar la velocidad a la cual las semillas se deterioran, y tiene un impacto considerable en la longevidad, incluso con pequeños cambios (Rao *et al*., 2007). La temperatura junto con el contenido de humedad pueden acelerar el envejecimiento (Bewley, 1997) el cual se asocia con diversas alteraciones químicas incluyendo la pérdida de integridad de la membrana y la reducción del metabolismo energético, entre otras. Aun en condiciones latentes las semillas respiran a mucha menor tasa y mantienen en equilibrio sus funciones; el desajuste interno y/o el efecto nocivo del medio externo causan la pérdida de la viabilidad que se traduce en la muerte de la semilla (Flores, 2004).

Conclusiones

El contenido de humedad del 8% de las semillas almacenadas a temperatura ambiente afectó su capacidad de germinación.

Las semillas con el 6% de humedad y mayor peso (0.58 mg), conservaron su germinación en la condición de almacenamiento a temperatura ambiente de 23 ± 2 °C.

Las semillas de *E. chiotilla* almacenadas a -20 °C, no mostraron diferencias en cuanto a la germinación para los diferentes pesos y contenidos de humedad.

Las semillas almacenadas a -20 °C y contenido de humedad de 8% presentan una menor pérdida de su capacidad

germinativa que las almacenadas a temperatura ambiente.

Agradecimientos

Al Dr. Jesús Axayacatl Cuevas Sánchez, curador del Banco Nacional de Germoplasma Vegetal de la Universidad Autónoma Chapingo, por las facilidades proporcionadas para el almacenamiento de las semillas.

Referencias

Banovetz J. S., Scheiver S. M. (1994). The effects of seed mass on the seed ecology of *Coreopsis lanceolata*. *American Midland Naturalist*. 131(1):65-74.

Bewley D. J. (1997). Seed germination and dormancy. *The Plant Cell.* 9:1055-1066.

Bravo-Hollis H., Sánchez–Mejorada H. (1991). Las cactáceas de México. UNAM. México. Vol. III, 404 p.

Casas A., Valiente-Banuet A., Viveros J. L., Caballero J., Cortes L., Dávila P., Lira R., Rodríguez I. (2001). Plant Resources of the Tehuacan-Cuicatlan Valley-México. *Economic Botany.,* 55 (1): 129-166.

CONABIO. (2000). Estrategia nacional sobre biodiversidad de México, Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, México. Recuperado el 18 de septiembre del 2017 de http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/estrategia_nacional/doctos/pdf/ENB.pdf

Chin H. F. (1994). Seed banks: conserving the past for the future. *Seed Science and Technology*., 22:385-400.

FAO (Food and Agriculture Organization), IPGRI (International Plant Genetic Resources Institute). (1994). *Genebank Standards*. FAO, IPGRI, Roma. 166 p.

Forero E. (1994). El futuro de la botánica en América latina. Acuerdos y realidades. *Ciencias*. 34: 35-43.

Flores H. A. (2004). Introducción a la tecnología de las semillas. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo, Estado de México. 160 p.

Hong T. D., Ellis R. H. (1996). A protocol to determine seed storage behavior. International Plant Genetic Resources Institute (IPGR), Rome, Italy. 62 p.

Iriondo J. M., Pérez C. (1999). Propagation from seeds and seed preservation. *En*: Bowes, B.G. (Eds.). Colour Atlas of Plant Propagation and Conservation. Manson Publishing, London, p. 46-57.

Iriondo A. J. M. (2001). Conservación de germoplasma de especies raras y amenazadas (Revisión). Universidad Politécnica de Madrid. *Investigaciones Agropecuarias: Producción, Protección Vegetal*. 16 (1):1-24.

Loza-Cornejo S., López-Mata L., Terrazas T. (2008). Morphological seed traits and germination of six species of *Pachycereae* (Cactaceae). *Journal of the Professional Association for Cactus Development*. *10*: 71-84.

Lui Y., Liu G., Li Q., Duan X., Hou L. (2011). Effect of Moisture Content on *Melillotus sauvedens* seed Quality During, Ultra during storage. Journal of north east *Agricultural University*. 18(1):33-38.

Martínez C. M. L., Cabrera J. M. C., Carmona A., Varela H. G. J. (2006). Promoción de la germinación de *Stenocereus pruinosus* (Haworth) Buxbaum y *Escontria chiotilla* (Weber) Rose. *Cactáceas y Suculentas Mexicana.* 51 (4): 111-121.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2013). Normas para bancos de germoplasmas de recursos fitogenéticos para la alimentación y la agricultura. 167 p.

Rao K. N., Hanson J., Dulloo E. M., Ghosh K., Nowell D., Laringe M. (2007). Manual para el manejo de semilla en bancos de germoplasma No. 8. Biodiversity Internacional. Roma, Italia. p. 165.

Sánchez- Salas J., Flores J., Martínez-García E. (2006). Efecto del tamaño de la semilla en la germinación de *Astrophytum myriostigma lemaire* (*Cactaceae*) especie amenazada de extinción, *Interciencia*. 31:371-375.

Toledo V. M. (1994). La diversidad biológica de México nuevos retos para la investigación en los noventas. *Ciencias.* 34:43-57.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Degradación biológica de lignina presente en residuos de nopal para la obtención de celulosa

Guzmán Gil Raymundo, González Brambila Margarita Mercedes, Álvarez Sánchez Carlos Saúl*, Guzmán Garduño Saúl

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

Recibido:
13/mayo/2018

Aceptado:
01/agosto/2018

Palabras clave:
Celulosa,
espinas de nopal,
Pycnoporus cinnabarinus.

Keywords:
Cellulose,
nopal spines,
Pycnoporus cinnabarinus.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo el desarrollo de un proceso biotecnológico para la obtención de celulosa. A partir de la fermentación de espinas de *Opuntia ficus-indica* proveniente del Residuo Agroindustrial generado en la Delegación Milpa Alta, Ciudad de México. El microorganismo *Pycnoporus cinnabarinus* realizó la fermentación en un biorreactor homogéneo. En este trabajo se evalúo la eficiencia de la deslignificación, bajo diferentes condiciones de operación: pH de 4 y 6, temperatura de 30 °C y 50 °C, y un tamaño de partícula de 0.075 mm y 0.25 mm. La deslignificación de la materia prima se evaluó mediante espectroscopia IR. Además se determinaron durante las fermentaciones las concentraciones de biomasa y azúcares reductores totales, empleando el reactivo de Bradford y el método del ácido 3, 5- Dinitrosalicílico (DNS) respectivamente.

ABSTRACT

The objective of this work was the development of a biotechnological process to obtain cellulose. From the fermentation of *Opuntia ficus-indica* thorns from the Agroindustrial Residue generated in the Milpa Alta Delegation, Mexico City. The microorganism *Pycnoporus cinnabarinus* carried out the fermentation in a homogeneous bioreactor. In this work the efficiency of the delignification was evaluated, under different operating conditions: pH of 4 and 6, temperature of 30 °C and 50 °C, and a particle size of 0.074 mm and 0.25 mm. The delignification of the waste was evaluated by IR spectroscopy. In addition, the concentrations of biomass and total reducing carbohydrates were determined during the fermentations, using the Bradford reagent and the 3, 5- Dinitrosalicylic acid (DNS) method, respectively.

Introducción

El desarrollo de procesos biotecnológicos para la obtención de productos de valor agregado usando como materias primas los residuos sólidos urbanos (RSU) ha ganado una gran importancia como campo de investigación. Las razones de esto radican en la búsqueda de procesos más eficaces, eficientes y con un menor impacto sobre el ambiente; y, por otro lado, el aprovechamiento de una fuente abundante de materias primas, en este caso los materiales lignocelulósicos (Bu´lock, 1991).

Los materiales lignocelulósicos están presentes en la mayoría de los residuos agroindustriales, y su composición molecular se basa principalmente en lignina, hemicelulosa y celulosa, entre otros. La celulosa tiene diversas aplicaciones en la industria, siendo la textil y la de la pulpa y el papel dos de las más importantes (Prinsen, 2010), sin embargo los procesos para obtener este producto suelen ser muy agresivos, utilizar mucha energía o producir residuos peligrosos (Rodríguez y Toca, 2006). Estos procesos se emplean para remover la lignina que es el compuesto que le brinda protección a la mayoría de las plantas contra patógenos y agentes despolimerizantes (Chávez-Sifontes y Domine, 2013).

Los hongos de podredumbre blanca han demostrado ser microorganismos con la capacidad de biodegradar la lignina al producir enzimas ligninoliticas, Lignina peroxidasas (LiP), manganeso peroxidasas (MnP), y lacasa (Lucas et al., 2001). Entre este tipo de microorganismos, la especie *Pycnoporus cinnabarinus* ha demostrado ser eficaz en la despolimerización de la lignina a pesar de solo producir lacasas. Esto se debe a que este hongo libera un metabolito; el ácido 3-hidroxiantranílico (3-HAA) que, junto a la lacasa forma un sistema conocido como enzima-mediador. (Lucas et al, 2001) Así este sistema de reacciones de óxido-reducción actúa sobre el sustrato, en este caso la lignina, usando al oxigeno molecular como aceptor de electrones el cual se reduce hasta agua (Eggert et al., 1996; Eggert et al., 1997).

El propósito de este trabajo es utilizar al microorganismo *Pycnoporus cinnabarinus,* previamente adaptado a producir lacasas, en un proceso fermentativo en estado líquido, bajo condiciones controladas de pH, Temperatura y tamaño de partícula de la materia prima para despolimerizar la lignina presente en las espinas de *Opuntia ficus-indica* y recuperar la celulosa, evaluando el grado de deslignificación mediante espectroscopia infrarroja. Se utilizó un diseño experimental factorial 2^k con tres factores y dos niveles por factor.

Metodología

Materiales y Métodos

Pretratamiento de la materia prima

En esta etapa se eliminó la humedad de la materia prima utilizando un horno de convección a 60° C, posteriormente se trituraron las espinas, para después tamizar a dos tamaños de partícula (0.25 y 0.075) mm. Este proceso se realiza con la finalidad de observar el efecto del tamaño de partícula como variable en la obtención de celulosa.

Implementación de técnicas analíticas

Se realizaron curvas de calibración para cuantificar azúcares reductores totales (ATR) el método del ácido 3,5-Dinitrosalicilico (DNS) (Barrington, S. et al., 2009) y biomasa por el método de Bradford (Bradford, M., 1976) Para esto se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis, marca: PerkinElmer, modelo: lambda 45.

Cuantificación de azúcares reductores totales (ART) y lignina en la materia prima

Se cuantificó la lignina de la materia prima usando la norma TAPPI T-222-03-75 (Malainine, M. et al., 2003) que consiste en cuantificar la lignina insoluble en ácido. Después de la hidrolisis ácida se analizó el sobrenadante por el método del DNS para determinar la concentración de azúcares reductores. Además, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo marca Bruker, con óptica FT-IR, modelo: Alpha, para monitorear la evolución en la deslignificación.

Preparación de soluciones buffer

Redactar nuevamente, podría ser: Se preparó una solución de NaOH al 0.2 M y una solución A con la siguiente composición: Ácido acético al 0.04M, ácido sulfúrico al 0.04 M y ácido bórico al 0.04 M. A 100 mL de la solución A se adicionaron 25 mL de la solución de NaOH para obtener una solucion buffer de pH 4 y para la solución buffer de pH 6 a 100 mL de la solución A se añadieron 42.5 mL.

Diseño experimental factorial 2^k

Se eligieron tres factores (variables independientes) con dos niveles por cada factor para evaluar la deslignificación. En la tabla 1 se muestra los factores, niveles reales y codificados para el diseño de experimentación factorial 2^k. Para generar el diseño experimental factorial 2^k se utilizó

el software Statgraphics Centurion XVII®, resultando 16 corridas aleatorizadas para los 8 experimentos (con una réplica por cada uno).

Tabla 1. Niveles reales y codificados para el diseño experimental factorial 2k, para P. cinnabarinus.

Variables independientes	Simbolo.	Código y niveles reales	
		-1	1
A: Tamño de partícula (mm)	X_A	0.25	0.075
B: pH (UpH)	X_B	4	6
C: Temperatura (°C)	X_C	30	50

Operación de los biorreactores, *P. cinnabarinus*

En esta etapa se usaron biorreactores con capacidad para 1 L. En estos, se colocaron 10 g de materia prima pre-tratada, 1 L de medio de cultivo con la siguiente composición: NaCl 0.32 g/L, KH_2PO_4 2.47 g/L, NH_4NO_3 6.6 g/L, $CaCl_2$ 0.48 g/L, $MgSO_4 \bullet 7H_2O$ 0.38 g/L, FeSO4 0.124 g/L. El medio de cultivo y la materia prima se esterilizaron a 121 °C y 15 psi, durante 15 minutos.

Se inoculó cada biorreactor con 10 mL de una suspensión que cuenta con los basidios inmovilizados adaptados a deslignificar (obtenidos previamente) y enriquecidos con macro y micro elementos. Cada biorreactor contó con agitación mecánica, una toma de muestra y un difusor por donde entró aire, para controlar la temperatura de los experimentos se utilizó un baño con recirculación, marca: Prendo, modelo: FC-06. En la tabla 2 se describe la combinación de variables con la que operó cada biorreactor.

Tabla 2. Combinación del diseño de experimentación 2^k, para P. cinnabarinus.

Experimento 1	50 °C*, 0.25 mm, pH 4
Experimento 2	50 °C, 0.25 mm, pH 6
Experimento 3	50 °C, 0.075 mm, pH 4
Experimento 4	50 °C, 0.075 mm, pH 6
Experimento 5	30 °C, 0.25 mm, pH 4
Experimento 6	30 °C, 0.25 mm, pH 6
Experimento 7	30 °C, 0.075 mm, pH 4
Experimento 8	30 °C, 0.075 mm, pH 6

Los biorreactores operaron durante 7 días, durante los cuales se tomaron muestras de 10 mL a intervalos de tiempo de 24 horas; cada muestra se filtró utilizando un equipo de filtración Millipore y se midieron para cada muestra los parámetros siguientes: pH, temperatura, potencial óxido-reducción (ORP) y oxígeno disuelto (OD).

Al filtrado se le agregó 0.1 mL de HCl y se congeló para detener la reacción de la enzimas extracelulares, Posteriormente se cuantificó azúcares reductores totales por el método del DNS. La muestra sólida se seca a 35° C durante 24 horas, para su posterior análisis de biomasa por el método de Bradford.

Al finalizar las fermentaciones, se separa el licor post-fermentativo de la celulosa obtenida, la cual se esterilizó a 121° C y 15 psi, durante 15 minutos. Después se secó a 35° C durante 24 horas y finalmente se analizó por espectroscopia IR.

Usando el programa OPUS, versión 7.5, se integró el área bajo la curva de los espectros infrarrojos en el intervalo de número de onda antes mencionado y así se obtuvieron los porcentajes de deslignificación que se presentaron en la tabla 3.

Resultados y discusión

Porcentajes de deslignificación

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de cada una de las dieciséis fermentaciones. Los datos que se mostrarán a continuación muestran los porcentajes de deslignificación alcanzados en función de los factores que se controlaron en cada experimento, así como un estudio de espectroscopia IR que se le realizó a la materia prima y al producto final del proceso.

La tabla 3 muestra los porcentajes de deslignificación alcanzados por las dieciséis fermentaciones, cada una con la combinación de variables que fueron controladas durante el proceso y definidas por el diseño de experimento

Tabla 3. Porcentajes de deslignificación alcanzados en cada fermentador en función de los factores controlados.

F	tp (X_A)	pH. (X_B)	T (X_C)	% d
F1	0.075mm	6	30°C	58
F2	0.075mm	4	30°C	64
F3	0.25mm	4	30°C	47
F4	0.25mm	6	30°C	57
F5	0.25mm	4	50°C	67

Tabla 3. Porcentajes de deslignificación alcanzados en cada fermentador en función de los factores controlados. (continuación)

F	tp (X_A)	pH. (X_B)	T (X_C)	% d
F6	0.075mm	4	50°C	17
F7	0.25mm	6	50°C	34
F8	0.075mm	6	50°C	17
F9	0.25mm	4	30°C	50
F10	0.075mm	4	30°C	65
F11	0.25mm	6	30°C	54
F12	0.075mm	6	30°C	59
F13	0.25mm	4	50°C	64
F14	0.075mm	4	50°C	16
F15	0.25mm	6	50°C	38
F16	0.075mm	6	50°C	15

*F: fermentación, tp: tamaño de partícula, T: temperatura, %d: porcentaje de deslignificación.

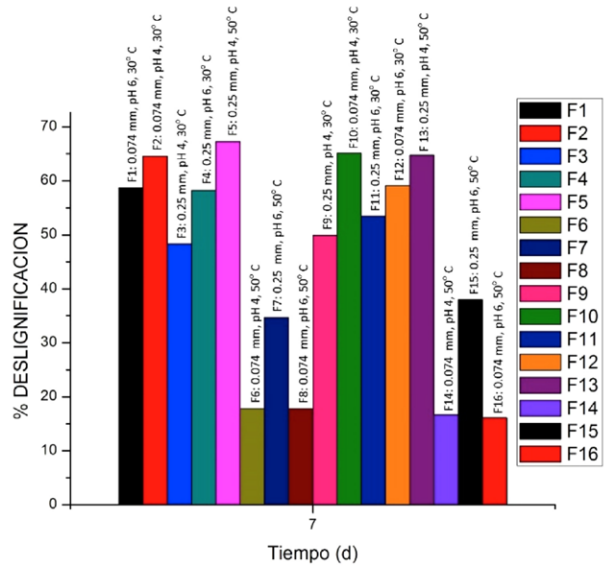


Figura 1. Gáfico de barras de los porcentajes de deslignificación que se presentan en la tabla 1.

En la figura 1 se presentan de manera gráfica los porcentajes de deslignificación de cada fermentación en un periodo de 7 días que duró cada experimento.

Al analizar los datos de la figura 1 y de la tabla 3, se observó lo siguiente; el par de fermentaciones 5 y 13, en donde la segunda de estas es la réplica experimental de la primera, con la siguiente combinación de variables: tamaño de partícula de 0.25 mm, pH de 4 y temperatura de 50° C; se obtuvo un porcentaje promedio de deslignificación de 65.5% aproximadamente, que es el valor más alto en lo referente a la despolimerización de la lignina.

Análisis por espectroscopía infrarroja

Los porcentajes de deslignificación se obtuvieron a partir del análisis por espectroscopía IR de la materia prima y del material recuperado de los fermentadores. Se integró el área bajo la curva del espectro IR en el intervalo de número de onda de 1270 a 1220 cm-1 usando el programa OPUS, versión 7.5, para obtener el porcentaje de deslignificación logrado en este experimento, dando un valor del 67% aproximadamente.

En la figura 2 se muestran los espectros del sólido recuperado de la fermentación F-5 comparado con el espectro de la materia prima. Basados en estudios realizados por Zhao en 2014, las bandas características del grupo funcional C-O para el anillo aromático del alcohol sinapílico y el alcohol coniferílico se identificaron en el intervalo de número de onda antes mencionado con un tipo de vibración de tensión y una intensidad intermedia (Zhao, J. et al., 2014).

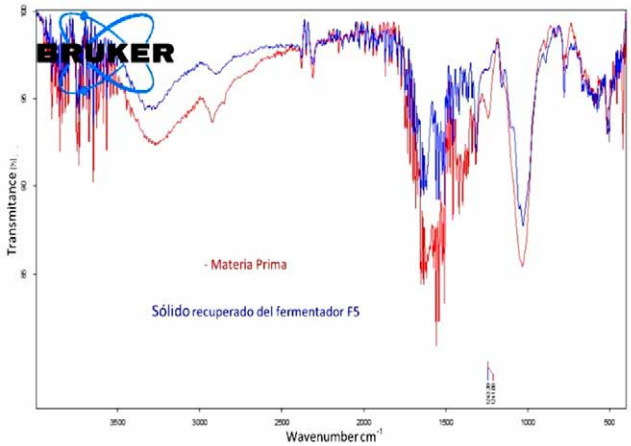


Figura 2. Espectro IR de la materia prima y del sólido recuperado del fermentador F-5.

Análisis estadístico

Con base en el diseño factorial 2^k, se realizó el análisis de varianza (ANOVA) para observar los efectos de las variables y sus interacciones en la despolimerización de la lignina de las espinas del nopal.

En la tabla 4 se presenta el ANOVA que particiona la variabilidad del porcentaje de deslignificación en piezas separadas para cada uno de los efectos.

Tabla 4. Análisis de Varianza para Deslignificación

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Tamaño de partícula	528.316	1	528.316	135.35	0.0000
B:pH	184.15	1	184.15	47.18	0.0005
C: Temperatura	1864.63	1	1864.63	477.70	0.0000
AB	61.8556	1	61.8556	15.85	0.0073
AC	1657.08	1	1657.08	424.52	0.0000
BC	208.672	1	208.672	53.46	0.0003
ABC	383.385	1	383.385	98.22	0.0001
Bloque	0.0340071	1	0.0340071	0.01	0.9287
Error total	23.4203	6	3.90339		
Total (corr)	5420.29	14			

El ANOVA se presenta con la finalidad de evaluar la significancia de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso 7 efectos tienen un valor-P menor que α=0.05, indicando que son significantes con un nivel de confianza del 95 %.

En la figura 3 se presenta un diagrama de pareto estandarizado, en dicho diagrama se pueden apreciar los efectos estandarizados para los factores y sus combinaciones (en sus niveles codificados), C: temperatura, seguido de la combinación AC: tamaño de partícula y temperatura, por último, A: tamaño de partícula; son efectos estandarizados principales para este bioproceso. Se aprecia para B: pH, un efecto estandarizado bajo, sin embargo, el pH tiene un efecto importante al combinarse con el tamaño de partícula y la temperatura.

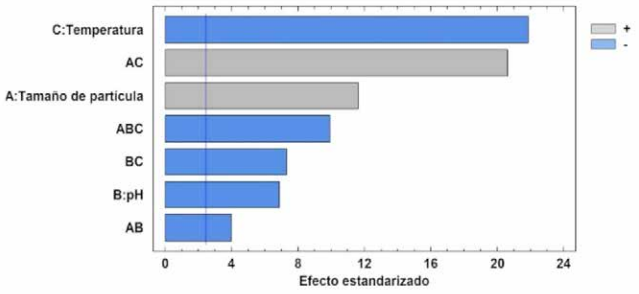


Figura 3. Diagrama de Pareto estandarizado.

Concluciones

En el presente trabajo se desarrolló un proceso biotecnológico, en el cual se estudiaron variables elegidas para la deslignificación de las espinas de *Opuntia ficus-indica* usando a *Pycnoporus cinnabarinus* para obtener celulosa. Esas variables fueron tamaño de partícula, pH y temperatura. La despolimerización de la lignina ocurre por la actividad catalítica de las lacasas en combinación con el metabolito ácido 3-hidroxiantranílico (3-HAA), ambos excretados por el microorganismo y que interactúan en simbiosis con el metabolismo de éstas. Las siguientes conclusiones se pueden extraer de este estudio.

- El porcentaje de deslignificación más alto (67.5 %) se alcanzó con la combinación de variables: tamaño de partícula 0.25 mm, pH de 4 y temperatura de 50° C.
- El análisis por espectroscopía infrarroja muestra una disminución en la intensidad del anillo aromático del alcohol sinapílico y el alcohol coniferílico los cuales se identificaron en el intervalo de número de onda de 1270 a 1220 cm^{-1}
- La despolimerización de la lignina está influenciada principalmente por los efectos de la temperatura, seguidos por la combinación de tamaño de partícula y temperatura. El pH tiene una influencia baja, sin embargo el efecto de esta variable es importante al combinarse con el tamaño de partícula y la temperatura.

Agradeciemientos

Se agradece el apoyo de Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco en la realización y conclusión del presente proyecto.

Referencias

Barrington, S., Kim, J. S., Wang, L., y Kim, J. (2009). Optimization of citric acid production by aspergillus niger NRRL 567 grown in a column bioreactor. *Korean Journal of Chemical Engineering,* 26(2), 422-427. doi:10.1007/s11814-009-0071-4

Bradford, M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72. p. 248-254. DOI:10.1016/0003-2697(76)90527-3

Bu´lock, J. (1991). Biotecnología básica. 2ª Ed. Acribia, p. 3-10. ISBN: 84-200-07048

Chávez-Sifontes, M., y Domine, M. E. (2013). lignin, structure and applications: Depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest. Avances En Ciencias e Ingeniería, 4(4), 15-46.

Eggert, C., Temp, U., y Eriksson, K.-E. L. (1997). Laccase is essential for lignin degradation by the white-rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus*. Institute of General Microbiology and Microbe Genetics. FEBS Letters 407 89-92.

Eggert, C., U. Temp, y K.-E- Eriksson (1996). The lignolytic system of the white rot fungus *Pycnoporus cinnabarinus*: Purification and characterization of the lacase Appl. Environ. Microbiol. 62:1151-1158

Lucas, L. R., Robles, G. A., Postigo, R. A. G., Garcia, G. T., Pérez, P. R., Cienfuegos, L. G. A. (2001). Biodegradación de la celulosa y la lignina. 1a edición. Editorial Universidad de Jaén. ISBN 84-8439-059-4

Malainine, M. E., Dufresne, A., Dupeyre, D., Mahrouz, M., Vuong, R., & Vignon, M. R. (2003). Structure and morphology of cladodes and spines of opuntia ficus-indica. cellulose extraction and characterisation. Carbohydrate Polymers, 51(1), 77-83. doi:10.1016/S0144-8617(02)00157-1

Prinsen P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Sevilla: Universidad de Sevilla, Departamento de Biotecnología Vegetal (Tesis de maestría), p. 3

Rodríguez Couto, S., & Toca Herrera, J. L. (2006). Industrial and biotechnological applications of laccases: A review. *Biotechnology Advances*, 24(5), 500-513. doi:10.1016/j.biotechadv.2006.04.003

Zhao, J., Xiuwen, W., Hu, J., Liu, Q., Shen, D., & Xiao, R. (2014). Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and py-GC/MS. *Polymer Degradation and Stability, 108*:133-138. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.0

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Evaluación de la actividad ligninolítica de cuatro cepas fúngicas desarrolladas en olote y madera

Marquez-Badillo Adalberto, Ávila-Jiménez Miguel*, Espinoza-Castañeda Marisol, Cruz-Colín María del Rocío, Castañeda Briones María Teresa, Chávez-Martínez Margarita.

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:
11/mayo/2018

Aceptado:
28/julio/2018

Palabras clave:
Lacasa, manganeso peroxidasa, lignina peroxidasa.

Keywords:
ligninolytic activity, laccase, manganese peroxidase, lignin peroxidase.

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la actividad ligninolítica de cuatro cepas fúngicas aisladas de un suelo contaminado con hidrocarburos. Se comparó su crecimiento usando dos soportes: madera y olote de maíz, para lo cual primero se determinó de forma cualitativa la actividad de las enzimas Lacasa (Lac), Manganeso Peroxidasa (MnP) y Lignina Peroxidasa (LiP). Después, cada cepa fue inoculada en reactores individuales utilizando alguno de los soportes e incubadas durante 4 semanas a temperatura ambiente. Durante el proceso de incubación, cada semana se determinó la actividad de las enzimas antes mencionadas. Con base en los resultados, el mejor desarrollo de las cuatro cepas se presentó en el olote de maíz. La cepa HBG presentó actividad de las enzimas Lac y MnP, mientras que la cepa M1H5 mostró actividad de LiP. Estas cepas presentaron los mejores resultados de actividad ligninolítica, por lo cual es factible que sean utilizadas en un proceso de biorremediación.

ABSTRACT

In this work, the ligninolytic activity of four fungal strains isolated from a hydrocarbon contaminated soil was evaluated. Their growth was compared using two supports: wood and olote, for which the enzymatic activity of laccase (Lac), manganese peroxidase (MnP) and lignin peroxidase (LiP) were first determined qualitatively. Afterwards, each strain was inoculated in individual reactors using either support for 4 weeks at room temperature. During the incubation process, every week the activity of the previously mentioned enzymes was determined. Based on the results, the best development out of the four strains was presented in the olote. The HBG strain had a positive response for Lac and MnP enzymes, the M1H5 strain showed a positive response for the LiP enzyme. These strains presented the best results of ligninolytic activity, which is why they are feasible to be used in a bioremediation process.

Introducción

La contaminación del suelo se define como el incremento o introducción de sustancias que pueden ejercer un efecto dañino sobre los organismos; algunas de estas sustancias pueden ser degradadas por los organismos autóctonos y otras son persistentes. El daño que puede ocasionar a los animales y plantas puede ser de bajo o de alto impacto, lo cual dependerá de sus propiedades físico-químicas, concentración y de la dispersión del contamínate en este medio (Bautista, 1999).

De las tecnologías existentes para remediar los suelos, la biorremediación ha obtenido una amplia aprobación para el tratamiento de suelos contaminados con Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP), ya que se considera segura, respetuosa con el ambiente y económica. En particular, las técnicas de biorremediación para suelos contaminados con HAP incluyen opciones de tratamiento *in situ* como biolabranza, la bioestimulación, bioaumentación, compostaje y fitorremediación, además de tratamientos *ex situ* como los biorreactores (Gan et al., 2009).

Por otra parte, la biorremediación enzimática ha demostrado ser extremadamente eficiente y selectiva en comparación con los catalizadores químicos debido a un número menor de condiciones de reacción, mayores velocidades de reacción, mayor estereoespecificidad y la capacidad de catalizar reacciones a temperaturas relativamente bajas en un amplio rango de pH (Kuppusamy et al., 2017).

Los hongos de pudrición blanca, son capaces de degradar hasta cierto punto la ligninocelulosa utilizando diferentes mecanismos que los distinguen por la forma en que hace que las celulosas y hemicelulosas sean accesibles para la degradación por las enzimas involucradas y su comportamiento en la degradación de madera. Estos mecanismos se clasifican generalmente como podredumbre blanca, pudrición parda y pudrición blanda. La pudrición blanca es el único mecanismo de estos tres que puede degradar completamente la estructura de la madera y despolimerizar la lignina. La pudrición blanca se asocia típicamente con la desintegración de la madera dura y el material resultante tiene un aspecto uniformemente blanco o muestra áreas de decaimiento o bolsas de pudrición blanca (Kubicek, 2012).

Las principales enzimas oxidativas secretadas por los hongos de pudrición blanca y responsables de la oxidación de la lignina y de compuestos análogos a la lignina son la Lignina Peroxidasa (LiP), la Manganeso Peroxidasa (MnP) y la Lacasa (Lac) (Wan y Li, 2012), sin embargo, algunas otras enzimas como la celobiosa quinona oxidorreductasa (CBQ), celobiosa deshidrogenasa (CDH), glioxalato oxidasa (GlOx), alcohol oxidasa de veratrilo (AOV) y algunas esterasas también pueden desempeñar un papel en el complejo proceso de decaimiento de la madera (Call y Mücke, 1997).

Por lo general los hongos que secretan este tipo de enzimas son los basidiomicetos, los cuales poseen un sistema enzimático oxidativo extracelular que es utilizado para las primeras etapas en el ataque a la lignina poliaromática, realizando reacciones extracelulares que incluyen la despolimerización de la lignina, así como la desmetoxilación, descarboxilación, hidroxilación y la apertura de los anillos aromáticos. Mientras que los anillos de los HAP son bencenos fusionados, la lignina es un polímero mucho más grande, más heterogéneo y amorfo formado de propilbenceno con un alto contenido de enlaces éter y cadenas laterales de carbono. Por lo tanto, la capacidad de los microorganismos para degradar los HAP es diferente en comparación con la degradación de la lignina, sin embargo, tanto la lignina como los HAP son hidrófobos e insolubles y plantean problemas similares para la catálisis por enzimas que tienden a ser solubles en agua, los hongos de la pudrición blanca degradan la lignina con agentes oxidantes generados por sus enzimas extracelulares y lo mismo sucede en la degradación de los HAP (Harvey y Christopher, 2001).

Se han realizado diversas investigaciones analizando cepas de diversos tipos de hongos. Acevedo y colaboradores (2011) evaluaron la degradación de los HAP con el hongo de pudrición blanca *Anthracophyllum discolor*, aislado del bosque del sur de Chile. Se evaluó la eficacia en la eliminación de los HAP en suelo con presencia y ausencia de microrganismos autóctonos. También, determinaron la producción de enzimas degradadoras de lignina, teniendo como conclusiones que el hongo *A. discolor* fue capaz de degradar los HAP, además se observó una alta capacidad en la remoción de fenantreno (62%), antraceno (73%), fluoranteno (54%), pireno (60%) y benzo-α-pireno (75%). Esta degradación estuvo asociada con la producción de la enzima MnP, (Acevedo et al., 2011).

Otra investigación fue la que hicieron Kuppusamy y colaboradores (2017), donde probaron la enzima Lac de un hongo *Trametes sp*., para evaluar su potencial de oxidación en 15 suelos de campo contaminados con HAP en presencia de sulfonato de 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolina como mediador; se documentaron los resultados de la transformación enzimática de los

HAP en intermedios menos tóxicos como el antraceno y antraquinona. Cuando se modificó la concentración de la enzima a 10 U/g la degradación de los HAP fue mayor. En el primer día con 10 U/g de Lac casi 24% de HAP se degradaron. Sin embargo, una de las limitaciones en la aplicación más amplia de la biorremediación enzimática son las financieras (Kuppusamy et al., 2017).

Es importante mencionar el trabajo de García y colaboradores, donde analizaron la producción de lacasa por el hongo comestible-medicinal del género *Pleurotus*. En el trabajo presentaron los resultados de la producción de la Lac en inóculos preparados con sorgo, maíz y pulpa de café con las siguientes dos cepas: *Pleurotus ostreatus* CCEBI 3021 y *Pleurotus ostreatus* CCEBI 3024. El periodo de incubación fue de 15 a 21 días midiendo la actividad cada 7 días. La extracción de la enzima fue en medio acuoso y utilizando como sustrato guayacol para la determinación de la actividad enzimática de la Lac. Con la cepa CCEBI 3024 alcanzaron los mayores valores de actividad enzimática con la pulpa de café en 21 días con 12.28 x 10^{-2} Ug^{-1}, le siguió el sorgo con 8.73 x 10^{-2} Ug^{-1}, el menor valor fue con el maíz con 4.95 x 10^{-2} Ug^{-1}. Con la cepa CCEBI 3021, los valores mayores de actividad se alcanzaron con sorgo obteniendo 21.77 x 10^{-2} Ug^{-1}, le siguió la pulpa de café con 14.35 x 10^{-2} Ug^{-1}, y el valor menor con maíz de 5.01 x 10^{-2} Ug^{-1}. Se esperaba este comportamiento ya que la composición del sorgo y el maíz, a pesar de ser semejantes, en el sorgo hay presencia de polifenoles al igual que la pulpa de café (García et al., 2017).

La remediación de los suelos es un tema muy importante, debido a que la contaminación disminuye la capacidad del mismo para producir bienes y servicios, y es porque la regeneración natural del suelo suele ser muy lenta. Como ya se ha mencionado cuando un suelo está contaminado puede ocasionar efectos nocivos en el hombre, fauna y flora. Es por esto que es necesario controlar la contaminación del suelo para preservar la fertilidad y la productividad del mismo (Jiménez, 2017)

El objetivo de este trabajo fue comparar el crecimiento de cuatro cepas desarrolladas en dos soportes: madera y olote, y determinar la actividad ligninolítica con la finalidad de elegir un soporte y las dos cepas con mayor actividad para ser aplicadas posteriormente en un proceso de biorremediación de un suelo contaminado con hidrocarburos.

Metodología

Determinación cualitativa de la actividad ligninolítica de Lacasa, Manganeso Peroxidasa y Lignina Peroxidasa

Las cepas utilizadas en este proyecto HBC9, HBC7, HBG y M1H5 pertenecen al cepario del Laboratorio de Microbiología Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco. Estas cepas fueron aisladas de un suelo contaminado con hidrocarburos, provenientes de Coatzacoalcos Veracruz México (Cruz et al., 2011).

Las cepas fueron sembradas en placas de medio sólido con la siguiente composición por litro: 10 g de glucosa, 2 g de KH_2PO_4, 0.5 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.1 g de $CaCl_2$, 0.5 g de $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Para la determinación de la actividad de la Lac se agregaron al agar 250 mg/L de 2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfonato (ABTS). Para la determinación de la actividad de la MnP, se agregó al medio sólido 0.1 g/L de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. (Steffen et al., 2000).

Finalmente, para la determinación de la actividad de la LiP se utilizaron placas de agar noble adicionadas con 10 ppm de azul de metileno.

Evaluación del desarrollo fúngico en los soportes ligninocelulósicos

Se preparó una suspensión de esporas maduras de cada cepa a partir de un cultivo desarrollado en agar extracto de malta e incubado durante cuatro semanas a temperatura ambiente. Se tomaron 20 mL de esta suspensión y se sembró en biorreactores con 10 g en base seca de olote o madera previamente esterilizados en autoclave. Los soportes suministraron a los hongos una fuente de carbono adecuada para su crecimiento.

Determinación cuantitativa de la actividad ligninolítica de Lacasa, Manganeso Peroxidasa y Lignina Peroxidasa

A partir de cultivos desarrollados en los soportes se prepararon extractos enzimáticos utilizando 50 mL de solución salina estéril al 0.8%; los extractos se almacenaron en tubos de ensayo. Se tomaron 2 mL del extracto y se centrifugaron a 10,000 rpm durante 10 minutos para separar la biomasa. Las determinaciones de la actividad ligninolítica de las tres enzimas se realizaron con el sobrenadante a temperatura ambiente (Juárez, 2014). Se midió la actividad ligninolítica semanalmente

durante 4 semanas, utilizando un espectrofotómetro modelo EPOCH2, marca Biotek. Todas las mediciones se hicieron por triplicado.

La actividad de la enzima LiP se determinó por el método basado en la oxidación del alcohol veratrílico por H_2O_2, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 310 nm (Tien y Kirk, 1988). La reacción se realizó con 150 µL del extracto enzimático, agregando 130 µL de alcohol veratrílico 2 mM, posteriormente para iniciar la reacción, se agregaron 20 µL de H_2O_2 0.2 mM a un pH de 3.0.

La actividad de la MnP se determinó por el método basado en la oxidación del 2,6-dimetoxifenol (DMP) a 3,3´,5,5´-te trametoxidifenolquinona, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 469 nm (Kapich et al., 2003). El sistema de reacción se preparó con 150 µL del extracto enzimático, 130 µL de DMP 0.5 mM con sulfato de manganeso ($MnSO_4$) 1 mM, iniciándose la reacción agregando 20 µL de H_2O_2 0.1 mM a un pH de 4.5.

La actividad de la Lac se determinó por el método colorimétrico, utilizando el reactivo ABTS y midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 436 nm (Wolfenden y Wilson, 1982). La reacción se llevó a cabo mezclando 150 µL del extracto enzimático con 150 µL del reactivo ABTS 1 mM.

Resultados y discusión

Determinación cualitativa de la actividad ligninolítica de Lacasa, Manganeso Peroxidasa y Lignina Peroxidasa

En las pruebas cualitativas en cajas Petri, la cepa HBG tuvo una respuesta positiva para las enzimas MnP y Lac, en cuanto a la LiP los resultados fueron negativos. Las cepas HBC9, HBC7 y M1H5 no presentaron resultados positivos para la actividad de Lac y MnP, pero si un resultado positivo para LiP (figura 1 y tabla 1).

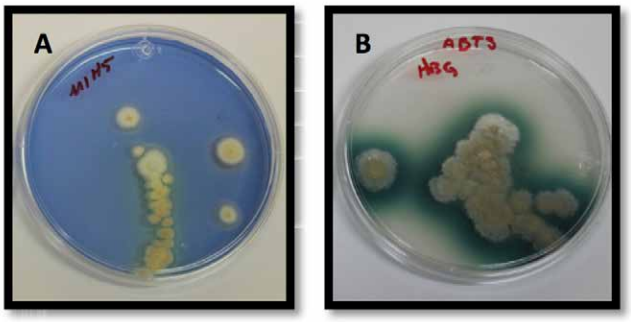


Figura 1. A. Prueba positiva de la actividad de LiP (presencia de un halo transparente) en la cepa M1H5. **B.** Prueba positiva de la actividad de Lac (presencia de halo verde) en la cepa HBG.

Tabla 1. Resultados de las pruebas cualitativas de actividad ligninolítica en las tres cepas de hongos.

CEPA	Lac	MnP	LiP
HBC7	–	–	+
HBC9	–	–	+
HBG	+	+	–
M1H5	–	–	+

(+) Prueba positiva, (–) prueba negativa.

Evaluación del desarrollo fúngico en los soportes ligninocelulósicos

Se observó que las cuatro cepas se desarrollaron mejor en la primera semana de inoculación teniendo al olote como soporte. Como se puede observar en la figura 2.

En la figura 2A, se puede observar el desarrollo de la cepa HBG usando como soporte la madera y en la figura 2B, se ve el desarrollo de la misma cepa HBG, pero en el olote como soporte. Aunque las cepas también se desarrollaron en la madera, este desarrollo fue mucho menor que el que se presentó en el olote.

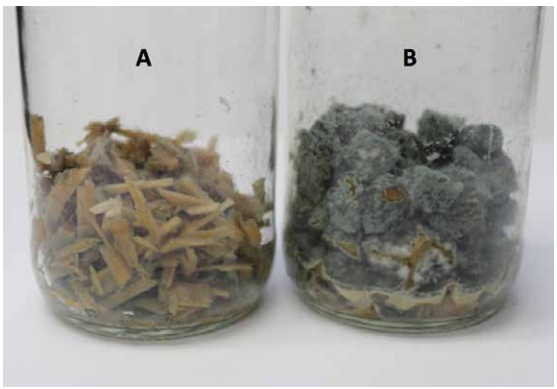


Figura 2. Reactores con la cepa HBG desarrollada durante una semana en: **A.** madera y **B**. olote.

Determinación cuantitativa de la actividad ligninolítica de Lacasa, Manganeso Peroxidasa y Lignina Peroxidasa

La cepa HBG fue la única que presentó actividad enzimática de Lac, en particular en el soporte de olote, confirmando la prueba cualitativa. Las cepas HBC9, HBC7 y M1H5 no mostraron actividad ligninolítica para la enzima Lac en ninguno de los soportes. La actividad ligninolítica se reporta como actividad relativa entre las cuatro cepas fúngicas, es decir se comparan con la cepa que tuvo mayor actividad para cada enzima, como se muestra en las figuras 3, 4 y 5.

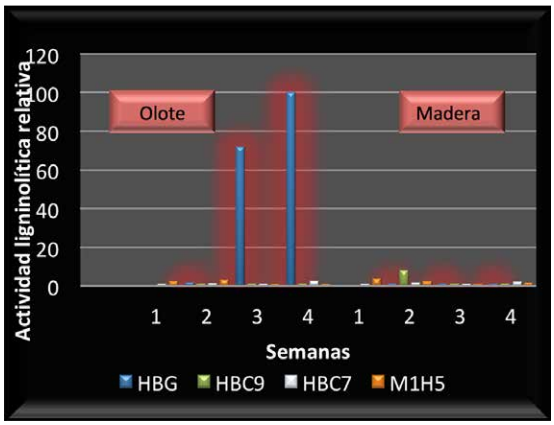


Figura 3. Actividad relativa de Lac. La cepa HBG muestra la mejor actividad ligninolítica, teniendo al olote como soporte.

En la prueba para MnP la cepa HBG desarrollada en madera como soporte, presentó la mejor actividad de esta enzima en la segunda semana de incubación, sin embargo, no fue así en la tercera y cuarta semana. En comparación con la misma cepa crecida en olote como soporte, se observó un aumento progresivo de la actividad ligninolítica durante las 4 semanas de incubación. La cepa HBC9, tuvo actividad ligninolítica para esta enzima con ambos soportes en la segunda semana de haber sido incubados. Sin embargo, en la tercera y cuarta semana la actividad ligninolítica disminuyó significativamente. Con la cepa M1H5 sólo se observó actividad ligninolítica con el olote como soporte en la tercera semana de inoculación, con la madera se observó actividad ligninolítica progresiva a partir de la segunda a la cuarta semana de haber sido inoculada. Sin embargo, esta actividad no es comparable con la actividad de la cepa HBG. Por último, la cepa HBC7 tuvo actividad ligninolítica con el olote en la segunda semana de desarrollo y disminuyó en la tercera y cuarta de semana. Con la madera se observó el incremento de la actividad ligninolítica de la segunda a la cuarta semana de crecimiento. Actividad que no es comparable con la cepa HBG, ver figura 4.

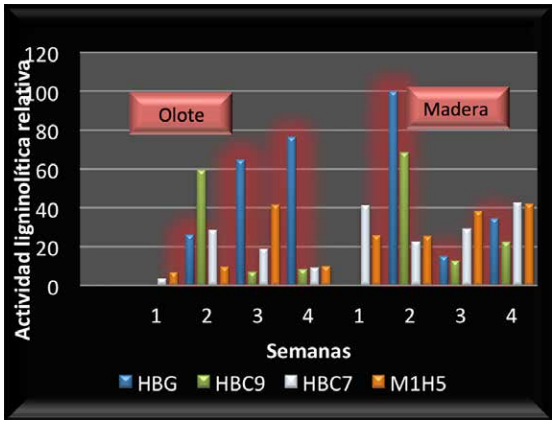


Figura 4. Actividad ligninolítica de MnP. La cepa HBG con el olote como soporte muestra un aumento consistente de la actividad durante el periodo de incubación.

Las cepas que presentaron actividad ligninolítica de LiP fueron HBC7, HBC9 y M1H5, confirmando la prueba cualitativa. La cepa HBG no presentó actividad para esta enzima con ninguno de los soportes. Se observó que la cepa HBC7 mostró la mayor actividad en la última semana de incubación con olote, sin embargo, su comportamiento durante todo el periodo de muestreo no fue consistente ya que se observó actividad en la segunda semana de crecimiento, pero disminuyó en la tercera semana. Con la madera la actividad ligninolítica no fue importante. En comparación la cepa M1H5, mostró un aumento progresivo de la actividad ligninolítica con el olote como soporte desde la primer hasta la tercera semana de crecimiento y en la cuarta semana se aprecia una disminución de la actividad. Con la madera se observó la mayor actividad ligninolítica en la tercera semana de crecimiento. No obstante, en la primera, segunda y cuarta semana se observa una baja actividad ligninolítica (Figura 5).

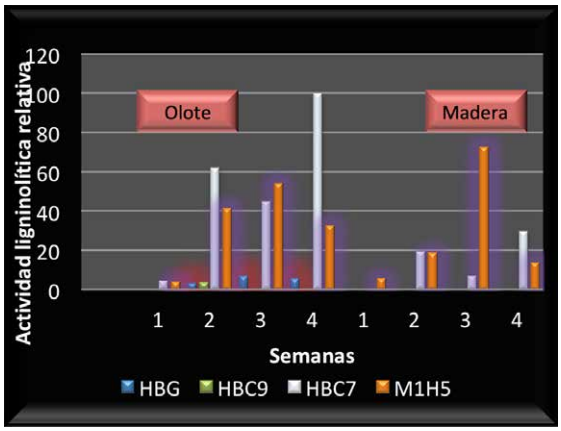


Figura 5. Actividad relativa de LiP. La cepa M1H5 muestra una actividad consistente con ambos soportes de crecimiento

Conclusiones

Las cuatro cepas crecieron en los soportes de madera y olote, sin embargo en el olote mostraron un mejor desarrollo en menor tiempo, por lo que se recomienda utilizar este soporte para el crecimiento de las cepas utilizadas en este trabajo.

En las pruebas cualitativas de la actividad ligninolítica la cepa HBG dió positivo para la prueba de Lac y MnP. Las cepas HBC9, HBC7 y M1H5 resultaron positivas para la prueba de LiP.

Para la determinación de la enzima Lac, la cepa HBG mostró la mayor actividad ligninolítica con el olote como soporte; las tres cepas restantes no presentaron actividad para esta enzima.

En la prueba con MnP las cuatro cepas mostraron actividad enzimática, siendo la cepa HBG crecida en olote la que presentó una actividad consistente durante las cuatro semanas de crecimiento.

En el caso de la enzima LiP las cepas HBC7, HBC9 y M1H5 crecidas en olote mostraron actividad; la cepa M1H5 presentó una actividad consistente durante las tres primeras semanas de crecimiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana por el soporte financiero otorgado a través del proyecto (CB027-13).

Referencias

Acevedo F., Pizzul L., Castillo M. P., Cuevas R., Diez M. C. (2011). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by the Chilean white-rot fungus *Anthracophyllum discolor*. *Journal of Hazardous Materials*. 185: 212-219.

Bautista Z. F. (1999). Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Vol. 1. Universidad Autónoma de Yucatán Mérida, Yucatán México, 1: 22-29.

Call H. P., Mücke I. (1997). History, overview and applications of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator-systems (Lignozym®-process). *Journal of Biotechnology*, 53: 163-202.

Cruz Colín M., Cuevas Díaz M., Sánchez Díaz L., Rodríguez Sena J., Alamina Neyra G., Castañeda Briones M. T., Ávila Jiménez M., García Franco F. (2011). Perfil microbiano durante el proceso de composteo de hidrocarburos adicionando residuos de caña de azúcar. 20 Conferencia de Química. Santiago de Cuba, Cuba.

Gan S., Lau E. V., Ng H. K. (2009). Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials.* 172: 532-549.

García Oduardo N., Bermúdez Savón R. C., Téllez Suarez I., Chávez Toledano M., Perraud Gaime I. (2017). Enzimas lacasa en inóculos de *Pleurotus* spp. *Tecnología Química*. 37: 33-39.

Harvey J. P., Christopher T. F. (2001). The biochemistry of ligninolytic fungi. Editorial G. M. Gadd. 1ª Edición. p. 27-51.

Jiménez B. R. (2017). Introducción a la contaminación de suelos. Editorial Mundi-Prensa. 1ª Edición. p. 50-60.

Juárez Díaz O. G. (2014). Estudio del efecto del pH en la degradación de hidrocarburos en suelos con hongos. Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.

Kapich A. N., Prior B. A., Botha A., Galkin S., Lundell T., Hatakka A. (2003). Effect of lignocellulose-containing substrates on production of ligninolytic peroxidases in submerged cultures of *Phanerochaete chrysosporium* ME-446. *Enzyme and Microbial Technology*, 34: 187-195.

Kubicek C. P. (2012). Fungi and Lignocellulosic Biomass. Editorial Wiley-Blackwell. 1ª Edición. p. 30-45.

Kuppusamy S., Thavamani P., Venkateswarlu K., Lee Y. B., Naidu R., Megharaj M. (2017). Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere*, 168: 944-968

Steffen K. T., Hofrichter M., Hatakka A. (2000). Mineralisation of 14C-labelled synthetic lignin and ligninolytic enzyme activities of litter-decomposing basidiomycetous fungi. *Appl. Microbiol. Biotechnol*., 54: 819-825.

Tien M., Kirk T. K. (1988). Lignin Peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. *Methods in Enzymology,* 161: 238-248.

Wan C., Li Y. (2012). Fungal pretreatment lignocellulosic biomass*. Biotechnology Advances*, 30: 1447-1457.

Wolfenden B. S., Wilson R. L. (1982). Radical cations as reference chromogens in kinetic studies of one-electron transfer reactions: pulse radiolysis studies of 2,2′-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate). *J. Chem. Soc.*, 2: 805-812.

Desarrollo de un biosensor para el análisis de la inhibición enzimática causada por fisostigmina

Alarcón Angeles Georgina[1]*, Santana Hernández Aaron Andrés[1], Castañeda Briones María Teresa[2], Gómez Hernández Martin[1].

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calzada del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México, 04960, México

[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: galarcon@correo.xoc.uam.mx

Recibido:
08/julio/2018

Aceptado:
20/septiembre/2018

Palabras clave:
Biosensor, nanoparticulas, fármaco

Keywords:
Biosensor, nanoparticles, drug

RESUMEN

La inhibición enzimática se considera el punto clave en aplicaciones clínicas y farmacoterapia, es por ello que el uso de biosensores enzimáticos es una buena alternativa en la evaluación de los fármacos. En este trabajo se presenta el desarrollo de un biosensor enzimático, basado en la inmovilización de nanopartículas de oro-Acetilcolinesterasa vía crosslinking. La actividad enzimática se evaluó por amperometría, parámetros como concentración de la enzima y del sustrato, pH y potencial de trabajo aplicado (Ea) fueron optimizados. Los resultados mostraron que la respuesta del biosensor es lineal con r^2 = 0.999, con sensibilidad de 27.621 μA/mM. LOD = 0.022 mM y LOQ = 2.29 mM, el coeficiente de variación fue de 1.72 %, el tiempo de respuesta fue inferior a 0.1 s, además se encontró que no hay diferencias significativas intra e inter biosensores. El biosensor fue viable para la evaluación del efecto farmacológico de fisostigmina a través de la inhibición enzimática, causada por el fármaco.

ABSTRACT

Enzyme inhibition is considered the key point in clinical applications and the pharmacotherapy, so, use of enzymatic biosensors is a good alternative for drug evaluation. This paper presents development of enzymatic biosensor, based on the immobilization of gold nanoparticles-Acetylcholinesterase via crosslinking. The enzymatic activity was evaluated by amperometry, parameters such as enzyme, and substrate concentration, pH and applied work potential (Ea), were optimized. Results show a linear response of the biosensor with r^2 = 0.999, and sensitivity of 27.621 μA/mM. LOD = 0.022 mM and LOQ = 2.29 mM, the coefficient of variation was 1.72 %, while the response time was less than 0.1 s. It was found that there are no significant differences intra and inter biosensors. The biosensor was suitable for the evaluation of the pharmacological effect of physostigmine through enzymatic inhibition, caused by the drug by cross-linking with glutaraldehyde in a multi-layer deposition.

Introducción

La química analítica tiene un papel importante en el desarrollo y aplicación de métodos analíticos para el análisis de diversas sustancias de interés biológico. Sustancias químicas tóxicas, metales pesados, microorganismos patógenos y fármacos, son analizados con el fin de evitar enfermedades e incluso la muerte, el aseguramiento de la calidad tanto de los medicamentos, alimentos, así como el medio ambiente, es de gran importancia para la preservación de la salud. Por lo que surge la exigencia de nuevos métodos que sean confiables, rápidos con alta sensibilidad, alta selectividad, de fácil manejo, de bajo costo y en tiempo real (Alarcón et al., 2016).

En particular uno de los retos en la industria farmacéutica es la evaluación de los efectos farmacológicos, aspectos como la inhibición enzimática se considera el punto clave en aplicaciones clínicas y farmacoterapia. Para lo cual, se requiere del desarrollo de nuevos métodos analíticos con límites de detección muy bajos, con alta selectividad, ser simples, de fácil operación y económicos, de allí que el uso de biosensores electroquímicos surge como alternativa para la evaluación de los fármacos y sus efectos.

Varios medicamentos como fisostigmina, neostigmina, codeine, alopurinol, metimazol y moclobemida inducen la inhibición de las enzimas diana implicadas en diversas enfermedades (Medyantseva et al., 2017; Felz et al., 2015; Mohiuddin et al., 2016). En consecuencia, los biosensores basados en la inhibición enzimática se perfilan como una herramienta esencial para el monitoreo los fármacos.

Entre los ejemplos de biosensores destacan aquellos se basan en la interacción enzimática, como es el caso de aquellos que funcionan a través de la acetilcolinesterasa, una enzima necesaria para el funcionamiento normal del sistema muscular y nervioso periférico y central en los seres vivos, esta es utilizada en la detección de pesticidas como el paraoxón y fármacos como la fisostigmina que inhiben su actividad (Jha and Ramaprabhu, 2010; Vandeput et al., 2015).

Es importante señalar que las sustancias que pudiesen actuar como inhibidores de la acetilcolinesterasa son potencialmente tóxicas, por lo que es necesario conocer su concentración en el agua, los alimentos, así como para la fabricación de fármacos (Vandeput et al., 2015; LeDoux, 2011).

Los estudios destinados a la determinación y cuantificación de sustancias inhibidoras de la acetilcolinesterasa permiten prevenir daños en la salud de los seres vivos que puedan mantener contacto con éstas y mejorar los estándares de calidad relacionados a la liberación de productos que las contengan, por lo que el uso de biosensores es una buena alternativa al ser un método de análisis rápido.

En este sentido, el éxito en la evaluación farmacológica de diversos fármacos en sistemas biológicos dependerá del biosensor usado, para lo cual se debe considerar que la construcción de un biosensor, la elección de una matriz apropiada (electrodo-transductor-enzima) y el procedimiento de inmovilización de la enzima como los factores más importantes que afectan o favorecen el rendimiento analítico.

Otro factor importante radica en el transductor, por lo que, la modificación de los electrodos con materiales adecuados facilita las reacciones electroquímicas de los compuestos redox, este fenómeno generalmente aumenta la selectividad y la sensibilidad de las determinaciones. Como ya es sabido ciertos complejos metálicos pueden catalizar la electro-oxidación ó electro-reducción de algunos compuestos química y biológicamente importantes. Se ha reportado que los procesos electroquímicos pueden mimetizar el comportamiento redox realizado por enzimas a nivel biológico por lo que resulta interesante el análisis de los fármacos por técnicas electroquímicas. Recientemente el uso de nanomateriales (NMs), ha potenciado el desarrollo de los biosensores electroquímicos (Kurbanoglu et al., 2017), al incluir los NMs se mejora la conductividad, la estabilidad y los límites de detección.

En este trabajo se presenta el desarrollo de un biosensor electroquímico basado en películas de nanopartículas de oro-acetilcolinesterasa (ACh) inmovilizando via croslinking con glutaraldehído, este biosensor fue usado para el monitoreo de la actividad enzimática de ACh, se presenta el efecto farmacológico de fisostigmina.

Metodología

Materiales y reactivos

Materiales y reactivos: La acetilcolinesterasa de *Electrophorus electricus* (anguila eléctrica), la albúmina bobina sérica, el glutaraldehído, el yoduro de Acetiltiocolina (ACh), las sales necesarias para la elaboración de las soluciones buffer de fosfatos (PBS) así como el $HAuCl_4$ fueron adquiridas de Sigma Aldrich. Las mediciones voltamperométricas cíclicas y cronoamperométricas fueron llevadas a cabo en un potenciostato AUTOLAB PSGSTAT-12 controlado por el software NOVA 1.6, usando una celda Cell Stand C3. Los estudios amperométricos se llevaron a cabo con

electrodos serigrafiados de carbono que consistían en un electrodo de trabajo de tinta de grafito, con un diámetro de 3 mm, un pseudoelectrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo igualmente de tinta de grafito.

Mediciones Electroquímicas

Para la determinación del potencial óptimo se realizaron pruebas cronoamperométricas en las que se sometió al electrodo a potenciales de 0.1 a 1 V en intervalos de 120 s con variaciones del potencial de 0.1 V y registrando la respuesta analítica (Amperios), para este fin se utilizó una solución ACh 0.5, mM en buffer de fosfatos 0.01 M. Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

Preparación de la solución de NPsAu

Se utilizó la técnica de Turkevich para la producción de nanopartículas de oro (AuNPs); la síntesis se realizó a partir de una solución de $HAuCl_4$ 25 mM, una vez que sal de oro disuelta en agua se llegó a ebullición se hizo la adición del agente reductor (citrato de sodio, 1 % m/v), y se dejó ebullir hasta la formación coloidal (cambio en la coloración de amarillo tenue a rojo carmín).

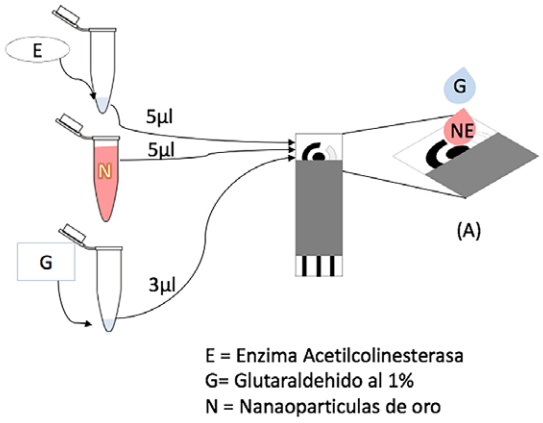


Figura 1. Representación esquemática del biosensor.

Para el análisis de precisión de la señal, las mediciones se hicieron por sextuplicado en buffer de fosfatos 0.01 M, pH 7, a temperatura ambiente y considerando un tiempo de estabilización de 5 min y uno de aplicación de potencial de 2 min, a una concentración de ACh 0.5 mM.

Una vez determinado el potencial óptimo, se determinó el pH óptimo del biosensor por cronoamperometría, para lo que se prepararon buffers de fosfato calibrados del pH 4 al 10, todos los experimentos de pH se realizaron con una solución de ACh de concentración 0.5 mM, para lo cual se usó una celda típica de 3 electrodos con capacidad de 10 mL.

Las curvas de calibración y la determinación de la constante de Michaelis-Menten (*Km*) se llevaron a cabo por cronoamperometría, con un tiempo de estabilización de 5 min y uno de aplicación de 2 min para la curva de calibración (0.1 mM - 0.7 mM).

La determinación de la inhibición de la enzima se llevó a cabo dejando incubar el biosensor en una solución de fisostigmina 0.2 mM durante 10 min y comparando las corrientes obtenidas antes y después de su interacción con el fármaco. Para lo cual se usó una solución de ACh de concentración 5 mM (concentración de saturación).

Resultados y discusión

La caracterización de las AuNPs se realizó en la región espectral del ultravioleta-visible, donde el espectro de absorción de éstas, muestra una banda con un máximo de absorción en λ= 520 nm (Figura 2), este máximo es característico de AuNPs cuyo tamaño se encuentra en el orden de 20 nm (Yunjie, 2004), con el análisis espectral.

La determinación del tamaño de las AuNPs se realizó utilizando microscopía de transmisión, electrónica, TEM por sus siglas en inglés, la imagen muestra que las AuNPs sintetizadas presentan un tamaño de alrededor de los 20 ± 2.0 nm (Figuras 3a y 3b).

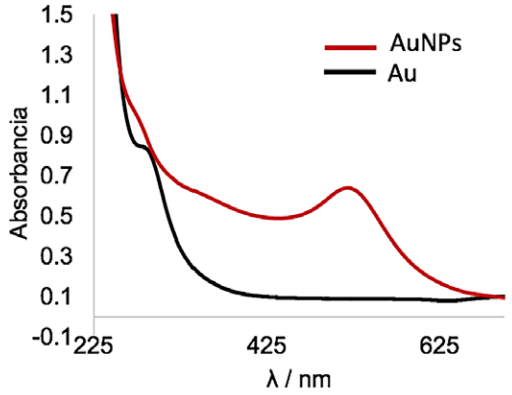


Figura 2. Espectros de absorción UV-Vis de oro (línea negra) y nanoparticulas de oro (línea roja).

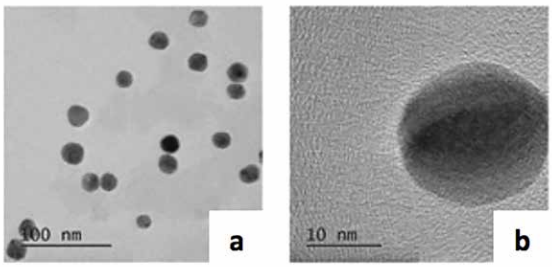


Figura 3. Imágenes del TEM de nanopartículas de oro.

Para las pruebas de determinación de potencial, se obtuvo que el valor óptimo fue de 0.8 V (Figura 4a); el análisis de precisión del sistema arrojó un coeficiente de variación de 1.72 %, para lo cual se usó una concentración de ACh de 0.3 mM. La prueba F se realizó para la evaluación de la respuesta entre los electrodos, Fcal 1.2 con n=6, con lo que se considera que no hay diferencias significativas entre las lecturas, para las pruebas de pH el óptimo fue de 7.5 (Figura 4b). A partir de las condiciones óptimas se evaluó la linealidad del sistema en función de la concentración del sustrato, se determinó r^2 = 0.999, con sensibilidad de 27.621 µA/mM. LOD = 0.022 mM y LOQ = 2.29 mM (Figura 4c),

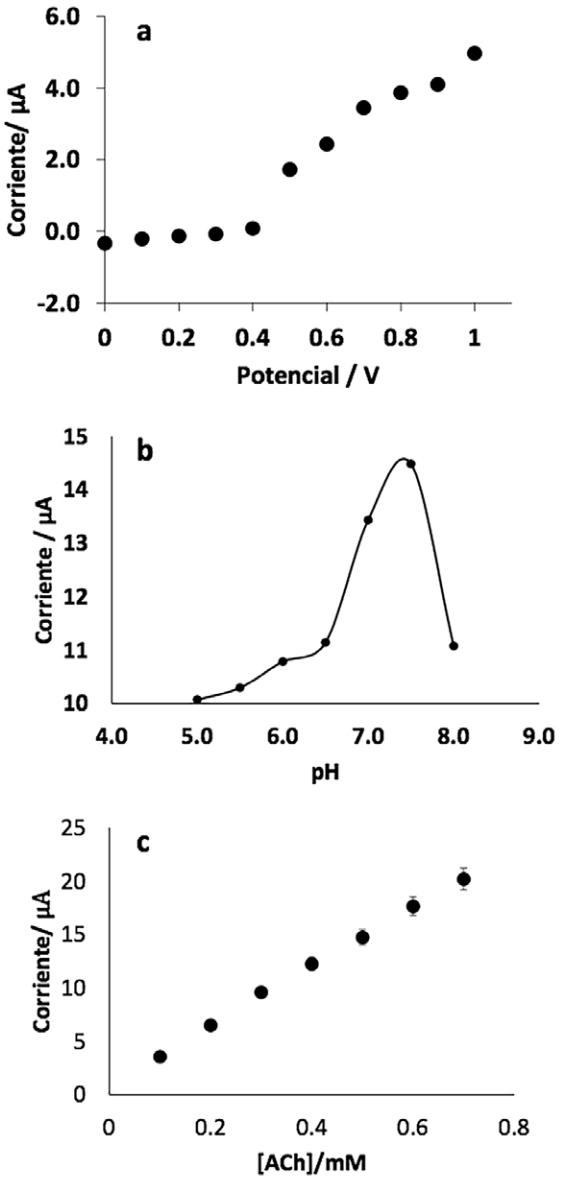


Figura 4. Factores que afectan la respuesta del biosensor a) Potencial aplicado, b) pH y c) concentración de sustrato.

Por otra parte, el valor de la *Km* y la corriente máxima (*Imax*) se calculó usando la ecuación de Linewaver-Burk (Figura 5a), obteniendo un valor de 0.027 mM, 10 veces por debajo de lo reportado por Pohanka et al., 2011.

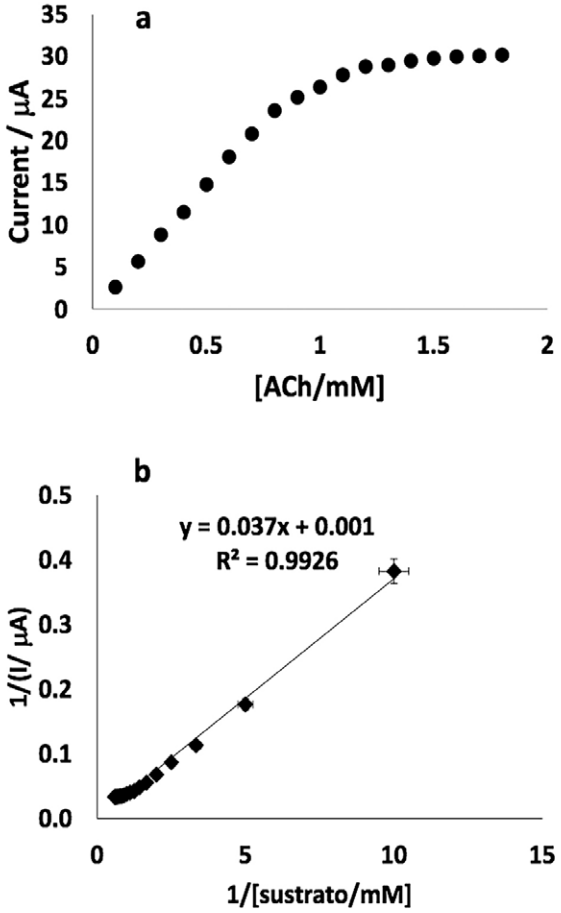


Figura 5. a) Curva de calibración con la que se obtuvo el modelo de Lineweaber-Burk b) Gráfico del modelo de Lineweaber-Burk para la determinación de la constante de Michaelis-Menten.

Para la determinación de la inhibición fue necesario alcanzar la saturación de la enzima por lo que determinó una concentración de sustrato de 1 mM.

La inhibición se midió como:

$$\%I = (Io-I) / Io$$

Donde Io es la corriente del sustrato inicial, I la corriente del sustrato después de la inhibición.

Entre los resultados preliminares se obtuvo la curva de calibración en el intervalo de concentración de 12 a 200 µM de fisostigmina, la cual mostró linealidad en función

del logaritmo de la concentración de fármaco, con r^2 = 0.998 (Figura 6), un límite de detección (LOD) de 1.18 µM. Cabe señalar que estos resultados son favorables en comparación con lo reportado en la literatura donde se ha reportado la determinación hasta 50 µM (Milkani et al., 2011).

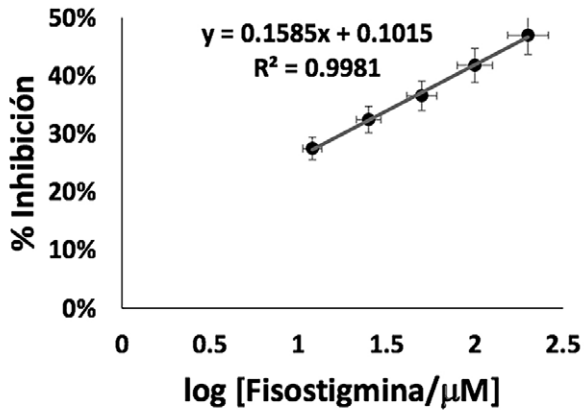


Figura 6. Porcentaje de inhibicion de fisostigmina a partir de la inhibición de la enzima ACh.

Además, cabe señalar que los resultados preliminares muestran que para alcanzar el 90 % de la inhibición de la acetilcolinesterasa por fisostigmina se requiere un tiempo de incubación de 180 min, para 19 mU de enzima.

Conclusiones

Los resultados obtenidos contribuyeron a la optimización del método y composición del biosensor a fin de obtener las señales más estables, reproducibles y con menor tiempo de respuesta. Se encontró que el método empleado en la fabricación del biosensor es óptimo, ya que no existen diferencias significativas entre los biosensores. Se encontró que el uso de las nanopartículas mejoró la señal y estabilidad del biosensor. Los estudios preliminares muestran la factibilidad de uso del biosensor para el análisis del efecto del fármaco sobre la enzima, mostrando que a mayor concentración de fármaco y tiempo de interacción fármaco-enzima, la inhibición producida puede llegar hasta un 90 %. Algunas perspectivas de este trabajo son: Evaluar la cinética y caracterizar la inhibición enzimática, así como aplicar el biosensor en muestras reales.

Agradecimientos

Aaron Andrés Santana Hernández desea dar las gracias a la Academia Mexicana de Ciencias y al Instituto Tecnológico de Mérida, Ingeniería bioquímica por la beca otorgada.

Referencias

Alarcón-Angeles G., Álvarez-Romero G. A., Merkoci A. (2016). Emerging Nanomaterials for Analytical Detection, Comprehensive Analytical Chemistry. 1ra Ed. Elsevier, p.195-240.

Hai A., Ben-aim D., Korbakov N., Cohen A., Shappir J., Oren R., Spira M. E., Yitzchaik S., (2006). Acetylcholinesterase-ISFET Based System for Detection of Acetylcholine and Acetylcholinesterase inhibitors. *Biosen. Bioelectron.,* 22: 605–612.

Medyantseva E. P., Brusnitsyn D. V., Varlamova R. M., Maksimov A. A., Konovalova O. A., Budnikov H. C. (2017). Surface modification of electrodes by carbon nanotubes and gold and silver nanoparticles in imonoaminoxidase biosensors for the determination of some antidepressants. *J. Anal. Chem.,* 72: 362–370.

Milkani E., Lambert C. R., Mc Gimpsey W. G. (2011). Direct detection of acetylcholinesterase inhibitor binding with an enzyme-based surface plasmon resonance sensor. *Anal. Biochem.,* 408: 212–219.

Fenzl C., Genslein C., Zöpfl A., Baeumner A. J., Hirsch T. (2015). A photonic crystal based sensing scheme for acetylcholine and acetylcholinesterase inhibitors. *J. Mater. Chem.* B, 3: 2089–2095.

Jha N., Ramaprabhu S. (2010). Development of Au nanoparticles dispersed carbon nanotube-based biosensor for the detection of paraoxon. *Nanoscale*, 2: 806-810.

Kurbanoglu S., Ozkan S. A., Merkoçi A. (2017). Nanomaterials-based enzyme electrochemical biosensors operating through inhibition for biosensing applications. *Biosens. Bioelectron.,* 89: 886–898.

Mohiuddin M., Arbain D., Islam A. K. M. S., Ahmad M. S.; Ahmad M. N. (2016). Alpha-Glucosidase Enzyme Biosensor for the Electrochemical Measurement of Antidiabetic Potential of Medicinal Plants. *Nanoscale Res. Lett.,* 11: 95.

Pohanka M., Hrabinova M., Kuca K., Simonato J. P., (2011). Assessment of Acetylcholinesterase Activity Using Indoxylacetate and Comparison with the Standard Ellman's Method. *Int. J. Mol. Sci.*, 12: 2631-2640.

Microbiología

Caracterización parcial fenotípica y del 16S rDNA de bacterias promotoras para el desarrollo vegetal

Monsalvo-Reyes Alejandro Cruz*, Sánchez José Roberto, Molina-González María Graciela.

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Av de Los Barrios No. 1. Col Los Reyes Iztacala. Tlalnepantla. Edo de Méx. CP. 54090

* Autor para correspondencia: reyesac2001@gmail.com

Recibido:
08/mayo/2018

Aceptado:
01/agosto/2018

Palabras clave:
BPCV, 16s rDNA, colección de cultivos bacterianos

Keywords:
BPCV, 16s rDNA, colección de cultivos bacterianos

RESUMEN

Los microorganismos de suelo guardan una relación estrecha con las plantas, en particular las bacterias pueden auxiliar de manera simbiótica o no. El estudio de las bacterias promotoras en el crecimiento vegetal es limitado por lo que este trabajo pretende contribuir en el conocimiento de algunas característica fenotípicas y genotípicas de cepas bacterianas para el desarrollo vegetal. Se solicitaron dos cepas bacterianas crioconservadas de la Colección de Cultivos Bacterianos de FES-Iztacala UNAM para su análisis. Se realizó activación de las cepas, análisis fenotípico; morfología colonial, tinción de Gram, caracterización bioquímica: Oxidación-Fermentación, Catalasa, Oxidasa e Indol, amplificación y secuenciación de la región 16S rDNA para analisis de BLAST en GenBank. Adicionalmente se uso como referencia DNA genómico de las cepas AAA1, SRA1 y RRJ1 caracterizadas por morfología y bioquímica previamente e identificadas como *Pseudomonas sp*. La cepa RH8530 fue identificada como *Rhizobium tropici* por pruebas tradicionales y similitud de 80% con *Sinorhizobium meliloti*. El análisis molecular determinó en dos DNA genomico de las cepas de referencia inconsistencia en su caracterización.

ABSTRACT

The soil microorganisms are closely related to the plants, in particular the bacteria can help in a symbiotic manner or not. The study of the promoter bacteria in plant growth is limited so this work aims to contribute to the knowledge of some phenotypic and genotypic characteristics of bacterial strains for plant development. Two cryopreserved bacterial strains were requested from the Bacterial Culture Collection of FES-Iztacala UNAM for analysis. Activation of the strains was performed, phenotypic analysis; Colonial morphology, Gram stain, biochemical characterization: Oxidation-Fermentation, Catalase, Oxidase and Indole, amplification and sequencing of the 16S rDNA region for BLAST analysis in GenBank. Additionally, DNA genomic of strains AAA1, SRA1 and RRJ1 characterized by morphology and biochemistry previously identified as *Pseudomonas sp*. Strain RH8530 was identified as *Rhizobium tropici* by traditional tests and similarity and 80% with *Sinorhizobium meliloti*. The molecular analysis determined in two DNA genomic strains of reference inconsistency in its characterization.

Introducción

Las plantas son una parte vital de la biodiversidad, es un recurso esencial del planeta de suma importancia económica, cultural, alimenticia y medicinal, a nivel mundial, debido a esto han tenido un desarrollo antropocéntrico, (Secretaria del Convenio sobre la Diversidad Biológica, 2009). Las plantas despliegan una gran variedad de interacciones con organismos de los suelos (bacterias, hongos, protistas y animales), abarcan toda la gama de posibilidades ecológicas (competitivo, explotador, neutral, comensales, mutualistas). A lo largo de la ciencia vegetal moderna, la mayoría de los estudios de interacción se han centrado sobre el atenuante de los efectos patogénicos como la herbívora e infección (Strange y Scott, 2005; Zhang et al., 2013), o atenuando las condiciones de estrés abiótico (Yaish et al., 2016; Meena et al., 2017). También ha habido un interés que data de mucho tiempo atrás, el de caracterizar las interacciones ecológicas positivas que promueven el crecimiento de las plantas.

Las bacterias promotoras de crecimiento vegetal (BPCV), o conocidas como "plant growth-promoting bacteria (PGPB)", son un grupo de diferentes especies bacterianas que pueden incrementar el crecimiento y

la productividad vegetal (Torriente, 2010). Favorecen el crecimiento vegetal de manera directa: fijación de nitrógeno atmosférico, producción y síntesis de sideróforos, solubilización de minerales, síntesis de fitohormonas (auxinas, citocininas y giberelinas), síntesis de la enzima ACC desaminasa e indirecta: biocontrol de fitopatógenos, producción de antibióticos, reducción de fierro, resistencia sistémica inducida, y enzimas líticas de pared celular (Olanrewaju et al., 2017)

El número de publicaciones asociadas con microorganismos promotores del crecimiento de plantas ha tenido un aumento exponencial (Finkel et al., 2017), en particular, sobre los géneros bacterianos *Rhizobium*, *Sinorhizobium*, *Azorhizobium*, *Allorhizobium*, *Mesorhizobium*, *Bradyrhizobium, Frankia, Azoarcus*, *Achromobacte*r, *Burkholderia* y *Herbaspirillum* (Babalola, 2010; Pérez-Montaño et al., 2014; Turan et al., 2016), todas fijadoras de nitrógeno simbióticas y las principales bacterias no simbióticas estudiadas son *Azotobacte*r, *Azospirillum*, *Bacillus*, y *Klebsiella* sp.

Otros géneros bacterianos estudiados por su importancia para solubilizar compuestos de fosfato inorgánico (fosfato mineral), tales como fosfato di y tricalcio de fosfato, hidroxiapatita y fosfato de roca, son *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhizobium*, *Burkholderia*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Micrococcus*, *Aerobacter*, *Flavobacterium* and *Erwinia* (Rodríguez et al., 2006). Cepas de los géneros *Pseudomonas*, *Bacillus* y *Rhizobium* están considerados entre los solubizadores de fosfato más potente (Banerjee et al., 2010). Sin embargo, los trabajos de investigación enfocados a las BPCV se han basado principalmente en el reconocimiento de las características de interacción con las plantas, siendo necesario estudios en sus características bioquímicas, genéticas y fisiológicas de las BPCV lo que redundaría en un manejo integral incluyendo la posibilidad de manipulación genética de cepas "óptimas", esto de acuerdo con lo reportado por Olanrewajo et al., (2017).

En relación a lo anterior el establecimiento de colecciones de cultivos bacterianos es la clave para explorar el potencial biológico de las BPCV. Por lo tanto, el presente trabajo pretende contribuir al conocimiento sobre las características fenotípicas y por biología molecular a partir de secuencias del 16S rDNA de dos cepas depositadas para resguardo y tres DNA genómicos usados de referencia, aislados y caracterizadas morfologicamente y bioquimicamente previamente por el grupo de investigación de la Colección de Cultivos Bacterianos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala (CCBIZTA) e identificados presuntivamente como *Pseudomonas sp*, con posibles efectos promotores para el desarrollo vegetal (BPCV).

Metodología

Se utilizaron las cepas bacterianas RT, Az y el DNA genómico de referencia aislado de estudios previos correspondientes a cepas bacterianas SRA1, AAA1 y RRJ1, clave interna de la Colección de Cultivos Bacterianos (CCBIZTA) de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM.

Activación de las bacterias

Las bacterias almacenadas a -20 °C, se activaron en medio YT completo (0.05g de triptona, 0.3 g de extracto de levadura, 0.1g de Cloruro de Calcio y 1% de agar para 100 mL de medio) y medio Ashby 2 (sacarosa 0.5g, Manitol 0.5g, Fosfato de Potasio dibásico, 0.1g, Sulfato de Magnesio 0.02g, Sulfato de Hierro II heptahidratado 5 mg, Cloruro de Sodio 0.02 g, Cloruro de Calcio 0.02 g y 1.5 g de Agar-Agar para 100 mL de medio para *R. tropici* y *A. vinelandii*, respectivamente. Después de 48 h de incubación a 30°C se revisaron las características fenotípicas, según Ruiz (2016) y se realizó la caracterización por la secuencia parcial del 16S rDNA (Molina et al., 2014).

Se utilizaron las características fenotípicas de primera entrada:

- Gram: Es considerada como una técnica diferencial clasificando a las bacterias de acuerdo a la composición de su pared.

- Oxidación-Fermentación: Permite diferenciar el tipo de metabolismo.

- Catalasa: Indica la presencia de catalasas, cataliza la descomposición del peróxido de hidrogeno en oxígeno y agua.

- Oxidasa: Determina si la bacteria produce citocromo.

- Indol: Permite medir la degradación de Triptófano presente en el cultivo bacteriano.

Caracterización parcial del 16S rDNA

Obtención de DNA

Se extrajo el DNA de las cepas bacterianas, por medio del método AP, una asada de cada bacteria se mezcló en 750 µl de Buffer AP (Urea 7M, NaCl 0.35M, Tris Base 0.05M, EDTA 0.02M y Sarcosina 1%), se agito en un Vortex durante 30 min; la mezcla fue centrifugada durante 1 min a 12000 rpm, al sobrenadante se le adiciono fenol y cloroformo v/v para su posterior centrifugación durante 3 min a 12000 rpm (este paso se realizó 2 veces). Se tomo el sobrenadante y se adicionó v/v de isopropanol y 0.1 vol de acetato de amonio 10Mm, después de centrifugar a 12000 por 10 min, se realizó el lavado de la pastilla con 500 µl de etanol al 70% y finalmente se seco a temperatura ambiente. El DNA así obtenido se resuspendió con 50 µl de agua libre de nucleasas.

Reacción en cadena de la polimerasa (PCR)

Para la reacción de PCR se emplearon 100 ng de DNA y los iniciadores FD 5´AGAGTTTGATCCTGGCTCAG 3´ y RD 5´ AAGGAGGTGATCCAGCC 3´. Se utilizo Taq 2X Master Mix de AMPLICON siguiendo las indicaciones del fabricante y en donde cada reacción quedo a una concentración final: buffer 1X, $MgCl_2$ 1.5 mM, 0.4 mM dNTP´s, 0.2 unidades/ uL Amplicon Taq DNA polymerasa y cada primers a 0.2 µM. El volumen final de la reacción fue de 25 µl, aforado con agua grado molecular. La PCR se llevó a cabo en un termociclador marca BIORAD modelo T100 y utilizando el programa de un minuto a 95°C, seguido de 40 ciclos compuestos por 30 segundos a 94°C, 20 segundos a 51°C, un minuto con 10 segundos a 72°C y finalmente 8 minutos a 72°C. El DNA genómico y los productos de PCR se visualizaron en geles de agarosa al 1% con Buffer TAE 1X (40mM Tris-acetato, 1 mM EDTA, pH 8) y teñido con Midori Green Direct de NIPPON genetics, separado a 80V durante 30 min y observados bajo luz ultravioleta (Poutou et al., 2005)

Secuenciación

Finalmente los productos de PCR con peso de 1,500 pb se secuenciaron por el método Sanger, usando la química BigDye Terminator versión 3.1 Sequencing Kit, movilidad soporte polímero DT3100pop7(BD)v3 con capilares de 50cm y un tiempo de electroforesis de secuencia: 2 h, 30 min, secuenciación automatizada equipo ABI 3130xl Genetic Analyzer (Applied Biosystem HITACHI), laboratorio Bioquimica Molecular FES-Iztacala-UNAM. La secuencia obtenida se comparó realizando BLAST con secuencias de genomas en la base de datos National Center for Biotechnology Information (NCBI).

Resultados y Discusión

Característica morfológica y bioquímicas de *R. tropici*

Las colecciones de cultivos bacterianos se construyen a partir de aislados de muestras de humano, animales y del ambiente. En el caso de las bacterias ambientales se han realizado trabajos sobre diversas áreas de estudio, una de ellas es el uso de microorganismos para promover el crecimiento vegetal o plantas (BPDV). Las investigaciones en su gran mayoría se enfocan en la asociación planta-bacteria en campo o invernaderos (Mwenda et al., 2018; 9. Kontopoulou et al., 2017; Igieton y Babalola, 2018). El conocimiento sobre características partículares de las bacterias *per* se, se logra obtener en el laboratorio.

En relación a lo anterior en este trabajo se utilizaron dos bacterias *Azotobacter vinelandii* y *Rhizobium tropici,* además de tres productos de extracción genómica, de origen bacteriano, uno de ellos pertenece a *Pseudomonas fluorescens* considerada como una BPDV. Las bacterias como los productos genómicos pertenecen a la Colección de Cultivos Bacterianos de la FES-Iztacala (CCBIZTA). Las bacterias de la colección se almacenan en congelación por lo que para cualquier prueba que se solicite realizar, es necesaria primero la activación. La cepa *A. vinelandii* (Az) no se pudo recuperar del congelado aun cuando se probaron varios medios de cultivo incluyendo uno específico para el género. Para la cepa correspondiente a *R. tropici* fue exitosa la activación, por lo que se procedió a la extracción genómica y caracterización fenotípica.

El cultivo de la cepa *Rt* tiene la morfología clásica de la colonias bacterianas; colonias pequeñas, blanquecinas y mucosas (Figura 1). Esta morfoloía colonial es similar a la cepa *R. tropici*, utilizada en la industria. El desarrollo

de colonias sobre la superficie de un agar, permite al microbiólogo identificar las bacterias debido a que cada especie y cepa bacteriana tiene una forma y aspectos característicos.

Las características de la morfología colonial se resumen en la Tabla 1, en esta misma se puede visualizar la morfología microscópica y características bioquímicas. *R. tropici* es un bacilo Gram negativo que fermenta la glucosa y lactosa, por tanto carecen de citrocomo oxidasa.

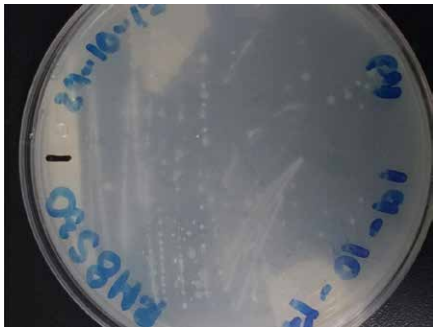


Figura 1. Cultivo de *Rhizobium tropici* en medio YB

Tabla 1. Características bioquímicas, morfología colonial y microscópica de *Rhizobium tropici*

Características de la colonia	
Morfología	**Resultados**
Forma	Circular
Borde	Liso
Elevación	Concava
Superficie	Lisa
Tamaño	Pequeño
Color	Blanquesino
Consistencia	Mucoide
Transmisión de la luz	Opaca
Reflexión de la luz	Mate
Aspecto	Seco
Morfología microscópica	Bacilo
Característica bioquímicas	
Prueba bioquímica	**Resultados**
Tinción de Gram	Negativa
Oxido/Fermentativo	Fementativo
Fementación de lactosa	Positiva
Oxidasa	Negativa
Catalasa	Positiva
Indol	Negativo

La evaluación presuntiva de una bacteria se basa en la morfología colonial, para ello se toma en cuenta las características: Elevación: Plana, bajo convexa, convexa rugosa, crateriforme y convexa y cóncava, Bordes: liso, dentado, ondulado, lobulado, cremado, ciliado y ramosa (más común liso), Superficie: Lisa y Rugosa, Forma: Circular, ondulada y obulada, Tamaño: puntiforme, pequeña, mediana y grande, Transmisión de la luz: opaca o translucida, Reflexión de la luz: Mate y Brillante, Aspecto: Húmedo y Seco, Consistencia: Butirosa (brillante, húmeda y translucida), Mucoide (como moco), Vitrea (opaca, seco) y seca (si es dura), Pigmento: Color (rojas, verdes, etc.) y olor. La cepa RT, como se puede observar en la Figura 1 y la descripción en la Tabla 1, las caracteristicas morfologicas y bioquimicas obtenidas coincidieron para la identificacion de bacterias de su mismo género. Es preciso mencionar que pocos son los trabajos en los que se reporta minuciosamente las características de las colonias, uno de los más completos en este aspecto y que concuerda con las morfología colonial de la cepa RT, es el publicado por Cuadrado, Rubio y Santos (2009).

El reconocimiento de las características coloniales permitió seleccionar las pruebas bioquímicas adecuadas para determinar caractéres útiles en su identificación, que permite asegurar su ubicación taxonómica. Las características bioquímicas y microscópicas de las colonias de la cepa *RT*, permitieron identificar el género y demostrar que el cultivo es puro. Para reforzar la identificación se realizó el analisis de similitud correspondiente a la secuencia parcial del 16S rDNA.

PCR de la regíon 16S rDNA

Para evitar interferencia y por tanto errores en una reacción de PCR, es importante considerar entre otros aspectos la cadena molde de DNA. La pureza y concentración es importante en el proceso de amplificación (Bolivar et al., 2014). En este sentido el DNA genómico obtenido presentó una pureza en relación A_{260}/A_{280} 0.265/0.144= 1.84 y una concentración de 265 ng/uL . Se puede visualizar en el gel el DNA genómico correspondiente a las muestras RT, SRA1, AAA1 y RRJ1 (Figura 2).

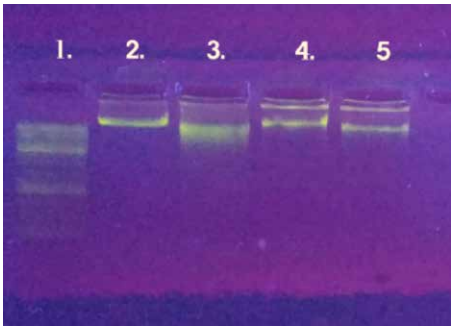


Figura 2. Electroforesis Agarosa 1%, Marcador de peso molecular: 1. MPM , y DNA genómico cepas carriles: 2.RT, 3.SRA1,4. AAA1 y 5. RRJ1.

Los amplicones corresponden al tamaño esperado de fragmentos de 1600 pb utilizando los primers RD y FD (Figuras 3). La muestra SRA1 se realizo por duplicado, aumentando la cantidad de DNA al doble, debido a que en la imagen de DNA genómico se observo degradación del producto genómico.

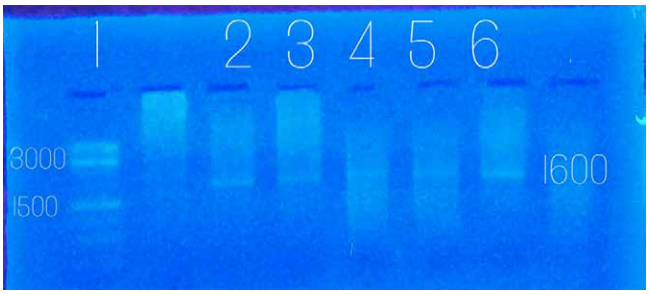


FIGURA 3. Productos de PCR correspondientes a 1600 pb cepas: RT (2), SRA1 (3), AAA1 (4), RRJ1 (5) y SRA1´ (6); con los primers RD y FD correspondiente a la regíon 16S rDNA.

Las secuencias obtenidas se analizaron por similitud utilizando BLAST en la base de datos en el *Gen Bank*. Se obtuvieron secuencias con el 99% de identidad para *Pseudomonas azotoformans* en la muestra de referencia (SRA1) y *Pseudomonas fluorecens* para la muestra de referencia (AAA1). Las dos secuencias restantes presentarón una similitud del 80% de identidad con *Paracoccus* en la muestra de referencia (RRJ1), y *Sinorhizobium meliloti* para la cepa (RH8530). Sin embargo un valor por debajo del 90% valor indica que se trata de un organismo diferente (Tabla 2).

La cepa con clave SRA1 de acuerdo al análisis genético corresponde a *Pseudomona azotoformans*. En 2016 Fang et al., determinaron que *P. azotoformans* es una bacteria que infecta a los granos de cereal, especialmente del arroz. Por lo tanto debido a esta caracteristica no se trata de un organismo con posible uso en la aplicación para el crecimiento vegetal.

Tabla 2. Alineamientos de secuencias puras

Muestra	Primer	Pb	BLAS NCBI	Identidad (%)	CAPS	ID Secuencia
SRA1	FD	746	*Pseudomonas azotomorfans*	99	7/783	HF572854.1
AAA1	FD	865	*Pseudomonas fluorescens*	99	2/876	MF838680.1
RRJ1	FD	101	*Paracoccus*	80	6/126	CP020447.1
RH8530	FD	609	*Sinorhizobium meliloti*	80	24/636	EI256451.1

De acuerdo a Ruiz en 2016 la cepa bacteriana bajo la clave RRJ1 corresponde a *Bordetella parapertusis* pero

en la secuenciación realizada para este trabajo se obtuvo solamente un 80% de similitud con el género *Paracoccus*, como se puede observar en la tabla el número de nucleoticos es muy pequeño por lo que sería conveniente repetir la PCR y secuencia.

La cepa AAA1 de acuerdo al análisis genético corresponde a *Pseudomonas fluorescens* con un 99% de identidad. En el trabajo elaborado por Pérez et. al en 2015, describen a *P. fluorescens* con capacidad de infectar tejidos vegetales debido a que posee el gen *rpoB,* el cual funciona como un controlador de patógenos natural en plantas inhibiendo o incrementando la resistencia a infecciones lo que permite ser clasificada como una BPCV. En otra investigación Ramanathan et. al. en 2002 concluyeron que tiene efectos benéficos sobre cultivos, contribuyendo a la fijación de Nitrógeno, síntesis de fitohormonas y promoción del crecimiento de raíces; así protección contra el crecimiento de hongos en la planta como *Magnaporthe grisea.* Otros estudios en 2014 realizado por Dey et. al y Dell' Amico et. al en 2008, citados por Hayat et al 2010 encontraron que *P. fluorescens* produce sideroforos y ácido acetico-3 indol, promueve la nodulación y produción en cacahuate, y protege a las plantas de canola contra los efectos inhibitorios del calcio.

La cepa RT perteneciente a la colección de cultivos bacterianos de la FES Iztacala, tiene la morfológia clásica del género *Rhizobium*, al realizar el análisis genético y análisis por BLAST se obtuvo solamente una coincidencia de identidad del 80% con *Sinorhizobium meliloti*, este resulta indica que se trata de un organismo diferente. Sin embargo *S. meliloti* también es de gran importancia al ser

una BPCV de la familia *Fabaceae* en particular la alfalfa (Draghi et al., 2017; Santos et al., 2001).

Es importante resaltar que los productos obtenidos de PCR fueron de 1600pb, sin embargo al realizar la secuenciación no fue posible obtener las secuencias completas, las causas probables son debido a posible contaminación con proteinas o residuos fenólicos en la extracción de DNA, degradación de DNA, baja concentración del producto por efecto de la degradación. Es importante resaltar que en la secuenciación del gen que codifica para el rRNA 16S, utilizada para la ubicación taxonómica de bacterias, los criterios que se toman para determinar la identificación de una bacteria dependen del porcentaje de similitud de las secuecnias depositadas en el GENBank al hacer el BLAST.

Se determina como especie taxonómica a aquellas bacterias que tengan una similitud ≥99%, el porcentaje esta entre 95-98% se asegura hasta el nivel de género y < 95%, la ubicación taxonómica quedaba a nivel de familia. Debe de haber una identidad del 99% para ubicar especie y género del 90 al 98%. En el caso de *Pseudomonas fluorescens* AA1, se confirma la identificación. Las cepas bacterianas parcialmente caracterizadas expresaran genes con importancia para el desarrollo vegetal, por lo que al conocer su secuencia genómica se espera que estos coincidan con cepas ya conocidas de la NCBI.

Conclusiones

Con excepción de la cepa RRJ1, se confirma que las cepas utilizadas en este estudio y resguardadas en la Colección de Cultivos Bacterianos de FES Iztacala UNAM (CCBIZTA) son bacterias pertenecientes al grupo de Bacterias Promotoras del Crecimiento Vegetal (BPCV).

El análisis molecular es una herramienta aprovechable para el estudio de la biología que permite realizar clasificaciones taxonómicas con una mayor certeza y fiabilidad en conjunto con las técnicas de la microbiología clásica. Asi mismo el echo de contar con los cultivos bacterianos conservados en una colección, permite seguir trabajando en la caracterización de laboratorio y de campo de las bacterias con la consecuente ventaja de un mejor aprovechamiento.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el proyecto de investigación Caracterización polifásica de cepas bacterianas para establecer una colección de cultivos bacterianos, con clave numero FESI-DIP-PAPCA-2016-28.

Referencias

Babalola O. O. (2010). Beneficial bacteria of agricultura importance. Biotechnol Letter, 32:1559-1570.

Banerjee S., Palit R., Sengupta Ch., Standing S. (2010). Stress induced phosphate solubilizationby Arthobacter sp. And Bacillus isolated from tomato rhizosphere. AJCS,4(6):378-383.

Bolivar A. M., Rojas A., García-Lugo P. (2014). PCR y PCR-Múltiple: parámetros críticos y protocolo de estandarización (PCR and PCR-Multiplex: critical parameters and standardization protocol). Avan Biomed, 3(1): 25-33.

Cuadrado B., Rubio G., Santos W. (2009). Caracterización de cepas de Rhizobium y Bradyrhyzobium (con habilidad de nodulación) seleccionados de los cutivos de frijo caupi (Vigna unguiculata) como potenciales bioinóculos. Rev Colomb. Cienc. Quim. Farm. 38(1):78-104.

Draghi W. O., del Papa M. F., Barsch A., Francisco L. M. J., Puhler A., Niehaus K., Lagares A. (2017). A metabolomic approache to characetrize the acid-tolerance response in Sinorhizobium meliloti. Metabolomics. 13(6):6-10.

Fang Y., Wu L., Qing C. G., and Zhong F. G. (2016). Complete genome sequence of Pseudomonas azotoformans S4, a potential biocontrol bacterium. J Of Biotechnology. 227: 25-26.

Finkel O. M., Castrillo G., Herrera P. S., Salas G. I., Dangl L. J. (2017). Understanding and exploting plant beneficial microbes, Current Opinion in Plant Biology, 38:155-163.

Hayat R., Safdar A., Ummay A., Rabia K., Iftikhar A. (2010). Soil bacteria and their role in plant growth promotion: a review. Ann Microbiol, 60:579-598.

Igiehon N. O. y Babalola O. O. (2018). Rhizosphere microbiome modulators: Contribution of Nitrogen Fixing Bacteria towards sustainable agriculture. Int J. Environ Res Health 15(4), 574-598.

Kontopoulou C. K., Liasis E., Ianetta P. P., Tampakaki A., Savvas D. (2017). Impact of rhizobial inoculation and reduced N supply on biomass production and biological N2 fixation in common bean grown hydroponically. J. Sci Food Agric. 97:, 4353-4361.

Meena K. K., Sorty A. M., Bitla U. M., Choudhary K., Gupta P., Pareek A., Singh D. P., Prabha R., Sahu P. K.. Gupta V. K.,

Singh H. B., Krishanani K. K., Minhas P. S. (2017). Abiotic Stress Responses and Microbe-Mediated Mitigation in Plants: The Omics Strategies. Front. Plant Sci. 8:172 Doi:10.3389/fpls.2017.00172

Molina G. M. G., De la Torre A. R., Monsalvo R. A. C., Torres-Márquez M E., Montarás C. J. A. (2014) Identification of Bordetella bronchsieptica from canine isolates by means of sequencing 16S ribosomal DNA. J. African Microbiology Research. 8(19):1964-1969.

Mwenda G. M., O'Hara G. W., De Meyer, S. E., Howieson, J. G., Terpolilli, J. J. (2018). Genetic diversity and symbiotic effectiveness of Phaseolus vulgaris-nodulating rhizobia in Kenia. System. Appl Microbiol, 41: 291-299.

Olanrewaju, O. S., Glik, B. R., Babalola, O. O. 2017. Mehanisms of action of plan grow promoting bacteria. Word J. Microbiol Biotechnol, 33 (197): 1-16

Pérez A. S., Coto A. O., Echemendia P. M., Ávila Q. G. (2015). Pseudomonas fluorescens Migula, ¿control biológico o patógeno?. Rev. Protección Vegetal. 30 (2): 77-86.

Pérez-Montaño, F. (2014). Plant growth promotion in cereal and legominous agricultural important plants: from microorganism capacities to crop production. Microbiol Res, 169:325-336.

Poutou R. A., Burbano R. E. M., Torres K., Carraseal A. K., Mercado M. (2005). Estandarización de la extracción de adn y valudación de la pcr múltiple para detectar Listeria monocytogenes en queso, leche, carne de res y pollo. Universitas Scientiarum, 10(2):61-78.

Ramanathan A., Shanmugam V., Raguchander T., Samiyappan R. (2002). Induction of systemic resistance in Ragi against blast disease by Pseudomonas fluorescens. Ann. Plant. Protection Sciences.10(2): 313-318.

Rives N; Acebo Y; Hernández A. (2007). Bacterias promotoras del crecimiento vegetal en cultivo de arroz (Oryza sativa L.). Perspectivas de su uso en Cuba. Cultivos Tropicales 28 (2): 29-38

Rodríguez H.., Fraga R., González T., Bashan Y. (2006) Genetics of phosphate solubilization and its potential applications for improving plant growth-promoting bacteria. En: Velázquez E., Rodríguez-Barrueco C. (Ed). First International Meeting on Microbiol phosphate solobulization. pp 15-21Salamanca España. Spring.

Ruiz M. L. E. (2016). Caracterización polifásica de 17 cepas bacterianas del Laboratorio de Bacteriología de la FES Iztacala. Tesis para obtener el titulo de Biólogo. Universidad Nacional Autónoma de México.

Santos, R. Hérouart, D., Sogaud, S., Touati, D., Puppo, A. (2001). Oxidative Burst in alfalfa-Sinorhizobium meloliti symbiotic interaction. MPMI, 14(1).86-89

Secretaría del Convenio sobre la Diversidad Biológica (2009). Informe sobre la Conservación de las Especies Vegetales. Ed. Convenio sobre la Diversidad Biologica y Botanic Gardens Conservation International (BGCI). Montreal, Quebec, Canada. p52.

Strange R.N y Scott P.R. (2005). Plant disease: A threat to global food security. Ann Review Phytopathol, 43:83-116

Torriente D. (2010). Aplicación de bacterias promotoras del crecimiento vegetal en el cultivo de la caña de azúcar. Perspectivas de su uso en cuba. Cultivos Tropicales. 31: 19-26

Turan, M., Kitir N., Alkaya U., Gunes A., Tufenkei S., Yildiram E., Nikerel E. (2016). Making soil more accessible to plants: the case of plant growth promoting rhizobacteria. Plant growth. InTech, Rijeka. Doi: 10,5772/64826.

Villegas-Espinoza J.A., Rueda-Puente E.O., Murillo-Amador B., Puente M.E., Ruiz-Espinoza F.H. Zamora-Salgado S., Beltrán M.F.A., (2014). Bacterias promotoras de crecimiento de plantas autóctonas y su efecto en Prosopis chilensis. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas. 5(6): 1041-1053

Yaish M.W., Al-Lawati A., Jana G.A., Vishwas Patankar H., Glick B.R. (2016). Impact of Soil Salinity on the Structure of the Bacterial Endophytic Community Identified from the Roots of Caliph Medic (Medicago truncatula). PLoS ONE 11(7): 1-17

Zhang L., Wang Y., Wei L., Wang Y., Shen X Li S. (2013). Taibaiella smilacinae gen. nov., sp. nov., an endophytic member of the family Chitinophagaceae isolated from the stem of Smilacina japonica, and emended description of Flavihumibacter petaseus. Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 63, 3769–3776

Evaluación de la actividad antimicrobiana de tres chalconas sintéticas frente a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Candida albicans*

Rodríguez Pérez Betsabé[1], Luna Mora Ricardo Alfredo[2], Cruz Sánchez Tonatiuh Alejandro[1], Penieres Carrillo José Guillermo[2]

[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, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Campo 1. Laboratorio de Química Orgánica, Av. 1o de Mayo S/N, Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C.P. 54740 México.

*Autor para correspondencia: berope380@hotmail.com

Recibido:
12/mayo/2018

Aceptado:
01/agosto/2018

Palabras clave:
Chalconas, actividad antimicrobiana

Keywords:
chalcones, antimicrobial activity

RESUMEN

Las chalconas son compuestos distribuidos en la naturaleza y son precursores biosintéticos de los flavonoides. Su estructura química presenta un anillo aromático en cada extremo de una cadena de tres átomos de carbono con un sistema carbonílico α,β-insaturado, en donde los anillos pueden estar sustituidos o no por grupos hidroxilo o metoxilo, regularmente. Autores reportan la relación de las actividades biológicas con las características estructurales mencionadas o con modificaciones de ellas.

En el presente trabajo se sintetizaron tres chalconas para evaluar su actividad antimicrobiana frente a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Candida albicans* por el método de difusión en agar. Las chalconas con sustituyentes inhibieron el crecimiento de los tres microorganismos y, únicamente, la chalcona sin sustituyentes, presentó efecto fungicida. El efecto antimicrobiano de las chalconas se correlaciona con los patrones de sustitución de los anillos aromáticos.

ABSTRACT

Chalcones are compounds that are distributed in nature and are flavonoid biosynthetic precursors. Its chemical structure presents an aromatic ring at each end of a chain of three carbon atoms with a α,β-unsaturated carbonyl system, where the rings may be substituted or not by hydroxyl or methoxyl groups, regularly. Authors report the relationship of biological activities with the structural characteristics mentioned or with modifications of them.

In the present work three chalcones were synthesized to evaluate their antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus, Escherichia coli* and *Candida albicans* by the agar diffusion method. The chalcones with substituents inhibited the growth of the three microorganisms and, only, the chalcone without substituents, presented a fungicidal effect. The antimicrobial effect of the chalcones is correlated with the substitution patterns of the aromatic rings.

Introducción

Las chalconas son metabolitos secundarios ampliamente distribuidas en la naturaleza (frutas, verduras, especias, té y alimentos a base de soya) y son precursores en la biosíntesis de flavonoides e isoflovonoides (Mora, 2011; Blanco et al., 2016; Sapra et al., 2016).

Su estructura química presenta un anillo aromático en cada extremo de una cadena de 3 átomos de carbono con sistema carbonílico α,β-insaturado (1,3-difenil-2E-propen-1-ona) (figura 1) (Blanco et al., 2016). Tanto el sistema carbonílico así como la presencia y posiciones de los sus sustituyentes químicos, determinan el amplio rango de su actividad biológica: antimicrobiana, antifúngica, antioxidante, antiviral, anticancerígena, antiinflamatoria, entre otras. Se consideran compuestos con importantes potencialidades terapéuticas (Singh y Kumar, 2014; Mahapatra y Bharti, 2016; Díaz et al., 2016; Blanco et al., 2016).

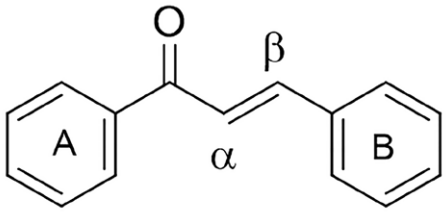


Figura 1. Estructura química de una chalcona

Estos compuestos se pueden obtener en el laboratorio a partir de síntesis química, mediante la condensación de Claisen–Schmidt (Velarde y González, 1995) entre la acetofenona o derivados de ella, con un aldehído aromático, mediante catálisis ácida o básica, seguido de una deshidratación para producirlas (figura 2) (Chetana, et al., 2009).

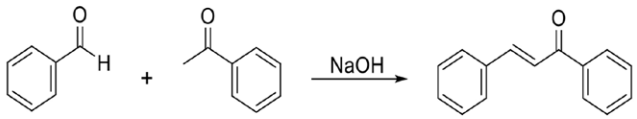


Figura 2. Síntesis general de chalconas.

En la actualidad, debido a la creciente resistencia de los microorganismos frente a los antibióticos comerciales, la obtención de nuevas sustancias con actividad antimicrobiana continúa siendo objeto de numerosas investigaciones, motivo por el cual se consideran a las chalconas como compuestos que presentan importantes potencialidades terapéuticas (Mahapatra y Bharti, 2016).

La síntesis de nuevos compuestos con posible actividad biológica es un gran reto de la investigación en química orgánica y medicinal y es de gran impacto debido a las posibilidades de desarrollo de nuevas alternativas terapéuticas para el tratamiento de diversos tipos de enfermedades.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar y evaluar la actividad antimicrobiana *in vitro* de tres chalconas, a través del método de difusión en agar (Método de Kirby-Bauer) frente a la bacteria Gram positiva (*Staphylococcus aureus* ATCC B-1005), la bacteria Gram negativa (*Escherichia coli* ATCC 8739) y el hongo levaduriforme (*Candida albicans* ATCC 14065).

Metodología

Síntesis de chalconas

Se realizó la reacción de condensación de Claisen-Schmidt entre el benzaldehído, o derivados, y la acetofenona, o derivados, a una concentración de 0.01 M, respectivamente.

La mezcla se colocó en un matraz bola de 250 mL de fondo redondo equipado con un agitador magnético. Posteriormente, se agregaron gota a gota sobre la mezcla de reacción, 10 mL de una solución de NaOH (0.1 M) por un lapso de 30 minutos manteniendo la temperatura de reacción entre 20 °C y 25 °C utilizando un baño de hielo. La mezcla de reacción se dejó en agitación constante por 5 horas y posteriormente se neutralizó con HCl 0.1 N y se dejó enfriar hasta la formación de un precipitado.

El precipitado fue filtrado y se dejó secar a temperatura ambiente. El producto principal fue purificado utilizando cromatografía en columna (sílica gel y hexano:acetato de etilo (8:2)) para la obtención de las chalconas puras.

Se calculó el rendimiento de los compuestos obtenidos y su punto de fusión (Chetana et al., 2009; Hormaza, et al., 2009).

Evaluación de la actividad antimicrobiana

Los microorganismos evaluados fueron la bacteria Gram positiva (*Staphylococcus aureus* ATCC B-1005), la bacteria Gram negativa (*Escherichia coli* ATCC 8739) y el hongo levaduriforme (*Candida albicans* ATCC 14065).

Se sembraron las bacterias en caldo Mueller-Hinton (MH) y la levadura en caldo Dextrosa Sabouraud y se incubaron a 37 °C por 24 horas para bacterias y para la levadura por 35 °C por 48 horas.

Se ajustó la densidad del inóculo al tubo 0.5 del Nefelómetro de MacFarland, (1-2) x 10^8 UFC/mL para bacterias y (1-5) x 10^6 UFC/mL para levaduras. Se ajustó la turbidez espectrofotométricamente entre 0.08 – 0.12 nm a 625 nm (CLSI/M44-A2, 2009; CLSI/M26-A, 2009; Londoño, 2010).

Se emplearon discos estériles de papel filtro Whatman No. 5 de 6 mm de diámetro, impregnados con 10 µL del compuesto a evaluar (6 mg/disco) previamente disueltas en etanol, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Como testigo negativo se utilizaron discos impregnados con etanol 10 % y como testigos positivos para bacterias, se utilizó un sistema de Multidiscos® combinado BIORAD, conformado por 12 antibióticos y como antifúngico se utilizó un disco impregnado con 50 mg de ketoconazol (Conazol Laboratorios LIOMONT).

A partir del inóculo del tubo 0.5 del Nefelómetro de MacFarland, se realizó un sembrado masivo sobre las placas de agar Mueller-Hinton suplementado con 2 % de glucosa y 0.5 µg/mL de azul de metileno, se colocaron los discos impregnados con las muestras y un disco del testigo negativo.

Los ensayos se realizaron por triplicado. Se incubaron por 24 horas a 37 °C y se midieron los halos de inhibición. En el caso de la levadura se reincubaron las placas y se midió nuevamente el diámetro de los halos a las 48 horas. Los resultados se expresaron como el promedio del diámetro de los halos de inhibición para cada tratamiento (CLSI/M44-A2, 2009; Londoño, 2010)

Los datos obtenidos en la pruebas de la actividad antimicrobiana fueron comparados estadísticamente por el método de ANOVA, apoyados en el Programa Estadístico GraphPad Prism 7.04, empleando un nivel de significancia de ($p<0.05$).

Resultados y discusión

Síntesis de chalconas

Se obtuvieron tres nuevas chalconas, el compuesto denominado PLRC-1 (1,3-Difenilprop-2E-en-1-ona) y otros dos compuestos denominados PLRC-2 (1-(3,4-Dihidroxifenil)-4-(2,4,6-trihidroxifenil)prop-2E-en-1-ona) y PLRC-3 (1-(3,4-Dihidroxifenil)-4-(2,4-dihidroxifenil)prop-2E-en-1-ona) (figura 3), obteniendo rendimientos entre 70 y 96 % (tabla 1).

Actividad antimicrobiana

Teniendo en cuenta las posibles potencialidades bioactivas de las chalconas sintetizadas, fue evaluada la actividad antimicrobiana. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2, observando los halos de inhibición de los testigos positivos y negativos para los microorganismos. El efecto de las chalconas no está relacionado con el etanol al 70 % utilizado como disolvente, ya que éste no afectó el crecimiento de ninguna bacteria y hongos (tabla 1).

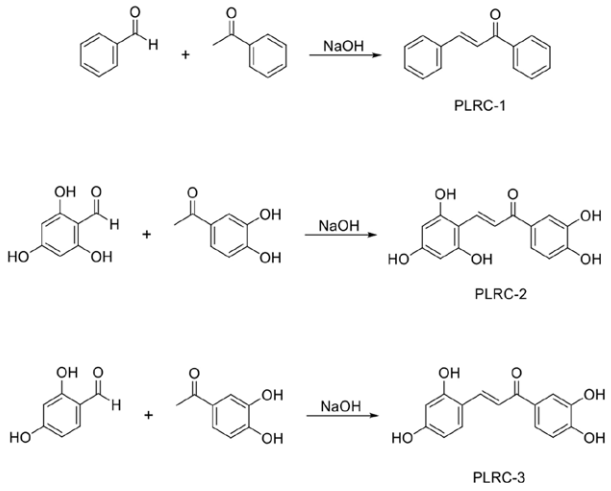


Figura 3. Síntesis general de chalconas PLRC 1-3.

Tabla 1. Especificaciones físicas y químicas de las chalconas sintetizadas.

	Chalcona PLRC-1	**Chalcona PLRC-2**	**Chalcona PLRC-3**
Aspecto	Cristales amarillos	Polvo café	Polvo rojo
Peso obtenido (g)	13.0	5.0	6.7
Rendimiento (%)	88	71	96
Punto de fusión (°C)	47	100	230

Tabla 2. Resultados de la evaluación de la actividad antimicrobiana de los análogos de chalconas.

Halos de inhibición (mm) frente a cepas bacterianas		
Sustancias evaluadas	***S. aureus* ATCC B-1005**	***E. coli* ATCC 8739**
Amikacina (AK) 30 µg	10 ± 0.6	17 ± 0.6
Ampicilina (AM) 10 µg	0.0	0.0
Cefalotina (CF) 30 µg	0.0	0.0
Ceftriaxona (CRO) 30 µg	0.0	26 ± 0.5
Cloranfenicol (CL) 30 µg	11 ± 1.0	29 ± 1.0
Dicloxacilina (DC) 1 µg	8.0 ± 0.5	0.0
Enoxacina (ENX) 10 µg	0.0	0.0
Eritromicina (E) 15 µg	0.0	0.0
Gentamicina (GE) 10 µg	10 ± 0.6	13 ± 0.6
Netilmicina (NET) 30 µg	0.0	18 ± 0.5
Penicilina (PE) 10 U	0.0	0.0
Trimetoprim-Sulfametoxazol(SXT) 25 µg	0.0	30 ± 0.5
PLRC-1	0.0	0.0
PLRC-2	14.3 ± 0.6	12.3 ± 0.6
PLRC-3	9.7 ± 0.6	10.3 ± 0.6
Etanol	0.0	0.0
Halos de inhibición (mm) frente a cepa fúngica		
***C. albicans* ATCC 14053**		
Ketoconazol	24 ± 0.5	
PLRC-1	12.0 ± 1.0	
PLRC-2	9.3 ± 1.5	
PLRC-3	11.3 ± 0.6	
Etanol	0.0	

Las chalconas con sustituyentes hidroxilo en los anillos A y B (PLRC-2 y PLRC-3) mostraron efecto bactericida frente a *S. aureus* y *E. coli*, como se muestra en la figura 4. Observando las diferencias significativas entre los efectos de los antibióticos y las chalconas (figura 4). Los resultados confirman lo reportado por Mora (2011), en cuanto a que las chalconas con diferentes sustituyentes químicos presentan actividad antimicrobiana frente a aislamientos clínicos de *Staphylococcus aureus*.

Al analizar los datos estadísticamente para *S. aureus* (figura 4-A) se observó que la bacteria presentó mayor sensibilidad frente a Ceftriaxona y a la chalcona PLRC-2. Respecto a la chalcona PLRC-3, no presentó diferencia significativa con los antibióticos con halos de inhibición. Los resultados confirman lo reportado por Mora (2011), indicando que el número y posición de los sustituyentes hidroxilo están relacionados con la actividad antimicrobiana frente a aislamientos clínicos de *S. aureus*.

Para el caso de *E. coli* (figura 4-B) observamos que las chalconas inhibieron el crecimiento de la bacteria, pero con menor efecto que los antibióticos. Únicamente la chalcona PLRC-2 no tuvo diferencia significativa con el Cloranfenicol.

Desai y col., (2003) reportan la actividad de chalconas sintetizadas a partir de 2-aminopirimidina y sus derivados, frente a *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*, que se han comparados en algunos estudios con antibióticos como la ampicilina, penicilina y tetraciclina.

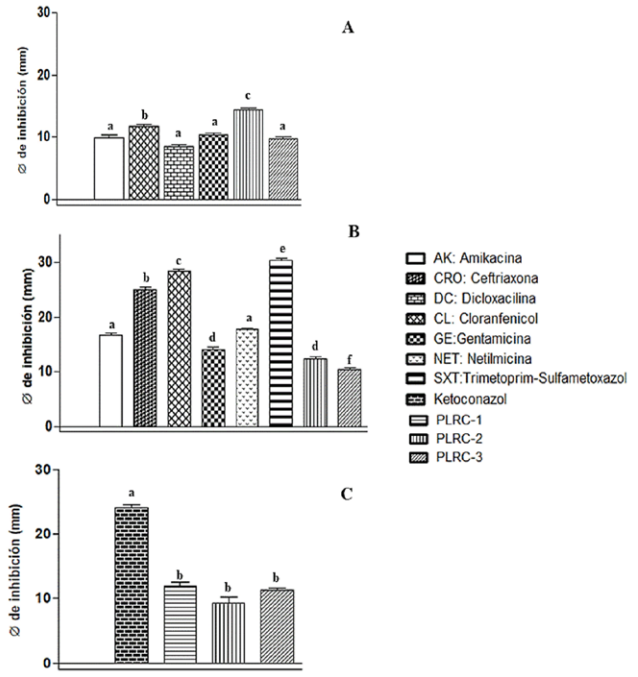


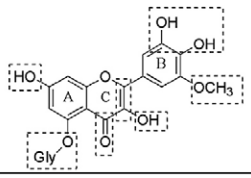
Figura 4. Efecto de inhibición de chalconas (PLRC-1 a PLRC-3) frente a **A:** *Staphylococcus aureus* (ATCC B-1005), **B:** *Escherichia coli* (ATCC 8739) y **C:** *Candida albicans* (ATCC 14053). Literales o letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$).

El efecto de inhibición de crecimiento de *C. albicans* se presentó en las tres chalconas, observando diferencia significativa con el antifúngico (figura 4-C).

Los halos de inhibición de crecimiento observados producidos por las chalconas contra *C. albicans*, no superaron el efecto del ketoconazol (figura 4-C), indicando la poca sensibilidad de la levadura ante ellas. La acción antifúngica se ha atribuido en gran medida a

la reactividad de la cetona, como aceptor en la reacción de Michael se une a los grupos tiol de ciertas proteínas. Probablemente de esa manera, la mayoría de las chalconas inhiben la biosíntesis de la pared celular de la levadura y despliegan así su potencial antifúngico (Guerrero, 2016).

Otras investigaciones manifiestan que el grupo carbonilo α,β-insaturado del núcleo de las chalconas y de los flavonoides, la posición y cantidad de los grupos hidroxilo u de otros sustituyentes químicos que presentan los anillos aromáticos (figura 5), son factores que influyen en el aumento de las potencialidades farmacológicas de estos compuestos (Boumendjel, et al., 2008; Zhang, et al., 2012; Karthikeyana, et al., 2015; Díaz et al., 2016).



Activity / Group	Anti-vial/ Bacterial	Anti- cancer	Anti-neuro -pathology	Cardio -protective	Anti -inflammatory	Anti -diabetic	Anti -oxidant
Catechol	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Number of -OH	↓	↑	↑	–	↑	↑	↓
O-Me	↓	↑	↑	↑	–	↓	↑
C_2=C_3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
3-OH	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↑
4-Carbonyl	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Glycosylation	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓

Figura 5. Resumen de la relación de actividad de estructura de flavonoides (Modificado de Wang, et al., 2018).

Conclusiones

Se obtuvieron tres chalconas evaluadas frente a cepas de bacterias grampositivas (*S. aureus*), gramnegativas (*E. coli*) y un hongo levaduriforme (*C. albicans*).

El efecto inhibidor de las chalconas sobre los microorganismos patógenos evaluados puede correlacionarse con los patrones de sustitución de los anillos aromáticos.

Con base en los resultados, será importante evaluar otras estructuras de chalconas con el fin de encontrar sistemas con valores de los halos de inhibición equivalentes o mayores a los controles positivos empleados.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido de los siguientes proyectos: UNAM-DGAPA, PAPIIT IT 200915, PAPIIT IN217118, FESC:PIAPIC 1632, PIAPI 1618 y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México (CONACyT), Número de beca: 511917.

Referencias

Blanco, M., Dip, A., Torres, E., Peña, D., Vogel, C., Bullaín, M. y Fajardo, L. (2016). Actividad antibacteriana *in vitro* de nuevas chalconas halogenadas. *Química Viva*. 15 (2): 17-28.

Boumendjel, A., Boccard, J., Carrupt, P., Nicolle, E., Blanc, M., Geze A., Choisnard, L., Wouessidjewe, D. Matera, E. y Dumontet, C. (2008). Antimitotic and antiproliferative activities of chalcones: Forward structure-activity relationship. *Journal of Medicinal Chemistry,* 51: 2307-2317.

Chetana, B. P., Mahajan, S. K., Suvarna, A. K. (2009). Chalcone: A Versatile Molecule. *J. Pharm. Sci. & Res.,* 1(3): 11-22.

CLSI/M26-A, Clinical and Laboratory Standards Institute. (2009). Methods for Determining Bactericidal Activity of Antimicrobial Agents. Recuperado el 26 de febrero del 2018, de

https://clsi.org/media/1462/m26a_sample.pdf.

CLSI/M44-A2, Clinical and Laboratory Standards Institute (2009). Method for Antifungal Disk Diffusion Susceptibility Testing of Yeasts. Recuperado el 26 de febrero de 2018, de https://clsi.org/media/1634/m44a2_sample.pdf.

Desai, J. y Desai, R. (2003). Synthesis and antibacterial activity of chalcona and 2-aminopyrimidine and their related compound. *Asian Journal of Chemistry*. 15(2):650-654.

Díaz, T.C., Graña, E., Reigosa, M. J., Sánchez, M. A. (2016). Biological activities and novel applications of chalcones. *Planta Daninha*. 34 (3): 607-616.

Guerrero V., L. (2016). Estudio de la reactividad de chalconas como precursores en la síntesis de nuevos compuestos pirazolínicos, betalactámicos y tiazolidínicos fusionados. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Hormaza, A., Arbeláez, O., Valencia, N. (2009). Síntesis y caracterización espectroscópica de una serie de chalconas. *Scientia et Technica.* XV (43): 316-320.

Karthikeyana C. H., Narayana N., Ramasamyc S., Vanamc, U., Manivannand E., Karunagaranc D., Trivedi, P. (2015). Advances in chalcones with anticancer activities. *Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery*, 10: 1-19.

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.

Mahapatra, D. y Bharti, S. 2016. Therapeutic potential of chalcones as cardiovascular agents. *Life Sciences.* 148:154–172.

Mora A. (2011). Modo de acción de la chalcona 1-(4-metil-fenil)-3-(2,3-dimetoxifenil)-2-propenona como inhibidor de β-lactamasa: estudio cinético y caracterización inicial mediante espectrometría de masas. Tesis de Maestría, Universidad de Antioquía, Colombia.

Sapra, S., Sharma, K., Bhalla, Y. y Dhar, L. 2016. Chalconoid Derived Heterocycles as Potent Bioactive Molecules: A Review. *Journal of Chemical Sciences*. 7:129.

Singh P. A., Kumar V. (2014). Recent developments in biological activities of chalcones: A mini review. *European journal of Medicinal Chemistry,* 85: 758-777.

Velarde E., González A. (1995). Reacción de Claisen-Schmidt para la obtención de chalconas. *Revista de Química,* IX (2): 137-143.

Wang, T., Li, Q. y Bi, K. (2018). Bioactive flavonoids in medicinal plants: Structure, activity and biological fate. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 13:12-23.

Zhang H., Liu J., Sun, J., Yang X., Zhao, T. T., Lu X., Gong H., Zhu H. (2012). Design, synthesis and biological evaluation of novel chalcone derivatives as antitubulin agents. *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 20:3212-3218.

Química de alimentos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Vida postcosecha de frutos de jiotilla sometidos a golpeo

Mandujano Piña Manuel[1*], Trujillo Hernández Antonia[1], Bautista Bañuelos Cecilio[2], Arriaga Frías Alberto[1], De La Cruz Guzmán Gumercindo[1], Paredes Negrete Ma. Monserrat[1]

[1] UNAM, Facultad de Estudios Superiores Iztacala Av. De los barrios # 1 Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla Edo. de México C.P. 09450. México
[2] Universidad Autónoma Chapingo, Departamento de Fitotecnia. Carretera México-Texcoco Km 38.5 México.

* Autor para correspondencia: manuelm@unam.mx

Recibido:
19/julio/2018

Aceptado:
18/agosto/2018

Palabras clave:
Escontria chiotilla, cactácea endémica, daño mecánico

Keywords:
Escontria chiotilla, endemic cactus, mechanical damage

RESUMEN

La jiotilla es una cactácea mexicana, cuyos frutos se cosechan manualmente y pueden sufrir daños por golpeo, lo cual afectan su comercialización y modifican su vida postcosecha. Por lo que el objetivo del trabajo fue evaluar el daño por golpeo (0, 1, 2, y 4 m de altura) mediante peso, firmeza, color, azúcares totales y reductores en frutos de jiotilla cosechados en Coxcatlán, Puebla. Las variables se registraron los días 1, 3, 5 y 7 después de cosechados. El golpeo provocó disminución del 22.53 y 87.31 % en el peso y la firmeza respectivamente. Los parámetros de color **L*** y **C*** presentaron disminución del 25 y 50 %, respectivamente, mientras el parámetro **h**° presentó color amarillo al inicio y rojo al final. Los azúcares totales y reductores presentaron un coeficiente de variación del 44 y 69 %. El golpeo provocó una disminución del peso y firmeza, importantes para el manejo postcosecha del fruto.

ABSTRACT

The jiotilla is a Mexican cactus, whose fruits are harvested manually and can be damaged by beating, which affects their commercialization and modifies their post-harvest life. So the objective of the work was to evaluate the damage by hitting (0, 1, 2, and 4 m height) by weight, firmness, color, total sugars and reducers in jiotilla fruits harvested in Coxcatlán, Puebla. The variables were recorded on days 1, 3, 5 and 7 after harvesting. The hit caused a decrease of 22.53 and 87.31 % in weight and firmness, respectively. The color parameters L * and C * showed a decrease of 25 and 50 %, respectively, while the h ° parameter showed yellow at the beginning and red at the end. The total and reducing sugars showed a coefficient of variation of 44 and 69 %. The hit caused a decrease in weight and firmness, important for the postharvest handling of the fruit.

Introducción

La jiotilla (*Escontria chiotilla* F.A.C Weber ex K. Schum) Rose, es una especie endémica de nuestro país que pertenece a la familia Cactaceae, se encuentra registrada en la cuenca del balsas, en la región de Cuicatlán, Teotitlán y Totolapan en Oaxaca, así como en el Cañón del Zopilote en Guerrero y de manera abundante en el valle de Tehuacán, Puebla, se localiza formando agrupaciones llamadas quiotillales o jiotillales sus frutos son tipificados como exóticos y conocidos como chiotilla o jiotilla. Son colectados localmente de plantas en estado silvestre como una actividad complementaria durante el pastoreo del ganado y vendidos en las plazas y mercados locales como fruta de temporada. Son plantas arborescentes de 3 a 4 m de altura, tronco corto y grueso (aproximadamente 40 cm de diámetro), presenta numerosas ramificaciones rígidas de color verde oscuro, dicotómicas, con 7 a 8 costillas prominentes algo crenadas, agudas areolas muy próximas, a menudo confluentes, elípticas de aproximadamente 1 cm de longitud con fieltro grisáceo. Produce frutos de aproximadamente cinco centímetros de diámetro, pericarpio de color rojo con presencia de brácteas de apariencia verde-rojizo, pulpa comestible roja con numerosas semillas pequeñas, de color negro, la producción de frutos va de abril a julio (Arellano y Casas, 2003). *E. chiotilla* es conocida y utilizada desde épocas prehispánicas, se consume como fruta fresca, se usa en la elaboración de agua, paletas, nieve, mermelada, dulces y bebidas alcohólicas. Es un fruto perecedero por lo que su comercialización se limita casi exclusivamente a la localidad donde es cosechada, se considera como un fruto con potencial para ser utilizado como un producto de exportación (Esquivel, 2004; Yañez et al*.,* 2004; Ruiz et al*.,* 2015). Es un fruto comercialmente importante en algunas regiones de México donde los habitantes obtienen beneficios económicos durante el periodo de producción y cosecha. En algunas zonas la gente practica un manejo silvicultural o un manejo *in situ* de baja intensidad en las poblaciones silvestres (Arellano y Casas, 2003; Casas et al*.,* 2007). Sin embargo, con un óptimo manejo podrían constituir un recurso económicamente importante (López et al*.,* 2000). Debido a la altura de la planta y al desarrollo de los frutos, principalmente en el ápice de las ramas, con frecuencia cuando ésta no es bien manipulada provoca la caída de los frutos, ocasionando daño mecánico, que afecta la calidad y el manejo postcosecha. Según el Boletín Bimestral de la Comisión Nacional para el conocimiento y uso de la Biodiversidad CONABIO (2006) el aprovechamiento agroindustrial de los frutos de las cactáceas es escaso. Lo anterior puede deberse a la falta de estudios sobre su biología, su demografía, su biología floral y su fisiología postcosecha de estas plantas. La aplicación de métodos de almacenamiento y la transferencia de tecnologías para su manejo y conservación de los frutos de jiotilla podrían constituir fuentes de los ingresos importantes en las zonas áridas y semiáridas de producción de México. Por lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue evaluar las variables de vida postcosecha como el peso, la firmeza, el color y la concentración de azúcares totales y reductores de los frutos de *E. chiotilla* sometidos a estrés por impacto durante la cosecha.

Metodología

Los frutos en estado de madurez comercial fueron colectados durante el mes de junio del 2010 en el municipio de Coxcatlán, localidad de Venta Salada (97º11'48'' y 97º12'13'' longitud oeste 18º16'45'' y 18º17'9'' latitud norte), el cual se ubica dentro del valle de Tehuacán, Puebla. Se estableció un diseño de tratamientos completamente al azar, donde se tomaron como factores: la altura de impacto con cuatro niveles (0, 1, 2 y 4 m de altura), así como días después de la **C**osecha (DDC) también con cuatro niveles (1, 3 5 y 7 DDC); se generaron un total de 16 tratamientos. Se consideró como unidad experimental un fruto de jiotilla y 5 repeticiones. Los tratamientos consistieron en dejar caer el fruto sobre el suelo de la zona a diferentes alturas 0, 1, 2 y 4 m de altura desde una escalera y evaluar sus efectos durante 1, 3, 5 y 7 DDC. Las variables de respuesta registradas fueron: peso, firmeza, color, y azúcares totales y reductores. El peso se registró durante siete días con una balanza (marca OHAUS) con precisión de 0.1 g. La firmeza se registró en la parte media del eje longitudinal, con un texturómetro Chatillon MT 150 en Kg/cm^2**.** El color se midió con un espectrofotómetro de esfera X-Rite Serie SP60 para obtener valores de L*C*h° (Luminosidad, Matiz, Saturación). La determinación de azúcares totales se obtuvo por el método de antrona (Whitham et al*.,* 1971) y los azúcares reductores con la técnica de Nelson Somogy. Para el análisis de los datos se utilizó el paquete estadístico SAS con el que se realizaron Regresión lineal simple, ANOVA para dos factores y comparación de medias mediante la prueba de LSD ($P< 0.05$).

Resultados y discusión

Pérdida de peso y firmeza

El peso del fruto de jiotilla registró una pérdida de peso de 0.66, 1.56, 1.47 y 1.46 g por día para la caída de 0, 1 2 y 4 metros de altura respectivamente (Figura 1), el efecto de golpeo provocó una disminución en todos los tratamientos con respecto al tratamiento sin golpeo (0 m). La cosecha de frutos provoca una pérdida de agua que puede ser significativa y determinante, si su manejo postcosecha

es brusco ocasiona daño a la integridad del fruto y un aumento en la velocidad de pérdida de agua hacia el ambiente (Muy-Rangel et al., 2004; Alia-Tejacal et al., 2008). Por esto es importante evaluar las condiciones de cosecha en las que se observen menores perdidas del contenido de agua y por tanto de peso.

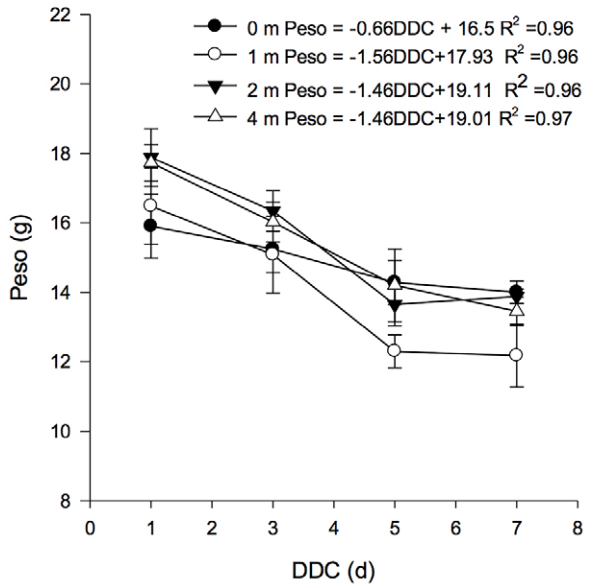


Figura 1. Cambio de peso durante DDC de los frutos de jiotilla con golpeo (0, 1, 2 y 4 m de altura). Además se incluye el modelo de regresión (Peso y DDC) con su coeficiente de determinación. Cada punto representa el promedio de 5 repeticiones con error estándar

La pérdida porcentual de peso del día 1 al 7 DDC fue para 0 m de 11.94 %, y para los frutos que fueron golpeados se presentó una pérdida de peso promedio del 22.53 %. La pérdida de firmeza en los frutos de jiotilla fue de 2.57, 3.25, 3.23 y 3.37 Kg cm^{-2} para el golpeo a 0, 1, 2 y 4 m de altura respectivamente el valor más bajo de esta variable se registró en frutos cosechados sin golpeo, 0m (Figura 2). Como se mencionó antes, los frutos cosechados son susceptibles al daño por golpeo y en la variable de firmeza se hizo evidente el efecto de este. Por otra parte, la pérdida de agua en frutos puede ocasionar ablandamiento durante la maduración y la vida postcosecha, de esta manera se pueden encontrar frutos con mayor turgencia y menor peso (Muy-Rangel et al., 2004; Villaseñor et al., 2006). En este trabajo se encontró que para los frutos con golpeo la firmeza disminuyó 87.31 % , mientras los no golpeados (0m) la disminución fue de 79.08 %. A medida que el fruto avanza en su estado de madurez disminuye la firmeza. No obstante, el golpeo puede provocar daño, el cual según Laguado et al. (1999) afecta la estructura y composición de paredes celulares y favorece la hidrólisis de pectinas, la liberación de calcio y la oxidación de azúcares y almidones, por tanto, el reblandecimiento del fruto y su deterioro.

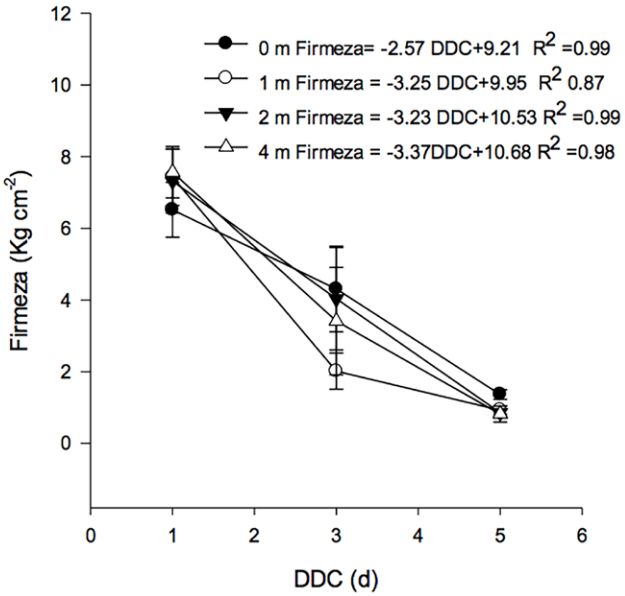


Figura 2. Cambios en la firmeza de los frutos de jiotilla durante los DDC con golpeo (0, 1, 2 y 4 m de altura). Además se incluye el modelo de regresión (Firmeza y DDC) con su coeficiente de determinación. Cada punto representa el promedio de 5 repeticiones y su error estándar.

Cambios de color

Los cambios de color en frutos son más evidentes durante el proceso de maduración y su medición puede realizarse por el sistema L*C*h°, donde "L*" hace referencia a la luminosidad; es el atributo perceptual que evalúa la sensación visual "claro-oscuro" de un color (la escala numérica va de 0 a 100). C* es el valor de croma o colorido, que evalúa la sensación visual "débil-fuerte" o "pálido-intenso" de un color (valores de 0 a 60). Por último h° (de 0° a 360°) que hace referencia al tono o ángulo hue, el cual se define como atributo de una sensación visual y según la región se asemeja a uno de los colores percibido: rojo, amarillo, verde y azul o a una combinación de ellos (X-rate Incomporated, 2002). Para los frutos de jiotilla tratados con golpeo a 0, 1, 2, y 4 m de altura, no presentaron diferencias significativas (Tabla 1) por lo cual la caída del fruto durante la cosecha no mostró diferencias en el color del epicarpio del fruto de jiotilla.

Tabla 1. Comparación de medias de los parámetros de color L*C*h°, así como azúcares totales y reductores en los frutos de jiotilla con golpeo a 0, 1, 2 y 4 m de altura. n=5.

Golpeo	Parámetros de color			Azúcares	
				Totales	Reductores
(m)	L*	C*	h°	mg g^{-1} de peso fresco	
0	34.45 a[z]	13.85 a	61.15 a	51.60 a	8.08 a
1	35.33 a	14.31 a	61.49 a	45.90 a	8.42 a
2	36.02 a	15.11 a	68.39 a	43.80 a	11.91 a
4	36.32 a	14.82 a	68.43 a	34.80 a	12.28 a
DMS	2.57	2.57	13.47	20.20	4.49

[z]Medias con letras iguales por columna no difieren según prueba de LSD (P≤0.05). DMS (Diferencia mínima significativa)

Tabla 2. Comparación de medias de los parámetros de color L*C*h°, así como azúcares totales y reductores en los frutos de jiotilla durante los días 1, 3, 5 y 7 DDC. con n=5.

DDC	Parámetros de color			Azúcares	
				Totales	Reductores
(d)	L*	C*	h°	mg g^{-1} de peso fresco	
1	41.09 a[z]	21.07 a	93.68 a	39.27 a	10.16 a
3	36.95 b	16.80 b	74.09 b	51.77 a	11.43 a
5	31.77 c	10.69 c	46.62 c	48.00 a	9.01 a
7	32.32 c	9.53 c	45.07 c	37.05 a	10.08 a
DMS	2.57	2.57	13.46	20.20	4.49

[z]Medias con letras iguales por columna no difieren según prueba de LSD (P≤0.05). DMS (Diferencia mínima significativa)

Durante los DDC los parámetros de color en los frutos de jiotilla registraron diferencias significativas presentando valores menores del parámetro L* al día 7, indicando un obscurecimiento del fruto (Tabla 2) en todos los tratamiento con una pérdida de claridad aproximada del 25 %. El parámetro C*, el cual define la saturación del color, y permite definir, si el color del fruto es brillante u opaco. Para los frutos de jiotilla se registraron cambios en este parámetro como se observa en la tabla 2, donde el brillo del fruto se modifica de manera significativa ($P \leq 0.05$). Cuando se analizó por tratamiento se observó que el fruto pierde aproximadamente el 50 % de su brillo con diferencias significativas y se acentúa con 5 y 7 DDC (Tabla 2). Finalmente el valor del parámetro h° representa el continuo de color de un matiz al siguiente en un plano polar, donde valores cercanos a cero son indicadores de color rojo. Cuando se analizó el efecto de golpeo no se observaron diferencias significativas en los frutos (Tabla 1). Sin embargo, el análisis de los días después de la cosecha si mostró cambios significativos en los frutos, con una disminución del valor h° que indicó un cambio de coloración hacia el rojo el cual es el color natural del fruto maduro (Tabla 2).

En el análisis de las combinaciones con golpeo y DDC en frutos se observó un cambio de los valores de h, sobre todo después del día 5 DDC para los tratamientos de golpeo a 0, 2 y 4 m de altura (Tabla 3). Los valores de color indican que el fruto de jiotilla cambio de amarillo a rojo, este último es el color aceptado para su consumo como fruta fresca (Emaldi et al., 2006). De esta manera, se corroboró que los frutos se oscurecen al 5 y 7 DDC. Según Franco (2004), los principales pigmentos encontrados en *E. chiotilla* son las betacianinas (pigmentos rojos) que tiene como principal componente a la betalanina y las betaxantina, las cuáles se ven afectadas por factores como luz, pH, oxígeno y temperatura, las fluctuaciones de esta última modifica la velocidad de degradación de estos pigmentos, aunado a los valores de pH y la actividad del agua, observando que ambos tienen un efecto potencial en la estabilidad del pigmento. Por otra parte, los azúcares totales no mostraron diferencias en los valores registrados con golpeo y durante los DDC (Tabla 3). Alia-Tejacal et al., 2000 reportaron que el incremento de carbohidratos puede estar ligado a los daños mecánicos, lo cual aceleran el proceso de maduración. Sin embargo, en el presente trabajo, no presentó este comportamiento. Aunque para esta variable se encontró un coeficiente de variación del 48 % lo cual muestra una variación muy alta. Lo anterior se puede contrarrestar al incrementar el número de repeticiones de la muestra e incrementar los días después de la cosecha de siete a diez y así tener una visión más amplia de lo que pasa con la degradación de estos azúcares, además de recomendar la medición de

etanol. No obstante, el análisis por tratamiento mostró valores altos de azúcares reductores en frutos, aunque sin una tendencia específica (Tabla 3)

Tabla 3. Comparación de medias de los parámetros de color L*C*h°, así como azúcares totales y reductores en los frutos de jiotilla con golpeo a 0, 1, 2 y 4 m de altura, y durante los días 1, 3, 5 y 7 DDC con n=5.

Golpeo/DDC	Color			Azúcares	
(m/d)	L*	C*	h°	Tot.	Red.
				mg g^{-1} de peso fresco	
0/1	40.33 ab[z]	20.07 abc	91.96 a	41.94 ab	11.07 abc
0/3	35.68 bcde	15.44 cde	72.17 abc	37.92 ab	8.55 abc
0/5	30.32 f	10.21 fg	46.18 cd	42.45 ab	8.97 abc
0/7	31.49 ef	9.68 fg	34.30 d	52.90 ab	3.71 c
1/1	42.64 a	22.82 a	98.44 a	32.17 ab	5.49 bc
1/3	34.65 cdef	14.47 def	54.44 bcd	64.89 ab	10.78 abc
1/5	30.91 ef	10.05 fg	39.43 d	67.33 a	8.08 abc
1/7	33.12 def	9.93 fg	53.67 bcd	42.02 ab	9.34 abc
2/1	40.94 a	21.29 ab	93.41 a	40.51 ab	9.56 abc
2/3	38.11 abcd	16.90 bcd	80.38 ab	64.46 ab	15.46 a
2/5	32.75 ef	11.82 def	50.48 cd	52.45 ab	8.14 abc
2/7	32.29 ef	10.42 efg	49.31 cd	26.18 b	14.46 ab
4/1	40.46 ab	20.11 abc	90.93 a	42.48 ab	14.54 a
4/3	39.35 abc	20.42 abc	89.39 a	39.82 ab	10.945 abc
4/5	33.10 def	10.66 efg	50.41 cd	29.79 ab	10.84 abc
4/7	32.40 ef	8.10 g	43.01 d	27.09 ab	12.80 ab
DMS	5.14	5.15	26.93	40.40	8.99

[z]Medias con letras iguales por columna no difieren según prueba de LSD (P≤0.05).
DMS (Diferencia mínima significativa) Tot =Totales, Red. = Reductores

La respiración de los frutos favorece la producción de energía que proviene de la oxidación de las propias reservas como polisacáridos, principalmente almidón y distintos metabolitos, dando lugar a la síntesis de azúcares de cadenas cortas como glucosa, fructosa y sacarosa, los azúcares principales que dan el sabor dulce a los frutos (Baez et al*.,* 2008; Taiz y Zeiger., 2010). En el caso de *E. chiotilla,* no presentó diferencia significativa, ni mostró una tendencia definida en la biosíntesis de azúcares reductores (Tabla 3), lo cual puede no estar relacionado a las condiciones propias del estrés por impacto, si no a características propias del fruto. Es posible que *E. chiotilla* mantenga un nivel estable de contenido de azúcares reductores. Baéz *et al*. (2008), realizaron un estudio de los cambios físicos, químicos y sensoriales en frutos de Pitahaya (*Hylocereus undatus*) registrando intervalos promedio de azúcares reductores de entre 2.4 y 2.6 % en frutos de hasta 469.2 g de peso. Cifuentes et al*.,* 2010, realizaron un estudio del contenido de azúcares reductores y totales en piñas de agave mezcalero (*Agave potatorum*) registrando promedios de 14.3 % con pesos promedio de 19.7 kg. La degradación de carbohidratos como almidones para dar lugar a azúcares de cadenas reducidas, ligada a la demanda energética del fruto para satisfacer las necesidades cuando ya no está unido a la planta. En *E. chiotilla*, el peso del fruto y su demanda energética una vez cosechado puede ser reducido o no perceptible, por lo que el daño ocasionado por impacto, puede no ser un factor que modifique la concentración de los azúcares reductores y que dependa de otras condiciones. Sin embargo, en los análisis estadísticos tanto de azúcares reductores como totales, los coeficientes de variación fueron altos, como se mencionó anteriormente, esta condición no permite evaluar un efecto de tratamiento de forma objetiva y las variaciones pueden estar por debajo de los umbrales de respuesta. En el 2008 Alia y colaboradores midieron la respiración y producción de etileno en frutos de mamey sapote (*Pouteria sapota*) con tratamientos de daño mecánico y no se encontraron diferencias entre los valores de respiración. Posteriormente (Alia et al*.,* 2010) midieron la misma variable usando el mismo método, solo que incrementaron el número de frutos, encontrando diferencia significativa (P≤0.05) en la tasa respiratoria y el nivel máximo de respiración. Baquero y colaboradores en el 2005 establecieron una curva de respiración de la pitaya amarilla (*Acanthocereus pitajaya*) donde al medir la intensidad respiratoria se encontraron los valores máximos de CO_2 en el día seis destacando una segunda fase donde comienza la etapa de senescencia y disminuye la producción de CO_2. Por otra parte, existen factores propios del desarrollo de la planta que pueden generar una influencia directa en los registros de azucares y la actividad respiratoria, tales como la edad de la planta o la estructura anatómica, así como factores abióticos, entre los que se mencionan la temperatura, los niveles de oxígeno, disponibilidad de agua y nutrientes (Alia, 2000; Azcón-Bieto y Talón, 2008). No obstante, Nakasone y Paull (1998) clasificaron al fruto de *E. chiotilla* como un fruto de alta respiración, debido a que se localiza en el rango de respiración menor a 35 $mgCO_2kg^{-1}h^{-1}$. Aunque, Ruiz et al. (2015) encontraron que el fruto de *E. chiotilla* es no climatérico. Por otra parte Ramos y colaboradores en el 2010 realizaron un estudio de daño mecánico en papa donde han demostrado que los daños por golpe, depende la altura de donde se dejen caer, así como las características de la superficie y el tamaño de las papas. De tal manera que el daño será mayor para las papas grandes en relación a las pequeñas, debido a la mayor energía potencial de los tubérculos grandes.

Para este trabajo, se destaca que los frutos de *E. chiotilla* presentaron pesos entre 11 y 15 g aproximadamente. Lo anterior nos permite suponer con base en la teoría de energía potencial gravitacional, que un cuerpo al ser levantado a una determinada altura adquiere esta energía con base en el tamaño y peso, es probable que el impacto que se aplicó a los frutos no provoco un daño significativo (tabla 1) pero si los DDC (tabla 2).

Conclusiones

El efecto de golpeo provocó una disminución del peso, y firmeza en los frutos de jiotilla cosechados junio. Los parámetros de color en los frutos de jiotilla no fueron modificados por el golpeo, pero si se modificó con los días después de cosecha, donde L*, C* h° presentaron disminución en sus valores, lo cual indicó cambios durante los DDC, por lo que el fruto se hace más obscuro, menos brillante y cambia de un color amarillo a rojo. Los azúcares totales y reductores no mostraron diferencias

Agradecimientos

Agradecimientos a la Dra. Ma. Teresa B. Colinas León, al departamento de Fitotecnia de la UACh, así como a la FES Iztacala de la UNAM.

Referencias

Alia T. I. (2000). Cambios bioquímicos y fisiológicos durante el desarrollo y postcosecha del mamey (*Pouteria sapota* (Jacq.) H.E. Moore & Stearn). *Revista Chapingo serie Horticultura.,* 6: 63-72.

Alia T. I., Bautista B. C., Colinas L. M. T., Hernández M. M., Hernández U. L., López V., A Martínez M. A., Rodolfo O. O., Valle G. S. (2008). Estrés por impacto en frutos de zapote mamey (*Pouteria sapota*) durante el manejo postcosecha. *Revista Fitotecnia Mexicana.,* 31: 61-66.

Alia T. I., Cano V. A., Colinas L. M. T., Pérez L. A., Rangel F. M., Villaseñor P. C. A. (2010). Comportamiento mecánico y fisiológico de frutos de zapote mamey (*Pouteria sapota* (Jacq) H. E. MOORE & STEARN bajo compresión. *Ingeniería Agrícola y Biosistemas*., 1: 119-125.

Arellano E., Casas A. (2003). Morphological variation and domestication of *Escontria chiotilla* (Cactaceae) under silvicultural management in the Tehuacán Valley,

Central Mexico. Genetic Resources and Crop Evolution., 50: 439-453.

Azcón B. J., Talón M. (2008). Fundamentos de Fisiología Vegetal 2ª Ed. McGraw-Hill Interamericana, España, p.656

Baéz S. R., Centurión Y. A. R., Solís P. S., Saucedo V. C., Sauri D. E. (2008). Cambios físicos, químicos y sensoriales en frutos de Pitahaya (*Hylocereus undatus*) durante su desarrollo. *Revista Fitotecnia Mexicana*., 31: 1-5.

Baquero D. E. L., Castro R. J A., Narváez C. C. E. (2005). Catalasa, peroxidas y polifenoloxidasa en Pitaya amarilla (*Anthocereus pitajaya*) maduración y senescencia. *Acta Biológica Colombiana.,* 10: 49-59

Casas A., Otero A. A., Pérez N. E., Valiente B. A. (2007). In situ management and domestication of plants in mesoamerica. *Annals of Botany.,* 100: 1101 -1115.

Cifuentes D. L. A., Gómez O. S., Orea L. G. (2010). Contenido de azúcares reductores y totales en piñas de agave mezcalero cosechadas en tres ejidos del municipio de Suchil, Durango., Congreso Internacional de Ingeniería y Bioquímica p.7

CONABIO. (2006). BIODIVERSITAS., Boletín Bimestral. No. 68 septiembre-octubre.

Emaldi U., Nassar M. J., Semprum C. (2006). Pulpa del fruto del cardón dato (*Stenocereus griseus*, Cactaceae) como materia prima para la elaboración de mermelada. Archivos Latinoamericanos de Nutrición., 56: 83-92.

Esquivel P. (2004). Los frutos de las cactáceas y su potencial como materia prima. *Agronomía Mesoamericana Costa Rica*., 15: 215-219.

Franco Z. M. E. (2004). Caracterización Parcial del Pigmento Rojo del Fruto de Jiotilla (*Escontria chiotilla*); una cactácea Subexplotada. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma-Iztapalapa, México p120

Laguado N., Pérez E., Alvarado C., Marin M. (1999). Características fisicoquímicas y fisiológicas de frutos de guayaba de los tipos Criollo Roja y San Miguel procedentes de dos plantaciones comerciales. *Revista de la Facultad de Agronomía.,* 16: 382-397.

López R., Díaz P. J., Martínez F. G. (2000). Propagación vegetativa de tres especies de cactáceas: pitaya (*Stenocereus griseus*), tunillo (*Stenocereus stellatus*) y jiotilla (*Escontria chiotilla*). *Agrociencia.,* 4: 363-367.

Muy Rangel. D., Siller C. J., Díaz P. J., Valdéz T. B. (2004). Las condiciones de almacenamiento y el encerado afectan el estado hídrico y calidad del mango. *Revista Fitotecnia Mexicana.,* 27: 201-209.

Nakasone H. Y., Paull R. E. (1998). Tropical Fruits. CAB International Biddles Ltd. Guildford y King´s Lynn. London, p 218.

Ramos E M, Macías S. I., Barreiro E. P. (2010). Daños mecánicos en patata y evaluación mediante productos electrónicos. Revista de Ciencias Técnicas Agropecuarias., 19: 18-23

Ruiz H. E. A., Márquez G. J., Pelayo Z. C., Barbosa M. V., Ponce de León G. L. (2015). *Escontria chiotilla* (Cactaceae): fruit development, maturation and harvest index. *Fruits.,* 70: 201-212.

Taiz L., Zeiger E. (2010). Plant Physiology. 2ª Ed. Sinauer

associates, inc, publishers. Sunderland Massachusetts, U.S.A. p792

Villaseñor P. C. A., Chávez F.S.H., Saucedo V. C., Salazar Z. A., Landois P. L. L., Hernández G. L. H. (2006). Comportamiento mecánico y fisiológico de frutos de melón (*Citrus melo* L.) bajo compresión axial. Rev. Fitotecnia Mexicana., 29: 157-162.

Whitham F. H., Blaydes D. F., Devlin R. M. (1971). Experiments in plant Physiology. Van Nostrand Reinhold Company. New York. En Manual de Técnicas postcosecha. Universidad Autónoma Chapingo, p 62

X-Rite Incorporated. (2002). Guía para entender la comunicación de color. Recuperado el 4 junio del 2018 de http://www.mcolorcontrol.com/archivos/L10-001_Understand_Color_es.pdf

Yañéz L. L., Armella A. M., Pelayo C., Soriano J., Ramírez G., Sánchez M. D., Juárez A., García L. (2004). Jiotilla Plant (*Escontria chiotilla* (Weber) Britt. & Rose) as a New Resourse Native to South México. *Acta Hort.,* 632: 69-74.

Química de medicamentos y salud

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Material híbrido a base de hidróxidos dobles laminares ZnAl con ácido ursodesoxicólico y su evaluación como sistemas de liberación controlada *in vitro*

Llanos Rodríguez Viridiana[1], Santana Cruz Alejandra[1*], Flores Moreno Jorge Luis[1], Soto Portas María Lídice[1], Loera Serna Sandra[1], Martínez Ortiz María de Jesús[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

[2]ESIQUIE Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina, UPALM, Av. IPN No. 2580, L. Ticomán, Ciudad de México, 07340, México

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

Recibido:
29/junio/2018

Aceptado:
30/septiembre/2018

Palabras clave:
ZnAl, ácido ursodesoxicólico, liberación.

Keywords:
ZnAl, ursodeoxycholic acid, release.

RESUMEN

Existe una variedad de moléculas biológicamente activas que, por su poca solubilidad y biodisponibilidad no logran tener una buena administración, ni liberación, por ello la búsqueda y estudio de distintos métodos para mejorar estas características, atendiendo a dicha problemática se decide el uso de materiales biohíbridos biocompatibles. El presente trabajo se centró en el estudio del ácido ursodesoxicólico para mejorar características como biodisponibilidad y liberación, intercalándolo en hidróxidos dobles laminares. Esto se realizó por efecto memoria. Posteriormente el material híbrido se encapsuló con biopolímero de carboxilmetilcelulosa y alginato de sodio, tratando de mejorar la protección del material híbrido y su liberación a través de tracto gastrointestinal. La caracterización de estos materiales se llevó a cabo por el método de difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. Las pruebas de liberación fueron evaluadas en UV-Vis.

ABSTRACT

There exists a wide active biological molecule that, by its low solubility and bioavailability, do not have a well administration, neither an adequate release, that is why the research and study of different methods to enhance these characteristics, getting into the problem, it is chosen the usage of biocompatible biohybrid materials. The present work is focused on the study of ursodesoxycholic acid to enhance characteristics as its bioavailability and release, intercalating it in laminar double hydroxides. This was made by exploiting memory effect. Later, the hybrid material was encapsulated with a biopolymer, carboxymethilcelullose or sodium alginate, willing to enhance the protection to the hybrid material, and their release through the gastrointestinal tract. The characterization of these materials was performed through X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared, Thermogravimetric Analysis and Scanning Electron Microscope. The biohybrid release studies were analyzed through UV-vis.

Introducción

En la actualidad el estudio de métodos de protección, liberación y absorción de moléculas biológicamente activas (MBA) ha ido en aumento, dado que muchas de éstas, necesitan ser liberadas de manera controlada por su toxicidad, efectos secundarios, para aumentar su durabilidad y estabilidad (Hwang et al., 2001), además, de obtener protección de diversos factores que puedan afectarla o destruirla. Debido a lo anterior se han realizado diversos estudios de matrices inorgánicas que ayuden a preservar y transportar las MBA´s, obteniendo así mejores resultados en cuanto a biodisponibilidad, rendimiento.

Los estudios de materiales inorgánicos como los hidróxidos dobles laminares (HDL) han atraído la atención científica, por su amplia aplicación en la industria, debido a sus principales características tienen la posibilidad de controlar y modificar el espacio interlaminar. También son materiales perfectos para actuar como matrices transportadoras y controladoras de liberación de MBA´s (Kandare y Hossenlopp, 2005).

Los antiinflamatorios, analgésicos, antipiréticos entre otros fármacos, se han intercalado exitosamente en HDL mejorando su solubilidad, absorción, biodisponibilidad, captación celular (Kaassis et al., 2016) así como su liberación en el sitio deseado (Rives et al., 2013).

Un material híbrido es la combinación de dos compuestos de distinta naturaleza una orgánica como lo puede ser las MBA´s y una inorgánica como los HDL.

Los HDLs, también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita, son materiales bidimensionales pertenecientes a la familia de las arcillas aniónicas cuya estructura está representada por la formula $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2\ (A^{n-})_{n/x}]\cdot m\ H_2O$. Estos materiales se forman a partir de láminas infinitas de alta simetría compuestas de unidades básicas tipo brucita unidas por sus aristas, donde cationes Mg^{2+} se encuentran coordinados octaédricamente con seis grupos OH^-. Las láminas se encuentran apiladas y su interacción es debida a enlaces tipo puente de hidrógeno. Así, como consecuencia de una sustitución isomórfica parcial de los iones divalentes M(II) por iones trivalentes M(III), se genera un exceso de carga positiva a lo largo de las láminas que debe ser compensada por un anión que se aloja en el espacio interlaminar (A) de carga n, pero debido a que no todo el espacio es ocupado por aniones, una fracción es ocupada por moléculas de agua.

Los HDL poseen propiedades únicas; la primera es la capacidad de intercambio iónico que se rige por la selectividad de aniones interlaminares y la segunda es el efecto memoria.

Esta última consiste en la capacidad de reconstrucción de los HDL después de ser sometidos a tratamiento térmico. El proceso térmico lleva a la obtención de óxidos mixtos Mg(Al)O, aunque también es posible sintetizarlos y posteriormente reconstruirlos.

Una MBA interesante es el ácido ursodesoxicólico (AUDC), la MBA propuesta es una sustancia natural que se produce fisiológicamente en el hígado. Así mismo, es posible encontrarla comercialmente, siendo usada para disolver cálculos biliares, además, de combatir algunas enfermedades hepatobiliares colestásicas, que son enfermedades en el hígado provocadas por la interrupción del flujo biliar.

Este proyecto tiene como propósito, la síntesis de materiales híbridos usando material inorgánico a base de HDL a base ZnAl y como parte orgánica el AUDC. A partir de éstos generar materiales biohíbridos a base de alginato de sodio o carboxilmetilcelulosa, comprobando la liberación de AUDC a través de una simulación *in vitro* de tracto gastrointestinal.

Metodología

Síntesis de hidróxidos dobles laminares de ZnAl-NO_3

Para esta síntesis, se utilizó un matraz de 3 bocas de 500 mL, en el que se colocaron 0.34 mol de $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ y 0.165 mol de $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ en 500 mL de agua desionizada y libre de CO_2 a temperatura ambiente. Posteriormente, se agregaron 1.65 moles de urea y 1 mol de NH_4NO_3, el matraz con la solución resultante se colocó en un equipo con sistema de reflujo. El sistema se mantuvo con argón durante 1 h, en agitación constante y a temperatura de 90 °C con ayuda de un baño de arena, después de dicho tiempo el flujo de argón fue retirado, manteniendo el reflujo, la agitación y la temperatura por 10 h. Transcurrido el tiempo, el precipitado que se obtuvo se centrifugó durante 15 min, a este sólido se le realizaron varios lavados con agua desionizada caliente y libre de CO_2. Finalmente, el sólido se dejó secar a 120 °C durante 12 h en una estufa (Inayat et al., 2011).

Síntesis de materiales híbridos con ZnAl-AUDC por efecto memoria

Para esta síntesis se colocaron 0.5 g de HDL (ZnAl-NO_3) en tratamiento térmico, con un flujo de aire de 67 mL/min con una rampa de temperatura de 5°/ min hasta 500 °C y se mantuvo por 5 h. Posteriormente se retiró y dejó enfriar sin destapar para evitar su rehidratación.

Mientras en un matraz de 3 bocas de 100 mL se colocaron 1.8 g de AUDC con 30 mL de agua desionizada y descarbonatada esta solución se puso en agitación constante, en atmósfera inerte con ayuda de argón y se le agregó poco a poco NaOH 0.1 M (igualmente preparada con agua descarbonatada y desionizada), hasta alcanzar un pH de 9, posteriormente se agregó el HDL tratado térmicamente, la mezcla se dejó con flujo de argón por 30 min, después se selló y se dejó añejar por 7 días a temperatura ambiente con agitación constante.

Transcurridos los 7 días, el precipitado obtenido de centrifugó y lavó en varias ocasiones con agua desionizada y libre de CO_2 para prevenir la intercalación de carbonatos, el sólido obtenido se dejó secar a 50 °C en la estufa (Lima et al., 2013).

Técnicas de caracterización

La caracterización estructural por difracción de rayos-X (DRX) 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 espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

Simulación *in vitro* del paso por el tracto gastrointestinal

Para realizar el seguimiento en la simulación in-vitro de la liberación de MBA en el tracto gastrointestinal se generaron curvas de calibración con el apoyo de un espectrofotómetro UV-Vis marca SHIMADZU modelo PharmaSpec UV-1700 para posteriormente traducir la absorbancia registrada al cambio en la concentración de la MBA y poder comparar las distintas curvas de liberación.

Las perlas del material biohíbrido se mantuvieron por 2 h a un pH de 1.2 (0.1 g NaCl y 0.7 mL de HCl al 37 % de pureza), simulando el fluido gástrico; después por 2 h a un pH de 6.8 (la solución fue preparada mediante la adición de 0.03 g NaOH, 0.40 g NaH2PO4•H2O y 0.62 g de NaCl a la solución de pH de 1.2), esta segunda simula el fluido intestinal; por último durante 4 h a un pH de 7.4 (se adicionó NaOH 1M a la solución de pH 6.8), asemejando la segunda zona del fluido intestinal(Barkhordari y Yadollahi, 2016).

Resultados y discusión

Para poder tener una mejor comprensión de los materiales obtenidos, así como el análisis de sus resultados, se empleará la nomenclatura que se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura

Materiales	HDL – hidróxido doble laminar
MBA	AUDC – ácido ursodesoxicólico
Método de obtención	REC – reconstrucción
Biopolímero	CMC – carboxilmetilcelulosa ALG – alginato de sodio

De esta manera, si se presenta, la siguiente nomenclatura HDL-AUDC-REC-CMC, se sabrá que es un HDL intercalado con AUDC por el método de reconstrucción (efecto memoria), recubierto con carboxilmetilcelulosa.

Análisis estructural ZnAl

La síntesis ZnAL-NO_3 fue realizada por el método de urea, partiendo de $Zn(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$, con iones NO^{3-} intercalados en la región interlaminar. En la figura 1, se muestra el difractograma de rayos-X obtenido, en el cual se pueden observarse los planos en color negro y sus valores en la posición 2θ en color rojo respectivamente.

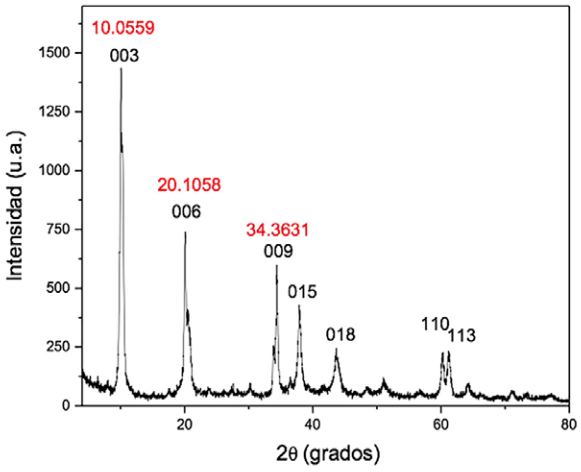


Figura 1. Difractograma Síntesis ZnAl-NO_3

Analizado, por comparación con el patrón de difracción típico de la HDL, se pueden ver los picos característicos de estos materiales, lo cual nos permite afirmar que se trata de un HDL-ZnAl-NO_3, así como corroborar su alta cristalinidad.

Identificadas las reflexiones características se usó la información obtenida para poder determinar el tamaño de partícula aplicando la ecuación de Scherrer (Ecuación 1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}$$ Ecuación 1

Donde:

K = factor de forma geométrica que para estos materiales el valor es 0.9
λ = longitud de onda del haz que incide sobre la muestra, el cual tiene un valor de 1.5405 Å
β = ancho total a la mitad de la intensidad máxima en radianes
θ = ángulo de Bragg en grados

* En los valores de y λ se mantendrán constantes para el análisis de todos los difractogramas a analizar.

Aplicando los valores obtenidos de β = 0.598 y del plano (003) obtenemos un tamaño de partícula de 13.32 nm, el tamaño obtenido nos indica que se obtuvo un material de tamaño nanométrico o dicho de otro modo un nanomaterial.

Con los mismos datos que nos arroja el difractograma es posible aplicar la Ley de Bragg (Ecuación 2).

$$n\lambda = 2d\,sen\theta$$ Ecuación 2

Donde:

n = un número entero
λ = es la longitud de onda del cátodo usado
θ = el ángulo de difracción

Se conocen todos los datos y con ello podemos conocer el parámetro d = 8.78 Å que es la distancia interplanar, así como, también calcular los parámetros de red a y c, lo cuales son calculados con las reflexiones (110) y (003) corresponden a la distancia entre cationes y la distancia interlaminar respectivamente donde $\alpha = 2d_{110}$ y $c = 3d_{003}$.

En este caso en los valores de los parámetros y son 3.06 Å y 26.36 Å respectivamente.

Para conocer la altura de la galería es necesario restar el tamaño de una lámina tipo brucita con valor de 4.8 Å (Martínez y Carbajal, 2012), al valor del plano basal (d_{003}) obtenido en nuestro material con valor en este caso de 8.78 Å, obteniendo así una altura de galería de 3.98 Å. Esquematizada para un mejor entendimiento en figura 2.

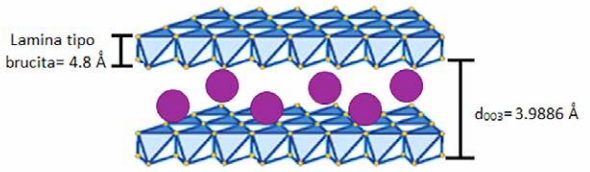


Figura 2. Dimensiones HDL ZnAl-NO_3

El espectro infrarrojo obtenido para la síntesis ZnAl-NO_3 (Figura 3), presenta una banda ancha e intensa alrededor de 3400-3500 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento y tensión de los grupos O-H existentes en la capa y la que se encuentra en la intercapa, la banda de 1638 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los grupos hidroxilo, la banda que aparece en 1351 cm^{-1} corresponde a las vibraciones asimétricas por elongación de los iones NO_3, para concluir las bandas que se encuentra de 500 cm^{-1} a menores valores se atribuyen a los enlaces metal oxígeno (M-O y O-M-O).

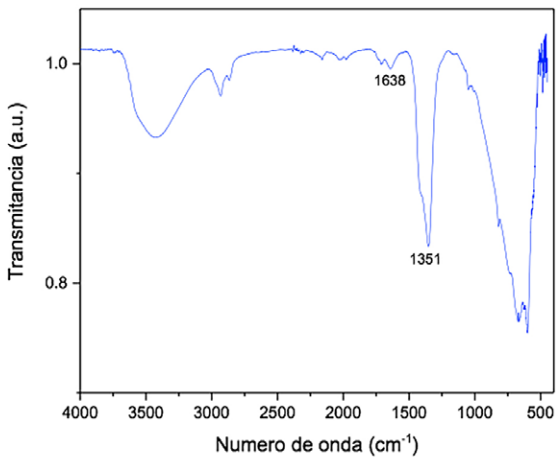


Figura 3. FTIR de HDL ZnAl-NO_3

El sólido también fue sometido a pruebas de fisisorción de N_2, dando un gráfico (Figura 4), donde se nota una isoterma de tipo II según la clasificación de la IUPAC, la cual representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricción, del mismo modo permite decir que es un material mesoporoso.

Con esta misma técnica se logró saber que el material sintetizado cuenta con un área superficial baja, de 23.34 $m^2\ g^{-1}$, con un tamaño de poro promedio de 25.55 nm.

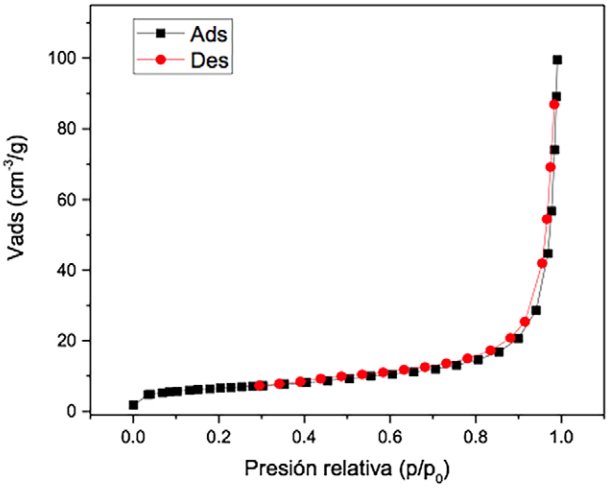


Figura 4. Gráfica fisisorción de N_2 para ZnAl-NO_3.

La morfología superficial de la síntesis ZnAl-NO_3 (Figura 5), fue observada en un microscopio electrónico de barrido. Estas micrografías están tomadas a 20 y 50 KX respectivamente, con forma hexagonal lo que permite decir que tienen una cristalinidad alta. Reafirmando la obtención de un material tipo HDL.

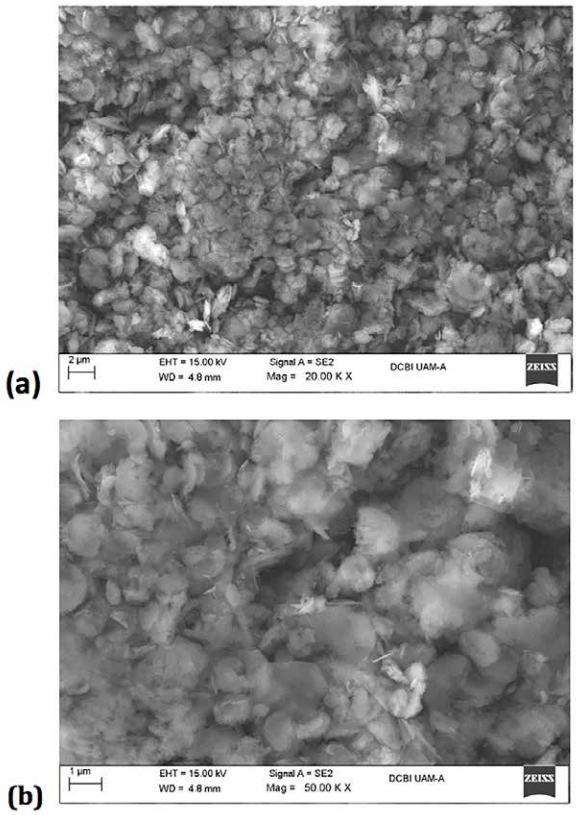


Figura 5. MEB ZnAl-NO_3. (a)20 KX y (b)50 KX respectivamente

Material híbrido HDL-AUDC

La intercalación de MBA (AUDC), en la lámina de ZnAl-NO_3, se llevó a cabo aprovechando la propiedad de los HDL de efecto memoria; se calcinó y rehidrató el sólido ZnAl-NO_3, se confirma la intercalación del AUDC ya que los picos originales del sólido se desplazaron a ángulos más bajos (2θ) comprobado en el difractograma

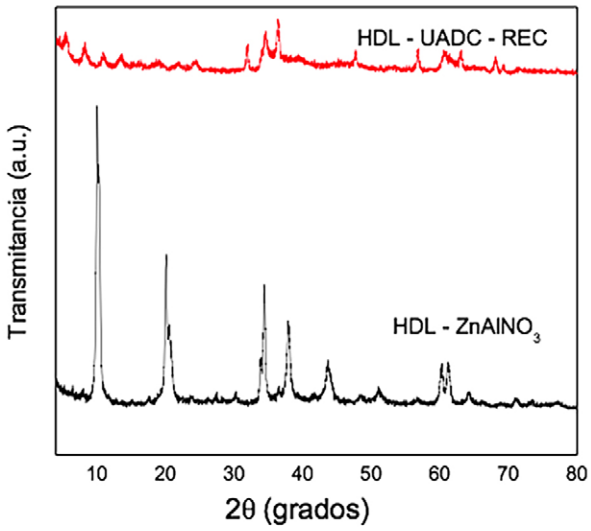


Figura 6. Comparación DRX $ZnAlNO_3$ y HDL - AUDC – REC

Para hacer el análisis estructural de la síntesis se tomará solo el difractograma de la síntesis HDL-AUDC-REC (Figura 7). En el cual podemos observar los picos característicos de un material HDL, así como su desplazamiento a ángulos (2θ), más bajos que corresponde al plano basal (003), como de igual manera se pueden ver sus armónicos (006) y (009) con valores de 5.55 Å, 10.97 Å y 16.36 Å respectivamente.

Ocupando la ecuación 1 se obtiene un tamaño de partícula de 9.44 nm, el material al igual que su precursor es un nanomaterial. Usando la ecuación 2, se obtienen los valores de los parámetros c= 47.69 Å y a= 3.04 Å, el valor de d_{003}= 15.89 Å, así como el valor de la altura de la galería 11.09 Å.

En el difractograma se pueden observar 3 picos alargados entre los valores de 30° y 40° de 2θ, los cuales pueden ser asignados a los tres picos característicos del ZnO.

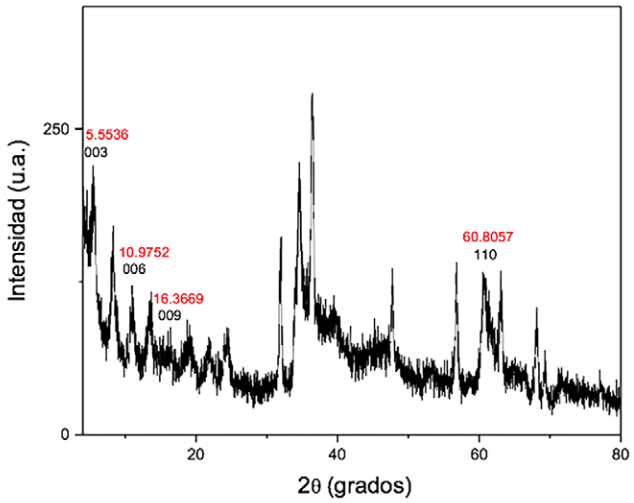


Figura 7. DRX HDL – AUDC – REC

Para poder analizar el arreglo y orientación del AUDC sódico en el interior de la lámina, se realizó una reproducción de la molécula del AUDC sódico en el programa de Chem3D (Figura 8). La molécula modelada muestra las siguientes dimensiones: altura de 6.02 Å y ancho de 7.01 Å. Se tomó como base 12.49 Å, debido a que se encuentra en paralelo del ión carboxilo, el cual servirá como unión con las láminas, dado que al ionizarse y desprotonar al sodio se forma un ión carbonilo, como éste tiene carga negativa se verá atraído a la carga positiva de la lámina.

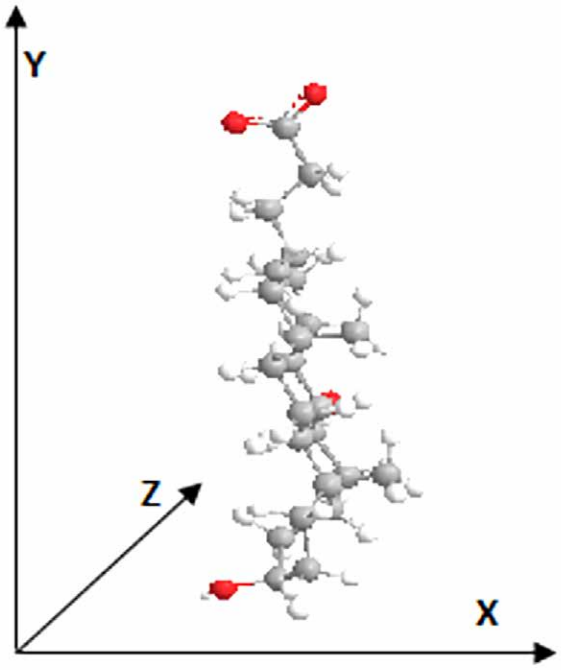


Figura 8. Modelo tridimensional de AUDC sódico

Con los valores de la altura de la galería y la altura de la molécula de AUDC sódico se determina el ángulo de inclinación de la molécula. El siguiente esquema lo explica con más detalle (Figura 9).

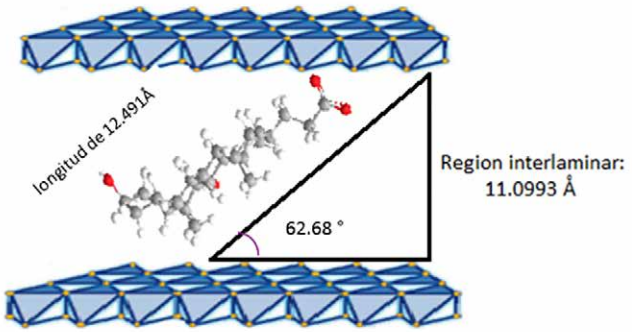


Figura 9. Acomodo de AUDC sódico en HDL-AUDC-REC

Para poder entender mejor el análisis de FTIR de la síntesis HDL–AUDC–REC se hizo comparando el IR del material precursor, del AUDC y de la síntesis (Figura 10).

Los 3 materiales presentan una banda ancha alrededor de los valores de 3400-3500 cm^{-1} los cuales se atribuyen a las vibraciones de estiramiento y tensión de los grupos O-H existentes en la capa y la que se encuentra en la intercapa en el caso de los materiales HDL, en el caso del AUDC se atribuye a los O-H existentes en su estructura, los valores de 2926-2865 cm^{-1} de las bandas que aparecen en el AUDC y en el material híbrido son atribuidas a los CH_3 de la estructura del AUDC, también presentes en el material híbrido, en el AUDC se observa una banda en el valor de 1715 cm^{-1} atribuida a los grupos C=O pertenecientes a su estructura los cuales no aparecen en ninguno de los materiales tipo HDL.

En el espectro del HDL $ZnAlNO_3$ existe una banda con el valor de 1351 cm^{-1} la cual se atribuye a los NO_3 que el HDL guarda en su espacio interlaminar los cuales en el material híbrido HDL–AUDC–REC ya no es visible con lo que se puede confirmar el alojamiento de otro huésped en su espacio interlaminar.

Las bandas con valores de 1450 y 1375 cm^{-1} presentes en el AUDC son atribuidas a la flexión de los grupos $-CH_3$ de su estructura, los cuales también se ven presentes en el material híbrido, las bandas de valores de 1000 a 600 cm^{-1} presentes en el AUDC pertenecen a los grupos C-H fuera del plano, por último, las bandas de 660 cm^{-1} a menores valores presentes en los materiales HDL pertenecen a los enlaces metal oxígeno (M-O y O-M-O).

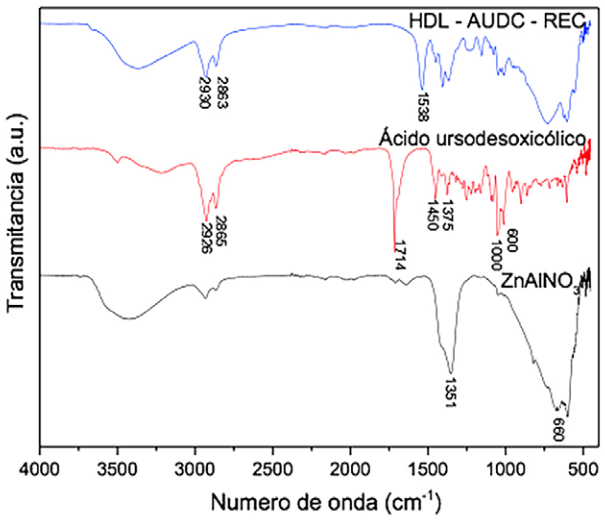


Figura 10. Comparación de FTIR de ZnAl-NO_3, AUDC y HDL-AUDC-REC

El material híbrido también fue sometido a prueba de TGA (Figura 11), donde el material sufre 3 eventos importantes debido a pérdidas significativas de masa. El primer evento se da antes de los 200 °C en dos etapas: en aproximadamente 60 °C y 180 °C respectivamente, las cuales son atribuidas a las moléculas de agua absorbidas y las que se encuentran en la región interlaminar del material híbrido. El segundo evento ocurre en aproximadamente a 290 °C donde comienza la descomposición de aniones, como el AUDC. Finalmente, de 350 °C a 550 °C la deshidroxilación de las láminas formando óxidos mixtos, el cual representa un 40 % de masa.

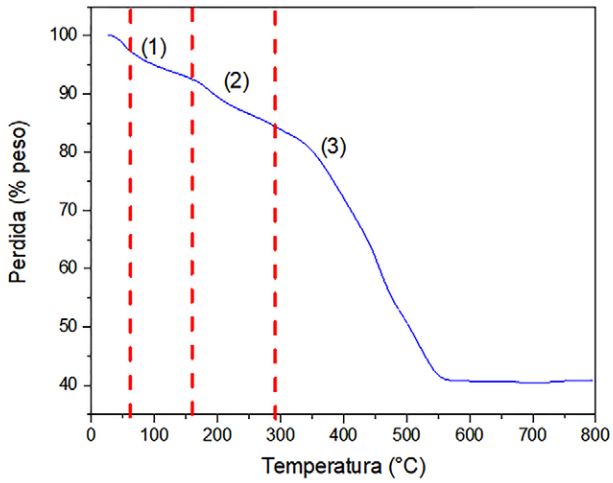


Figura 11. TGA de HDL-AUDC-REC

Para poder obtener la morfología del material híbrido HDL-AUDC-REC, se analizó en el microscopio electrónico de barrido (Figura 12), se realizaron a 20 KX y 50 KX respectivamente. En las micrografías se puede observar más porosidad y menos cristalinidad que en el HDL precursor de esta síntesis. Aunque la muestra es poco homogénea aún es posible ver partículas hexagonales apoyando con esto la obtención de un material HDL.

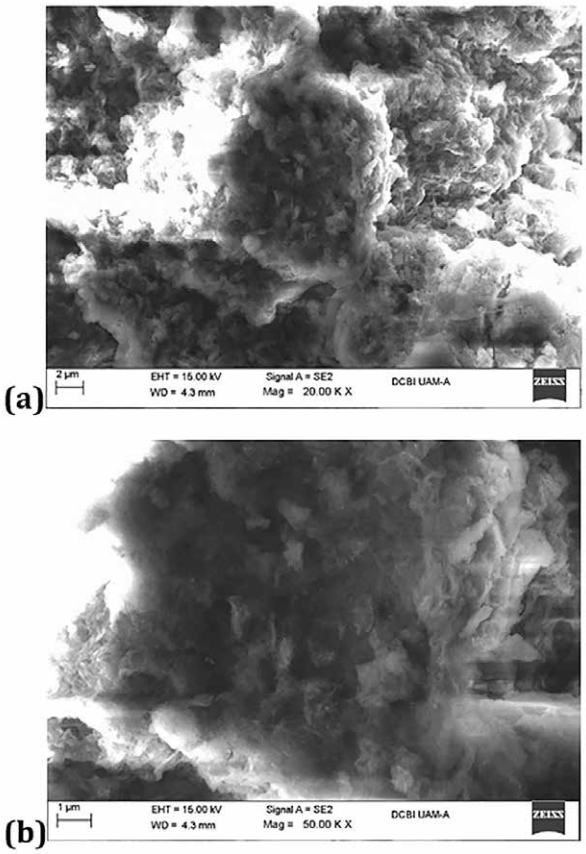


Figura 12. Micrografía HDL-AUD-REC (a) 20 KX, (b) 50KX.

También fue posible realizar el estudio EDS del sólido (***Figura 13***), obteniendo la siguiente composición de la síntesis HDL-AUDC-REC (Tabla 2).

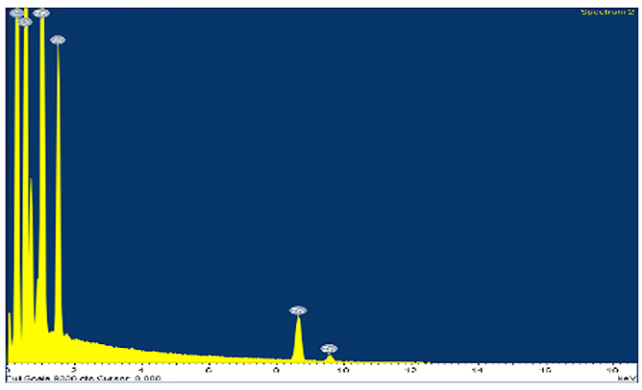


Figura 13. EDS HDL-AUDC-CAL

Con la composición obtenida se puede confirmar la intercalación de la molécula de AUDC, dado que la cantidad de C aumenta por los grupos carboxilo que contiene la MBA en su interior. De igual forma se observa cómo no existe material de contaminación en la síntesis.

Tabla 2. Composición HDL-AUDC-REC

Elemento	% Peso
C	46.06
O	32.56
Al	3.27
Zn	18.11

Evaluación *In-Vitro*

La evaluación *in vitro* se llevó a cabo con el híbrido obtenido, así como el AUDC puro encapsulados en alginato y en CMC respectivamente, haciendo las comparaciones pertinentes entre ellos.

Esta comparación fue posible gracias a una curva de calibración en donde se controlaron las partes por millón (ppm), del AUDC (Figura 14), teniendo una concentración de 30 a 300 ppm. Con la ayuda de esta curva es posible encontrar la concentración de AUDC en los distintos tiempos en que se tomaron las muestras.

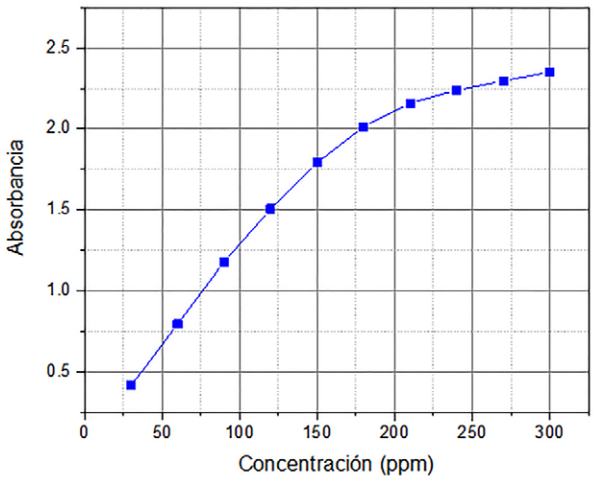


Figura 14. Curva de calibración de AUDC de 30-300 ppm

Con una ecuación de recta: $y = 0.0072x + 0.4926$

Se llevó a cabo la prueba de liberación encapsulando AUDC puro en el alginato de sodio y CMC para hacer una comparación con la liberación del material biohíbrido obtenido, esto con la intención de tener una mejor comparación de las mejoras que el material le pueda aportar al AUDC.

ALG-AUDC

Se encapsuló AUDC puro en alginato de sodio el cual se sometió a la prueba de liberación con duración de 8 h y con los diferentes pH simulando el tracto gastrointestinal, obteniendo la gráfica siguiente (Figura 15). En ella es posible observar que en pH de 1.2 (el cual es ácido), tiene una liberación que va de 212 a 220 ppm para después disminuir, en pH de 6.8 se libera un máximo de 243 ppm teniendo después una caída, para finalmente en las últimas 4 horas, en pH de 7.4 alcanzar la mayor liberación con 250 ppm de AUDC. Aunque en el último punto de la liberación aún fue posible ver un aumento, éste ya no es muy grande por lo que se puede decir que el AUDC fue liberado casi en su totalidad.

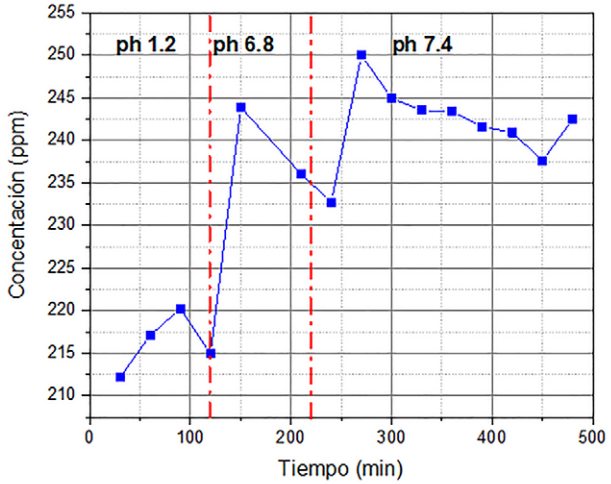


Figura 15. Liberación de ALG-AUDC concentración vs tiempo

CMC-AUDC

El AUDC también fue encapsulado en el biopolímero de CMC, el cual se sometió a la prueba de liberación con duración de 8 h y con los diferentes pH simulando el tracto gastrointestinal, obteniendo la siguiente gráfica (Figura 16), en ella se observan los datos de concentración vs tiempo, los datos del pH 1.2 correspondientes a las dos primeras horas no se reportaron, ya que no se observó una tendencia de liberación de AUDC.

En las 2 h siguientes de la prueba los valores de absorbancia ya son más consistentes reportando una liberación de 242 ppm a los 150 min del experimento teniendo una caída drástica, después en el pH de 7.4 se

observa un aumento de concentración paulatina para alcanzar un máximo de AUDC liberado a los 420 min de 245 ppm. Los datos son poco precisos por las alteraciones tenidas al principio de la prueba.

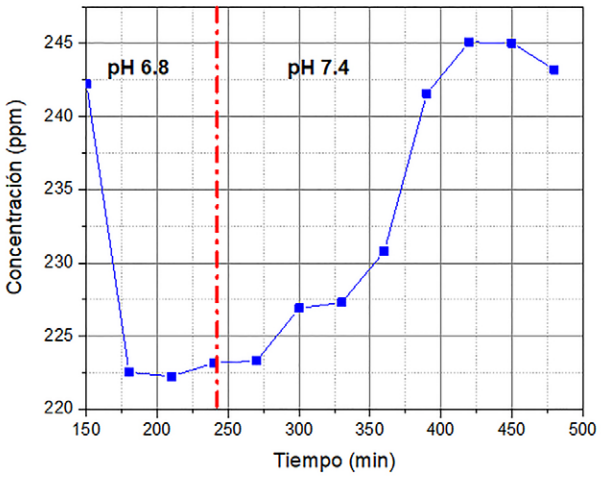


Figura 16. Liberación CMC-AUDC, concentración vs tiempo

Materiales Biohíbridos

Los materiales biohíbridos obtenidos fueron sometidos a la prueba de liberación *in vitro* para probarlos como sistemas de liberación controlada del AUDC. A continuación, se analizará cada una de las gráficas de concentración vs tiempo obtenida de cada biohíbrido.

Biohíbridos HDL-AUDC-REC-ALG

El material híbrido obtenido por el método de efecto memoria, fue encapsulado en alginato de sodio con la finalidad de crear un material biohíbrido y someterlo a evaluación como sistema de liberación controlada en una simulación del tracto gastrointestinal *in vitro*.

El comportamiento de liberación del material biohíbrido se muestran en la figura 17, en el cual se puede observar que en las primeras 2 h correspondientes a un pH de 1.2, se tiene una liberación de AUDC baja que alcanza un máximo de 208 ppm a los 120 min, posteriormente en las siguientes 2 h correspondientes a un pH de 6.8 se ve una liberación de MBA en aumento paulatino que va desde 225 a 240 ppm, para finalmente en las últimas 8 h correspondientes al pH de 7.4 alcanzar su punto máximo de liberación del AUDC de 250 ppm para posteriormente bajar y mantenerse casi constante, lo que hace suponer que se ha liberado el AUDC por completo a partir de los 450 min.

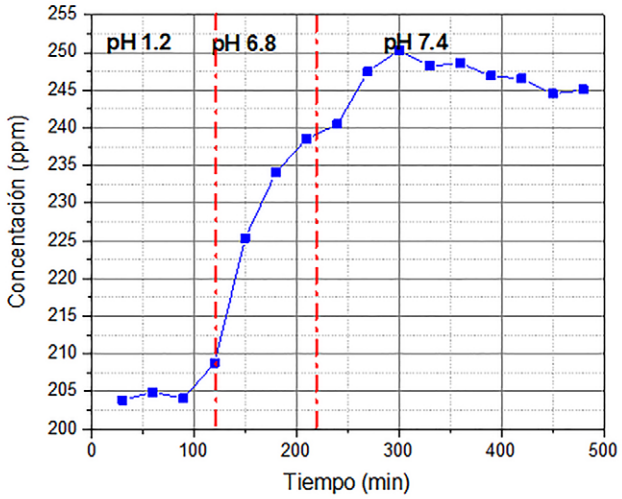


Figura 17. Liberación HDL-AUDC-REC-ALG concentración Vs tiempo.

Biohíbridos HDL-AUDC-REC-CMC

En este apartado se analizarán los resultados de los biohíbridos recubiertos con CMC. En comparación del alginato las mediciones obtenidas se analizarán a partir de los 150 min que corresponden al pH de 6.8 ya que los datos del pH de 1.2 no tiene una tendencia de liberación y los datos de absorbancia son muy alterados.

El material híbrido obtenido por el método de efecto memoria, fue encapsulado en CMC con la finalidad de crear un material biohíbrido y someterlo a evaluación como sistema de liberación controlada en una simulación del tracto gastrointestinal *in vitro*.

En la gráfica realizada con los datos obtenidos (Figura 18), se observa una liberación paulatina y en aumento en la región correspondiente al pH de 6.8, de 150 min a 240 min que va de 215 a 227 ppm, posteriormente en las últimas 8 h donde el pH es de 7.4 se observa una liberación máxima de 257 ppm a los 330 min, la cual después disminuye drásticamente y se mantiene constante, información que podemos traducir a una liberación de AUDC total a partir de los 420 min.

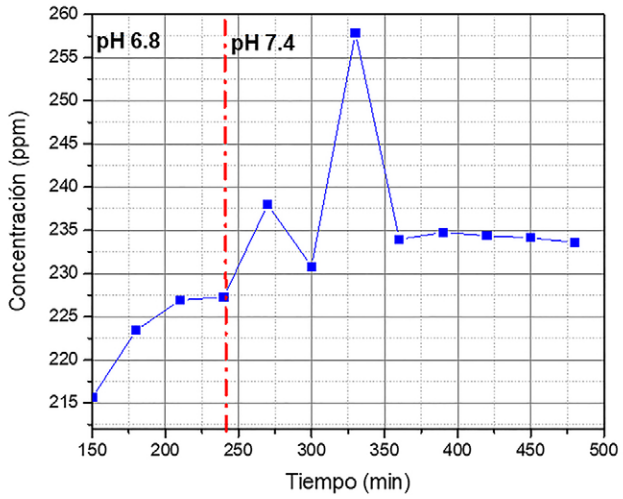


Figura 18. Liberación HDL-AUDC-REC-CMC concentración Vs tiempo.

Conclusiones

Se logró la síntesis de ZnAl-NO_3, corroborando su análisis estructural por diferentes técnicas, así como la obtención de un material nanométrico.

Se lograron obtener materiales híbridos a base de HDL por el método de efecto memoria con AUDC obteniendo un tamaño de partícula de 9.44 nm.

Se lograron hacer biohíbridos a base de HDL-AUDC con alginato de sodio y CMC.

En cuanto a la evaluación *in vitro* de los biohíbridos recubiertos con alginato de sodio, se obtuvo una liberación de 245 ppm en 450 min, mientras que en CMC tan solo en 420 min hay una liberación de 235 ppm, quitando algunos puntos fuera del orden, es posible observar que hay una mejor tendencia en CMC.

Por consiguiente, se tiene una mejora en los materiales biohíbridos recubiertos tanto con alginato como con CMC ya que se alcanzó una liberación mayor, así como total del AUDC, lo que no ocurre con el biopolímero que contiene solo al AUDC, tanto en alginato como en CMC, de hecho, es posible observar un descontrol y una rápida liberación de la MBA.

Referencias

Barkhordari S., Yadollahi M. (2016). Carboxymethyl cellulose capsulated layered double hydroxides-drug nanohybrids for Cephalexin oral delivery. *Applied Clay Science*, 121–122, pp: 77–85.

Hwang, S., Han Y., Choy J. (2001). Intercalation of Functional Organic Molecules with Pharmaceutical , Cosmeceutical and Nutraceutical Functions into Layered Double Hydroxides and Zinc Basic Salts. *Bull. Korean Chem. Soc*., 22: 1019–1022.

Inayat, A., Klumpp M., Schwieger W. (2011). The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion. *Applied Clay Science.*, 51: 452–459.

Kaassis, A. Y. A., Xu Si-Min, Guan S. (2016). Hydroxy double salts loaded with bioactive ions: Synthesis, intercalation mechanisms, and functional performance. *Journal of Solid State Chemistry.*, 238: 129–138.

Kandare E., Hossenlopp J. M. (2005). Hydroxy double salt anion exchange kinetics: Effects of precursor structure and anion sizet. *Journal of Physical Chemistry B.*, 109: 8469–8475.

Lima E., Flores J., Santana A., Leyva-Gómez G., Krötzschet E. (2013). Controlled release of ferulic acid from a hybrid hydrotalcite and its application as an antioxidant for human fibroblasts. *Microporous and Mesoporous Materials.*, 181: 1–7.

Martínez D. Carbajal G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Quimica.*, 7: 87–99.

Rives V., Del Arco M., Martín C. (2013). Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review. *Journal of Controlled Release.*, 169: 28–39.

Química de productos naturales

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Evaluación de la actividad tóxica de extractos metanólicos de plantas en *Triatoma pallidipennis* (hemiptera: reduviidae), vector de la enfermedad de Chagas

Molina Garza Zinnia Judith[1]*, Leal Olvera Ana Karen[1], Galaviz Silva Lucio[1], Montes Rincón Laura Mayela[1], Quintanilla Licea Ramiro.[2]

[1]Universidad Autónoma de Nuevo León, Departamento de Zoología de Invertebrados. Ave. Pedro de Alba s/n cruz con Ave. Manuel L. Barragán, San Nicolás de los Garza, Nuevo León. C.P. 66455. México.

[2]Universidad Autónoma de Nuevo León, Departamento de Química. Ave. Pedro de Alba s/n cruz con Ave. Manuel L. Barragán, San Nicolás de los Garza, Nuevo León. C.P. 66455. México.

*Autor para correspondencia: molinazinnia@hotmail.com

Recibido:
18/julio/2018

Aceptado:
20/septiembre/2018

Palabras clave:
Triatoma pallidipennis, extractos, toxicidad

Keywords:
Triatoma pallidipennis, extracts, toxicity

RESUMEN

La enfermedad de Chagas es una zoonosis compleja causada por el protozoario flagelado *Trypanosoma cruzi* (Kinetoplastida: Trypanosomatidae). En su ciclo de transmisión interviene vectores invertebrados perteneciente a la Familia Reduviidae. En triatominos se ha reportado resistencia a insecticidas como deltametrina, betacipermetrina, etc. El objetivo de este es evaluar la actividad tóxica de extractos metanólicos de plantas en *Triatoma pallidipennis*. Se aplicó un volumen de 0.5 µL en los tergos abdominales de 10 ninfas, se realizaron 3 repeticiones para cada extracto, se aplicaron dosis desde 3 a 164 mg/mL de cada planta, así como para el control. De acuerdo a los resultados obtenidos, las mejores alternativas a los insecticidas comerciales se encontraron en el extracto del pirul, *Shinnus molle* (DL_{50} de 25.47 mg/ml), y en el extracto de la ruda, *Ruta chalepensis* (DL_{50} y DL_{90} de 43.65-140.9 mg/mL respectivamente), de acuerdo a las mortalidades obtenidas superiores al 90 % en las ninfas.

ABSTRACT

Chagas disease is a complex zoonosis caused by the flagellated protozoan *Trypanosoma cruzi* (Kinetoplastida: Trypanosomatidae). In the cycle of transmission intervene invertebrate vectors belonging to the Family Reduviidae. Triatomines have reported resistance to insecticides such as deltamethrin, betacypermethrin, etc. The objective of this work was to provide a viable alternative for the control of triatomines with which the risk of cross resistance is reduced. A volume of 0.5 µL was applied in the abdominal tergos of 10 nymphs. Three repetitions were made for each extract, applying doses from 3 to 164 mg/mL of each plant, as well as for the control. According to the results obtained, the best alternatives to commercial insecticides were found at the American pepper (*Shinnus molle*) (LD_{50} of 25.47 mg/mL) and the bougainvillea plant, *Ruta chalepensis* (DL_{50} and DL_{90} of 43.65-140.9 mg/mL, respectively), which were obtained a higher mortalities over 90 % in nymphs.

Introducción

La enfermedad de Chagas es una zoonosis compleja causada por el protozoario flagelado *Trypanosoma cruzi* (Kinetoplastida: Trypanosomatidae). Esta enfermedad se encuentra mayormente distribuida en el Continente Americano, con un elevado índice de prevalencia; esta enfermedad, suele presentar un cuadro clínico grave, como, megacolon, megaesofago hasta una miocardiopatía crónica chagásica, la cual es uno de los retos de salud pública más importantes de América Latina (Shofield, 1994). La tripanosomiasis americana, es endémica en 21 países latinoamericanos, donde es señalada como la mayor causa de morbilidad y mortalidad con alrededor de 7-8 millones de personas infectadas, aproximadamente 12,000 muertes anuales y una incidencia de 56000 casos al año (WHO, 2013).

En su cadena de transmisión interviene un gran número de reservorios vertebrados y de insectos triatominos vectores que hacen imposible su erradicación (Rassi et al., 2009). Se menciona que hay mas de 130 triatominos en el mundo (Shofield, 1994) y para México se ha reportado la presencia de 31 especies de estos vectores (Ramsey et al., 2015), Actualmente en el estado de Guanajuato, se ha reportado la distribución de algunas especies de triatominos como son: *Triatoma mexicana* (Herrich-Schaeffer 1848) (Hemiptera: Reduviidae); *Triatoma barberi* (Usinger, 1939); *Meccus longipennis* (Usinger, 1939); *Meccus pallidipennis* (Stål, 1872) y *T. dimidiata* (Latreille, 1811) (López et al., 2002), Además de los reduvidos, existen otras vías de transmisión como son: transfusión sanguínea, vía trasnplacentaria, transplante de órganos, accidentes en el laboratorio etc (OMS, 2011). El principal medio de control de la endemia se basa en la lucha contra los triatominos domiciliarios con uso de insecticidas no selectivos, diseñados para matar una gran variedad de Reduviidae (Schofield, 1994; Coura y Dias, 2009). Actualmente en el control de las especies domiciliarias se utilizan insecticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos y piretroides sintéticos de los cuales los insecticidas piretroides suelen ser los más efectivos contra estas plagas (Oliveira-Filho, 1984), sin embargo estas generan un mecanismo de resistencia en los triatominos, *T. infestans* (Klug 1834) y *Rhodnius prolixus* (Stål 1859), los cuales son dos especies que son en gran medida responsables de la transmisión de *T. cruzi* (Vassena et al., 2000). La utilización de plaguicidas de origen químico de manera excesiva y sin previa asistencia técnica ha causado la resistencia en los organismos de la familia Reduviidae a los que se les aplica (Badii y Landeros, 2007). En triatominos se ha reportado resistencia a insecticidas como deltametrina, betacipermetrina, betaciflutrina y lambdacihalotrina (Gupta, 2004). El uso indiscriminado de insecticidas sintéticos ha ocasionado contaminación medioambiental, además de presentar alta toxicidad para otros organismos (Nakata et al., 2005).

Para minimizar el riesgo de resistencia es necesario desarrollar otras estrategias de manejo que permitan obtener nuevas alternativas químicas o biológicas para el control de triatominos. Las plantas producen metabolitos secundarios que actúan como mecanismos de defensa y éstos se pueden utilizar en el control de plagas. Estas sustancias insecticidas pueden afectar la alimentación e inhibir el crecimiento de los insectos al alterar su equilibrio endocrinologico (Balandrin, 1985). La mayoría de los insecticidas vegetales son extractos que están constituidos por un grupo de ingredientes activos de diversa naturaleza química que ejerce una baja estabilidad de los insecticidas vegetales con escasa probabilidad que dos extractos sean siempre iguales, lo cual modifica la acción de este en las distintas plagas. Esto causa que la resistencia por parte de los insectos tarda más tiempo en desarrollarse a una mezcla de ingredientes activos naturales que a cualquiera de sus componentes por separado (Sukumar et al., 1991).

El objetivo de este trabajo, fue analizar cinco extractos metanólicos de plantas contra el vector *T. pallidipennis* colectado en el estado de Guanajuato. Los extractos con los que se trabajaron fueron los siguientes (se anexa el número de voucher identificadas en el laboratorio de botánica de la UANL-FCB) *Syzygium aromaticum*, noombre común: Clavo (025569), *Ruta chalepensis* o Ruda(025579), *Foeniculum vulgare,* nombre vulgar Hinojo (025546), *Capsicum annuum cv. 'Serrano Sinahusia'* o Chile serrano (025536) y *Schinus molle* o Pirul (025567). Así mismo, los extractos de las plantas citadas no han sido estudiados con respecto a su actividad insecticida y/o repelente contra *Triatoma* sp, a excepción de los extractos de *S. molle* (Ferrero et al., 2006), pero sin llegar a la identificación química de compuestos activos. Por lo tanto este trabajo contribuye a la identificación de extractos metanolicos como una alternativa viable para el control de triatominos, y reducir el riesgo de resistencia a los insecticidas.

Metodología

Material vegetal

Dos de las plantas se compraron en Pacalli® (pacalli.com.mx, Monterrey, México): *S. aromaticum* y *F. vulgare*, las otras 3 fueron colectadas en el área metropolitana de Monterrey, N.L e identificadas por el laboratorio de botánica de la UANL-FCB. En la tabla 1 se muestran las especies vegetales utilizadas, el nombre botánico, la

familia y las partes de plantas con las que se trabajó para obtener los extractos metanólicos.

Extracción de las plantas

De las plantas se obtuvieron 60 g de material seco y en polvo, se extrajeron con metanol (MeOH, 600 mL) mediante el uso de un sistema Soxhlet para la extracción continua. Después de filtrar, el disolvente se evaporó bajo presión reducida en un evaporador rotatorio. Los diferentes extractos se conservaron en viales de vidrio herméticamente cerrados (Molina et al., 2014). Los rendimientos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Plantas medicinales utilizadas en el noreste de México investigadas respecto a su actividad.

Nombre científico [a]	Familia	Parte Usada [b]	Rendimiento (%p/p) [c]
Schinus molle Linnaeus	Anacardiaceae	PA	15.9
Syzygium aromaticum Linnaeus	Myrtaceae	FL	39.9
Ruta chalepensis Linnaeus	*Rutaceae*	PA	12.7
Foeniculum vulgare Miller P.	*Apiaceae*	HO	12.4
Capsicum annuum Linnaeus	Solanaceae	FR	37.9

[a] Lista de plantas (www.theplantlist.org), accesada 24.04.2018.
[b] Parte de la planta extraída: HO, hojas; FL, flores; FR, frutos; PA, partes aéreas.
[c] Porcentaje basado en material seco de la planta.

Preparación de dosis

El pirul, clavo, ruda, hinojo, y chile serrano, fueron preparados como extractos metanólicos por el Laboratorio de Fitoquímica de la UANL-FCB. Los extractos liofilizados, se pesaron en una balanza analítica, la cantidad con la que se trabajaron estaban en una proporción de 60 µg a 70 µg por tubo de extracto; posteriormente, estos se resuspendieron en 300 µL a 400 µL en metanol grado reactivo; considerándose ésta como la concentración stock de trabajo para poder hacer los retos experimentales.

Colecta del Triatoma pallidipennis

Se realizaron capturas de *T pallidipennis* en el estado de Guanajuato, en los municipios de Xichú, Santa Catarina y San Felipe Torresmochas. Los ejemplares se colectaron de manera manual y/o utilizando trampas de luz y rastreo con lámpara (Barrera-Pérez, 2003).

Cepa susceptible

De los ejemplares capturados, se estableció una colonia como "cepa susceptible", la cual se crió durante 3 generaciones bajo condiciones controladas de humedad y temperatura en el laboratorio, manteniéndose alejada del contacto con insecticidas de origen químico. Todos los triatominos fueron alimentados una vez a la semana con sangre de rata albina (*Rattus Norvegicus albinus)* (Ministerio de Salud de la Nación, 2018).

Bioensayo de actividad tóxica

Para los bioensayos de toxicidad, se utilizaron 10 ninfas, se realizaron las aplicaciones en los tergos abdominales con un volumen de 0.5 µL (Figura 1), En la figura 2, es una representación esquemática donde se aplicaron las dosis. Se realizaron 3 repeticiones para cada bioensayo, la dosis fue de 3 hasta 164 mg/mL de cada extracto metanólico de la planta. Se evaluaron alrededor de 6 dosis, registrándose mortalidades de 10 – 100 %. Todas las ninfas que se utilizaron para los bioensayos de toxicidad se encontraban en el estadio 1, con una edad promedio de 3 a 5 días, sin haber sido alimentadas. Estos insectos se mantuvieron a una temperatura de alrededor de 24± 5 °C (Valladares et al., 1999). Se realizaron las lecturas a las 24 y 48hrs después de la exposición a las diferentes dosis. Para el criterio de mortalidad se consideró como muerta aquella ninfa que colocada sobre un papel filtro que no presentara actividad locomotora o reacción a la estimulación. Como control negativo se utilizaron 10 ninfas de estadio 1 de *T pallidipennis* expuestas al metanol, mismo que se utilizó para la suspensión de los extractos liofilizados.

Figura 1. Ninfa 1 de *T. pallidipennis* vista ventral (Estereoscopio)

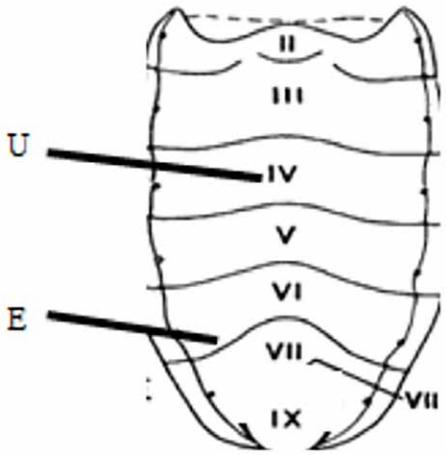


Figura 2. Representación esquemática del abdomen, vista ventral, U: Urosternitas; E: Espiráculos.

Análisis estadístico

Los datos fueron analizados por medio de un análisis PROBIT con la ayuda del paquete estadístico SPSS 17.0. Para la dosis-respuesta, se utilizó el programa IRMA para determinar la dosis letal 50 y dosis letal 90 (DL_{50} y DL_{90}).

Resultados y discusión

Para la prueba de toxicidad, el único extracto que obtuvo una mortalidad de 100 % a una concentracion de 125 mg/mL fue la perteneciente al extracto de la ruda, mientras que para los extractos de clavo, pirul y chile serrano su mortalidad fue de 90 % a esta misma concentracion, mientras que el extracto de hinojo tuvo un 80 % de mortalidad. El extracto de pirul tuvo una alta efectividad en menores concentraciones, teniendo una mortalidad de 60 % a la concentracion de 45 mg/mL, el extracto de ruda, a la misma conscentración, tuvo una mortalidad de 40 %, mientras que los extractos de clavo, chile serrano e hinojo a esta concentracion mostraron una mortalidad de alrededor de 10 %, Los resultados se observaron en la figura 3.

En Perú, *S. molle*, se utiliza como control biológico para plagas agrícolas en insectos de los chrisopidos (*C. cincta* y *C. asoralis*), al exponer las larvas al extracto acuoso al 10 % a 48 h mostró una sensibilidad de 75 % de mortalidad, además de tener un efecto ovicida (Iannacone y Alvariño, 2010), ademas Ferrero et al., (2006) obtuvo actividad de ovicida y repelencia en ninfas del primer estadio, al utilizar los extractos acetónicos de las hojas y frutos del pirul en *T. infestans*, lo cual corresponde con los resultados observados en la mortalidad observada.

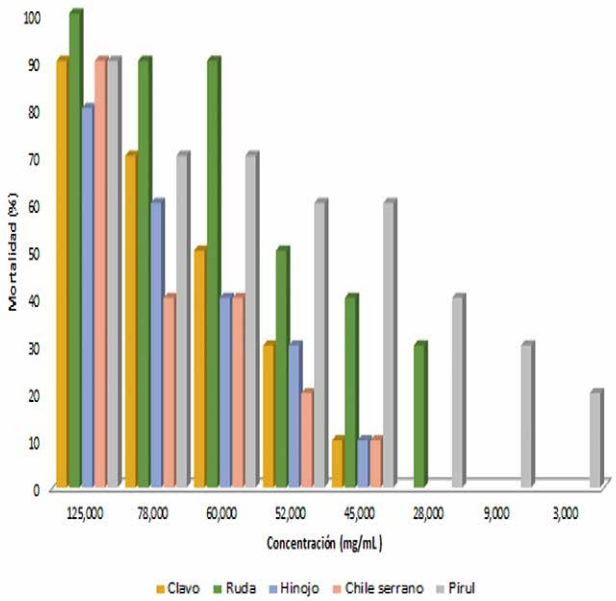


Figura 3. Pruebas de toxicidad de los extractos metanólicos contra *T. pallidipennis* en ninfas del estadio I.

Para la prueba de toxicidad, se obtuvieron DL_{50} entre 25.5 a 76.6 mg/mL, mientras que para la DL_{90} se obtuvieron concentraciones entre 140.9 a 353.7 mg/mL; Los extractos de pirul, clavo y ruda presentaron una DL_{50} con alta efectividad. Sin embargo, el extracto del pirul, aunque tuvo una DL_{50} con una alta efectividad, la DL_{90} obtenida mostró una efectividad baja (Tabla 1); Ferrero et al., (2006), utilizó extractos hexánicos de hojas y frutos de la planta del pirul, los cuales obtuvieron una acción de repelencia y ovicida en ninfas y huevos de *T infestans*, sin embargo, los autores no realizaron pruebas de toxicidad para esta especie. Se ha observado actividad de insecticida de extractos crudos de drupas de *S molle* sobre larvas neonatas de *Cydia pomonella* observándose una mortalidad de 60 % a una concentración 5 g/kg, el cual tuvo también efecto de repelencia a una concentración de 1,25 a 5 g/kg (Chirino et al., 2001).

El extracto correspondiente a clavo obtuvo una DL_{50} efectiva (35.9 mg/mL), en cambio para la prueba de toxicidad su DL_{90}, no fue efectiva, ya que su dosis utilizada en el vector fue muy alta (236.0 mg/mL). En cambio, el extracto de la ruda, tuvo un buen rendimiento en las dos dosis utilizadas para toxicidad: DL_{50} fue de 43.65 y DL_{90} tuvo una concentración menor a 140.9 mg/mL (Tabla 2), Abramson et al., (2007) estudiaron la exposición de *Rhodnius prolixus*, a los olores de canela, citral y *Ruta gaveolens*, en sus resultados mostraron un retraso de muda, además de obtener una mortalidad de 75 % de triatomas del quinto estadio.

En cuanto a los extractos de hinojo, se obtuvo una efectividad baja en la DL_{50} y DL_{90}, la toxicidad se observa de 72 y 241.5 mg/mL respectivamente, de igual forma se observan los resultados para el extracto de chile serrano (Tabla 2). Laurent (1997), observó una actividad larvicida del aceite esencial de *F vulgare* en *T infestans,* con muy buena actividad.

De acuerdo con la morfología de las ninfas de triatominos, éstos presentan en el abdomen, una placa quitinosa en el segmento ventral IX, lo que es más difícil la penetración de los compuestos de los extractos metanólicos. Sin embargo, se obtuvieron buenos resultados de toxicidad en las dosis letales 50 y 90 en el extracto de la ruda, por lo cual se recomienda el uso de esta planta como control del vector. También se recomienda el extracto de pirul, pero solo en la DL_{50} ya que la DL_{90} no fue satisfactoria.

Tabla 1. Actividad de toxicidad de extractos metanólicos contra *T pallidipennis* vector de la enfermedad de Chagas

Extracto	DL_{50} (mg/mL) IC	DL_{90} (mg/mL) IC
S molle	25.5 (p=0.001) (15.3 - 35.7)	353.7(p=0.0006) (341.0 - 366.5)
S aromaticum	35.9 (25.4 - 46.4)	236.0 (223.6 - 248.4)
R chalepensis	43.65(p=0.001) (32.9 - 54.3)	140.9(p=0.0006) (129.0 - 152.7)
F vulgare	72.0(p=0.0006) (60.8 - 83.2)	241.5(p=0.0005) (229.1 - 253.90)
C annuum cv.	76.6(p=0.005) (65.4 - 87.8)	231.3(p=0.006) (218.9 - 243.6)

DL_{50}: Dosis que causa 50 % de mortalidad en las ninfas expresada en miligramos/mililitros; **D_{90}:** Dosis que causa 90 % de mortalidad en las ninfas expresada en miligramos/mililitros; **IC:** intervalo de confianza de 95 %.

Conclusiones

De los extractos metanólicos probados, la opción más factible para su uso como insecticida natural en base a la prueba de toxicidad fue el extracto de la planta de *Ruta chalepensis* (Ruda), ya que sus dos dosis (DL_{50} y DL_{90}) obtuvieron una efectividad alta en comparación de los demás extractos probados. También se recomienda a *S molle* (pirul) con una toxicidad alta para su DL_{50},

Agradecimientos

Se agradece la colaboración de los investigadores del Laboratorio de Fitoquímica y del Laboratorio de botánica de la FCB-UANL. Además del personal perteneciente al Laboratorio de Patología Molecular y Experimental correspondiente a esta misma institución por su apoyo a lo largo del proyecto.

Referencias

Abramson C. I., Aldana E., Sulbara E. (2007). Exposure to citral, cinnamon and ruda disrupts the life cycle of vector of Chagas Disease. *Environ. Sci.*, 3: 7-8.

Badii M. H., Landeros J. (2007). Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. *Cultura Científica y Tecnológica (CULCyT).,* 19: 21-34.

Balandrin M. F., Klocke J. A., Wurtele E. S., Bollinger W. H. (1985). Natural plant chemicals: Source of industrial and medicinal materials. *Scienc., New Serie.,* 228: 1154-1160.

Barrera-Pérez M. A. (2003). Dinámica poblacional de *Triatoma dimidiata*, vector de la enfermedad de Chagas, en la Península de Yucatán, México. Colima, México. Tesis de Doctorado, Universidad de Colima.

Chirino M., Cariac M., Ferrero M. A. (2001). Actividad insecticida de extractos crudos de drupas de *Schinus Molle L.* (Anacardiaceae) sobre larvas neonatas de *Cydia Pomonella L.* (Lepidoptera: Tortricidae). *Bol. San. Veg. Plagas.,* 27: 305-314.

Coura J., Dias J. (2009). Epidemiology, control and surveillance of Chagas disease-100 years after its discovery. *Mem I Oswaldo Cruz.*, 1: 31-40.

Ferrero A., Werdin-González J., Sánchez-Chopa C. (2006). Biological activity of *Schinus molle* on *Triatoma infestans*. *Fitoterapia*., 77: 381-383.

Gupta P. N. K. (2004). Pesticide exposure–*Indian scene. Toxicology.,* 198: 83-90.

Laurent D. (1997). Insecticidal Activity of Essential Oils on *Triatoma infestans. Phytotherapy research.*, 11: 283-290.

López–Cárdenas J., Gonzáles–Bravo F. E., Salazar–Schettino P. M. (2002). Distribución espacial de vectores de la enfermedad de Chagas en el estado de Guanajuato

1998–2000. Acta Universitaria, sept–dic, año/vol. 12, núm. 003. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México.

Molina-Garza Z. J., Bazaldúa-Rodríguez A. F., Quintanilla-Licea R., Galaviz-Silva L. (2014). Anti-*Trypanosoma cruzi* activity of 10 medicinal plants used in northeast Mexico. *Acta tropica*., 136: 14-18.

Nakata H. Y., Hirakawa M., Kawazo T., Nakabo K., Arizono., S. I., Abe T., Kitano H., Shimada I., Watanabe W., Ding X. (2005). Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China. *Environ. Pollu.,* 133: 415-429.

Oliveira-Filho A. (1984). New alternatives for Chagas' disease control. *Mem Inst. Oswaldo Cruz*., 79: 117-123.

O.M.S. (2011). Enfermedad de Chagas. Recuperado el 10 de Junio del 2018, de https://www.paho.org/hq/index.php?option=com_topics&view=article&id=10&Itemid=40743.

Ramsey J. M., Peterson A. T., Carmona-Castro O., Moo-Llanes D .A., Nakazawa Y., Butrick M., Tun-Ku E., de la Cruz-Félix K., Ibarra-Cerdeña C. N. (2015). Atlas of Mexican Triatominae (Reduviidae: Hemiptera) and vector transmission of Chagas disease. *Mem Inst Oswaldo Cruz*., 110: 339-35.

Rassi A. Jr., Dias J. C, Marin-Neto J. A, Rassi A. (2009). Challenges and opportunities for primary, secondary, and tertiary prevention of Chagas' disease. *Heart.,* 95: 524-34.

Schofield C. (1994). Triatominae: biología y control. West Sussex. *Eurocommunica Publications*, p. 1-79.

Sukumar K., Perich M., Boobar L. (1991). Botanical derivatives in mosquito control. *J Am Mosq Control Assoc.*, 2: 210–237.

Valladares G. R., Ferreyra D., Defago M. T., Carpinella M. C., Palacios S. (1999). Effects of *Melia azedarach* on *Triatoma infestans.* Fitoterapia., 70: 421-424.

Vassena C., Picollo, M., Zerba E. (2000). Insecticide resistance in Brazilian Triatoma infestans and Venezuelan *Rhodnius prolixus*. *Med Vet Entomol.*, 1: 51-55.

WHO. *Chagas disease (American trypanosomiasis).* Obtenido de World Health Organization: Recuperado el 8 de Marzo del 2013, de http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs340/en/

Zárate L. G, Zárate R. J. (1985). A checklist of triatominae (Hemiptera: Reduviidae) of Mexico. *Int J Entomol.*,27: 102–12.

Efecto teratogénico del extracto etanólico de *Glycine max* (soya) en células neurales, hepáticas y cardiacas de ratas Wistar

Jaime Tapia Jesús, Chirino Galindo Gladys, Palomar Morales Martín*

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, c.p. 54090, México.

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

Recibido:
05/julio/2018

Aceptado:
02/agosto/2018

Palabras clave:
Glycine max, teratogénesis, rata

Keywords:
Glycine max, teratogenesis, rat

RESUMEN

La soya contiene isoflavonas con actividad estrogénica, conocidas como fitoestrógenos, que tienen actividad teratogénica, aunque no se ha correlacionado dicha actividad con daño en órganos fetales. El propósito del presente trabajo fue encontrar daño a nivel celular por administración de extracto de soya. Ratas Wistar preñadas fueron tratadas con extracto etanólico en el agua de beber, durante la neurulación. El día 19 de desarrollo los fetos se recuperaron, y se cortaron de manera gruesa para detectar anormalidades; los órganos afectados fueron cortados en micrótomo de rotación y teñidos de acuerdo a la técnica de rutina de H-E. Se encontró que el extracto de soya causa edema cerebral, inflamación hepática y corazón tricavitario fetal. Los daños a nivel celular pueden estar relacionados con su poder teratogénico en rata, por lo que es recomendable limitar el consumo de la soya en general, y particularmente en el embarazo.

ABSTRACT

Soybean contain isoflavones with estrogenic activity, known as phytoestrogens. It has been demonstrated that these phytoestrogens have teratogenic activity in rodents, but this activity has not been correlated with damage in fetal organs. The purpose of this work was to found cellular damage caused by soybean extract administration. Pregnant rats were treated with 500 or 1000 mg/kg/day of ethanolic extract during neurulation in drinking water. At day 19 of development, fetuses were recovered and morphological cuts were made in order to detect abnormalities; the affected organs were further cut in a rotation microtome and stained with the routine H-E technique. It was found that soybean extract causes fetal cerebral edema, liver inflammation and tricavitary heart. The damage at the cellular level may be related to its teratogenic power in rats, and therefore is recommended to limit soybean consumption in general, and particularly in pregnancy.

Introducción

Glycine max (soya) proviene desde Asia; los misioneros budistas la introdujeron a Japón desde China y Corea, y posteriormente se introdujo a varios países de Latinoamérica, entre ellos México, por medio de la Asociación Americana de la Soya (ASA) (de Luna, 2006).

La soya es una planta herbácea de la familia de las leguminosas, cuya semilla es usada en la medicina alternativa en mujeres con menopausia. México fue uno de los primeros países en desarrollar productos a base de proteína de soya (PS); de acuerdo a la ASA, este mercado se ha calculado en aproximadamente 3.5 mil toneladas métricas anuales; en la década de 1970 tuvo un gran auge, ya que se dieron a conocer su preparación y usos en México, así como la disponibilidad de precio y los beneficios que otorga, por lo que en estos días se puede encontrar una proporción de soya en diferentes productos industrializados de consumo cotidiano (Torres y Tovar-Palacio, 2009).

La producción de soya en México pasó de 150,296 toneladas en 1998 a 153,022 toneladas en 2008; nuestro país es el 27º productor a nivel mundial, y Tamaulipas es el principal estado productor. El consumo total en México en el mismo periodo no mostró variación, ya que fue de 3,638 miles de toneladas en 1998 y de 3,699 miles de toneladas diez años después (SAGARPA, 2009).

Actualmente, en México existe un gran consumo de productos alimenticios con diferentes cantidades de soya; además que se ha ampliado la comercialización de la semilla al ser recomendada por sus beneficios nutricionales y medicinales; sin embargo, esta leguminosa tiene numerosos metabolitos secundarios, tales como ácido fítico (1.0 a 2.2 %), esteroles (0.23 a 0.46 %) y saponinas (0.17 a 6.16 %); además de que es rico en fitoestrógenos, llamados isoflavonas, de las cuales las dos más importantes son la genisteína y la dadzeína; cuya síntesis es afectada por estrés ambiental (Cederroth et al., 2012).

Desde hace cerca de 20 años, se ha documentado una posible relación entre el consumo de soya y daño en parámetros reproductivos, en especies animales, por ejemplo la rata (Gallo et al., 1999).

La genisteína y la dadzeína, los fitoestrógenos de la soya son los responsables de los efectos de dicha leguminosa sobre la función reproductiva (Ludueña et al., 2017). La genisteína puede unirse a los receptores estrogénicos y mimetizar la actividad de los estrógenos naturales, a través de un mecanismo que involucra unión del complejo fitoestrógeno-receptor con regiones específicas del DNA y activar la transcripción de genes (Cederroth et al., 2012; Mc Clain et al., 2007).

La potencia estrogénica y antiestrogénica de la genisteína ha sido reportada en varios sistemas *in vivo* e *in vitro*: la exposición neonatal interfiere con la función reproductiva normal en ratas *Wistar* (Müller et al., 2016); la exposición de ratonas a genisteína por largos periodos de tiempo afecta los parámetros reproductivos (Patel et al., 2017); y los extractos de soya ricos en isoflavonas muestran actividad uterotrófica sobre útero de rata inmadura (de Lima et al., 2008).

Además, se han reportado numerosos efectos para la genisteína en mamíferos como son: estimulación de la producción ovárica de progesterona, estradiol y cAMP; entre los efectos sistémicos se ha demostrado que estimula la diferenciación y maduración de osteoblastos, inhibe el ciclo vital de adipocito así como la inflamación relacionada con la obesidad, protege a las células beta de estímulos agresivos y estimula su proliferación, puede suprimir la respuesta inmune específica a antígenos y la proliferación de linfocitos, inhibe las respuestas inflamatorias alérgicas, así como la carcinogénesis; y también se le atribuyen propiedades antioxidantes. La genisteína es un agente prometedor para el tratamiento de diabetes mellitus tipo 2, la respuesta inmune y el cáncer (revisado por Sirotkin y Harrath, 2014).

En cuanto a las dosis sugeridas, la genisteína purificada puede tener un efecto adverso sobre el desarrollo y sistema reproductor de roedores. Se ha establecido un LOAEL (Nivel de efecto adverso observado más bajo) de 35 mg/kg/día para machos y 44 mg/kg/día para hembras (Rozman et al., 2006).

Un panel internacional de expertos, consideró que en condiciones habituales, es muy difícil que un humano consuma una cantidad de genisteína suficiente para producir toxicidad; se estima que la población japonesa (la población humana más expuesta a la genisteína) consume 0.43 mg de genisteína/kg peso corporal/día, muy inferior al LOAEL basado en un estudio en roedores.

El intentar establecer una relación entre estilo de vida, que incluye la dieta, con las funciones reproductivas humanas, es un campo interesante dentro del estudio de la salud pública. En el caso que nos ocupa, se ha propuesto que el uso de soya en la dieta puede ser un factor que afecte la capacidad reproductiva humana, pero los estudios realizados no son concluyentes (Gaskins y Chavarro, 2017), por lo que es necesario continuar evaluando el efecto de la soya, o sus componentes, sobre parámetros reproductivos.

Particularmente, el uso de soya en la comida ha aumentado en México, lo que en mujeres embarazadas podría causar complicaciones, porque la etapa de la gestación es una secuencia delicada y precisa de eventos, en la que cualquier alteración produce malformaciones del embrión o feto; además, la genisteína tiene un efecto teratogénico comprobado en ratas Wistar (McClain et al., 2007), pero no se han realizado estudios en los cuales se intente averiguar si esta isoflavona o los extractos de soya que la contengan pueden afectar la morfología e histología interna de los órganos fetales.

Metodología

Material biológico

Se obtuvieron del bioterio de la FES Iztacala 12 ratas hembra, de la cepa Wistar, de 220-250 g de peso, sanas, vírgenes, las cuales se mantuvieron en condiciones controladas de humedad y temperatura en el mismo bioterio, con alimentación y agua a libre acceso. Las hembras fueron apareadas con machos de la misma cepa por el método de trio, y se asignó como día cero cuando se observaron espermatozoides en el fluido vaginal. Las ratas preñadas se separaron de las que no mostraron frotis positivo.

Extracto de soya

Para la obtención del extracto de soya, se utilizaron 5 kilogramos de la semilla, que se molieron y pulverizaron, después de esto, al polvo obtenido, se le agregó alcohol al 96 %, y se maceró en oscuridad durante una semana, al cabo de la cual se filtró, y se evaporó el filtrado en rotavapor. Por último, se dejó evaporar hasta obtener una pasta, que se resuspendió en solución salina al 1 %.

Administración de tratamientos

Las ratas se asignaron en 3 grupos de cuatro organismos cada uno. Al primero se le consideró el grupo control, y no se le administró nada; el segundo fue tratado con extracto de soya a una dosis de 500 mg/kg/día, en el agua de beber, durante los días 9 al 11 de gestación, el último grupo fue tratado con una dosis de 1000 mg/kg/día durante el mismo periodo.

Obtención de muestras y determinación de daño

Las hembras se sacrificaron el día 19 de gestación por sobredosis de pentobarbital sódico (60 mg/kg, i.p.). Se obtuvo por laparotomía el útero, que se limpió para retirar sangre y grasa, y se extrajeron los fetos, que se contaron y se fijaron en fluido de Bouin por 24-48 horas. Al término de la fijación se pesaron en una balanza semianalítica, y se midieron con una regleta vernier. Posteriormente se realizó la técnica de Wilson modificada por Barrow y Taylor (1969) que consiste en realizar cortes seriales del feto con una navaja de rasurar, partiendo desde la cabeza y hasta la región perianal, para poder buscar malformaciones internas al observar dichos cortes bajo el microscopio estereoscópico. Una vez localizados los daños, el tejido o región afectada se deshidrató, aclaró, e incluyó en parafina grado histológico. Los bloques se cortaron en un micrótomo de rotación a 20 µm de grosor, y las muestras obtenidas fueron adheridas con gelatina USP a portaobjetos; las laminillas fueron teñidas con hematoxilina y eosina de acuerdo a la técnica de rutina.

Resultados y discusión

En la figura 1 se observa el corte 3 según Wilson modificado, para visualizar el cerebro. Se percibe un desarrollo anormal, ya que el encéfalo está incompleto. Además, en el corte 4 (figura 2), se nota claramente que hay perforaciones en el encéfalo, también hay edema cerebral, lo cual es anormal para esta etapa de desarrollo, donde debería estar sin perforaciones y sin edemas. El edema cerebral se origina cuando se presenta una distribución inadecuada de agua entre los distintos compartimientos, y es indicio de un gran número de patologías, a veces más serias que la propia patología que le dio origen. Hay de dos tipos: vasogénico y citotóxico. El primero ocurre al haber daño de la barrera hematoencefálica y el agua y proteínas plasmáticas entran al parénquima cerebral siguiendo el desbalance en la presión hidrostática. El segundo ocurre cuando hay acumulación de agua en el citosol, a consecuencia de perturbaciones en la distribución normal de iones y osmolitos orgánicos a consecuencia de situaciones patológicas (López-Domínguez y Pasantes, 2009).

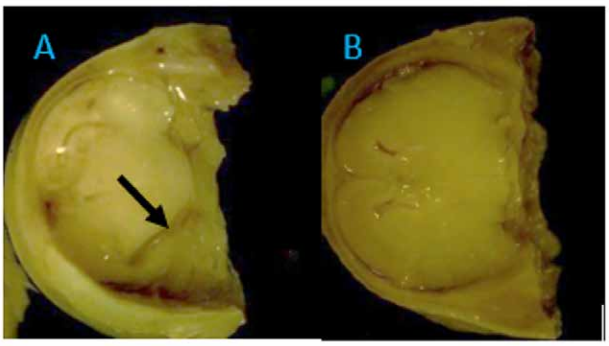


Figura 1. Cerebro de feto de rata tratada con dosis de 1000 mg/kg de extracto de soya (A), en comparacion con un feto control (B). La flecha muestra la pérdida encefálica.

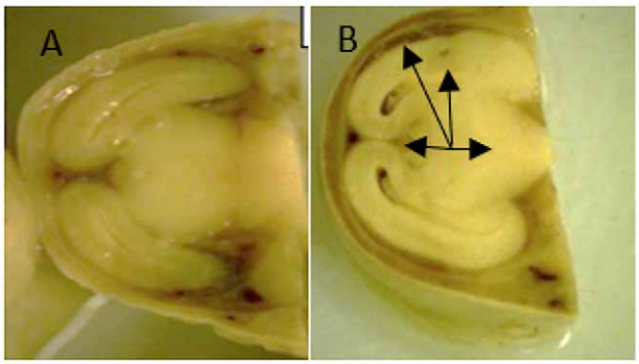


Figura 2. Cerebro de feto de rata tratada con extracto de soya a dosis de 1000 mg/kg (B), en el que se observan perforaciones anormales y edema en las zonas señaladas con las flechas; en comparacion con un feto de una rata del grupo control (A), que muestra la estructura normal.

En la figura 3 podemos observar anoftalmia, que se define como falta de al menos un ojo; se puede observar que solo hay una cavidad ocular (A), en la B no se observa ni tan sólo un primordio de este órgano de la visión; a diferencia de la C, en la que observamos las 2 cavidades oculares y los ojos.

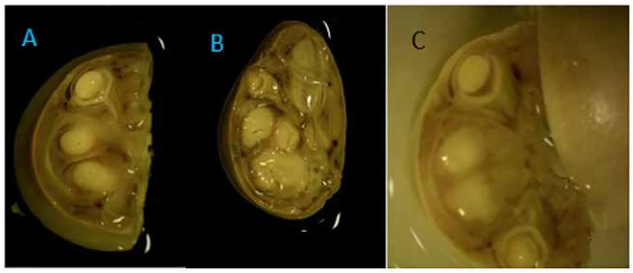


Figura 3. Región ocular de feto de rata tratada con extracto de soya a dosis de 1000 (A), o 500 mg/kg de extracto (B), con respecto a un feto control (C).

En el corazón, se puede notar (Figura 4), que hay una anormalidad grave, puesto que en esta etapa de desarrollo embrionario, el corazón es tetracavitario, pero en el caso de un feto de una rata tratada con extracto, no se notan las cuatro cavidades, al realizar el corte 7A de Wilson.

En la figura 5 se observa el corte 13 realizado para visualizar hígado y otras estructuras. Se puede observar que el hígado de los fetos de una rata tratada con extracto de soya tiene daño hepático avanzado, lo cual se evidencia por la presencia de multiples orificios en dicho órgano cuando se ve al microscopio estereoscópico; en comparación, el hígado de los fetos de una rata del grupo control no tiene tales señales de daño hepático.

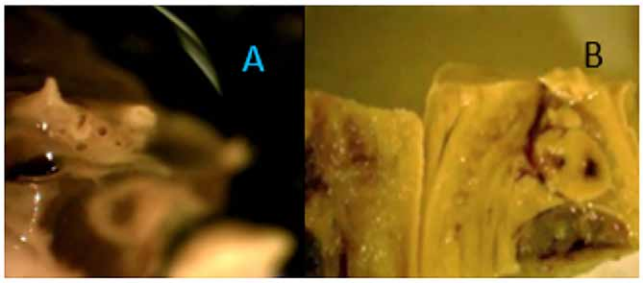


Figura 4. Corazón de un feto de rata sometida a tratamiento con extracto de soya a dosis de 1000 mg/kg (B), en comparación con el corazón del feto de una rata sin tratamiento (A).

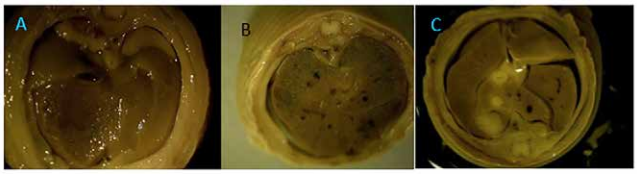


Figura 5. Hígados de fetos de rata tratada con extracto de soya a dosis de 500 (B), y1000 mg/kg (C); con respecto al hígado de un feto de una rata control (A). Se pueden observar múltiples orificios debido a una posible cirrosis hepática (flechas).

En la figura 6 se observa el mismo corte, de otro individuo; donde se puede notar claramente que la cavidad en donde se encuentra el corazón no está completamente llena aún, ya que el corazón es muy pequeño para la etapa de desarrollo.

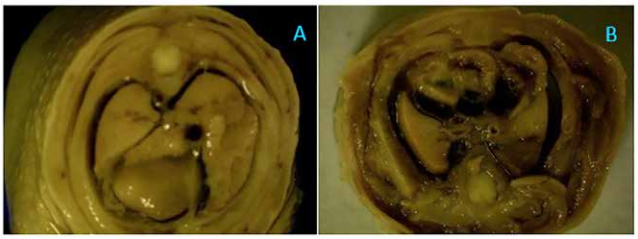


Figura 6. Corazón de un feto de rata bajo tratamiento con 1000 mg/kg de extracto de soya (B) con relación al corazón del feto de una rata sin tratamiento (A).

Por otra parte, en algunas ocasiones se observaron reabsorciones embrionarias en el útero de ratas tratadas con extracto de soya (Figura 7). Esto puede deberse a alteración de diversos mecanismos en el desarrollo embrionario, algunos de los cuales pueden ser falla en migración de las células de la cresta neural cefálica, inhibición de la proliferación celular del ectomesénquima, retardo o inhibición de la diferenciación celular, inducción de efectos múltiples en la actividad celular, citotoxicidad, etc. (Sachsida et al., 2001).

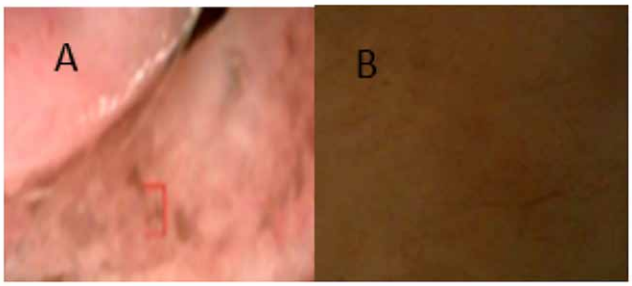


Figura 7. Útero de feto de rata control (A), y tratada con extracto de soya 1000 mg/kg (B).

En los cortes histológicos de hígado (Figura 8), se observa que el órgano control (Figura 8 A), presenta la morfología normal. En la figura 8 B, se observa que hay una inflamación (hiperemia pasiva), en este caso el aumento del contenido sanguíneo intravascular se debe a un drenaje insuficiente de sangre venosa. La hiperemia afecta a todos los órganos cuando hay insuficiencia cardíaca, pero donde más se manifiesta es en el hígado, los tejidos se muestran color rosa, porque presentan eritema, en este caso es un hígado fase uno, aquí se aprecia congestión, microscópicamente las venas centro lobulillares y los capilares sinusoidales vecinos están muy dilatados y llenos de sangre, con atrofia de los hepatocitos centro lobulillares (Contran et al., 1999).

Por último, en la figura 8 C, se observan hemorragias centrolobulillares. Cuando hay estasis sanguínea, hay atrofia cianótica: las trabéculas hepáticas sufren atrofia simple y a veces numérica en el centro de los lobulillos, muchas veces suele aparecer hemosiderina; y la zona perilobulillar se caracteriza por infiltración grasosa; ello se manifiesta con perilobulillos amarillentos, centro lobulillares rojo ocre, esto hace que las alteraciones descritas en las zonas centrolobulillares se extiendan a toda el área acinar, y como éstas son contiguas, el color rojo ocre aparece en forma de un enrejado que encierra las zonas perilobulillares (Universidad Católica de Chile, s.f.).

A nivel histológico, en cerebro de ratas, (Figura 9), se observa la morfología normal por tratamiento con el vehículo (Figura 9 A). En la figura 9 B, con tratamiento de 500 mg/kg se presenta un estiramiento de células piramidales, hay algunos capilares rotos y se presenta ausencia de tejido y células piramidales en menor cantidad, se muestran células mononucleares inflamadas, rodeado por vesículas epineurales, lo que indica microvasculitis, es decir, inflamación de pequeños vasos sanguíneos (Contran et al., 1999).

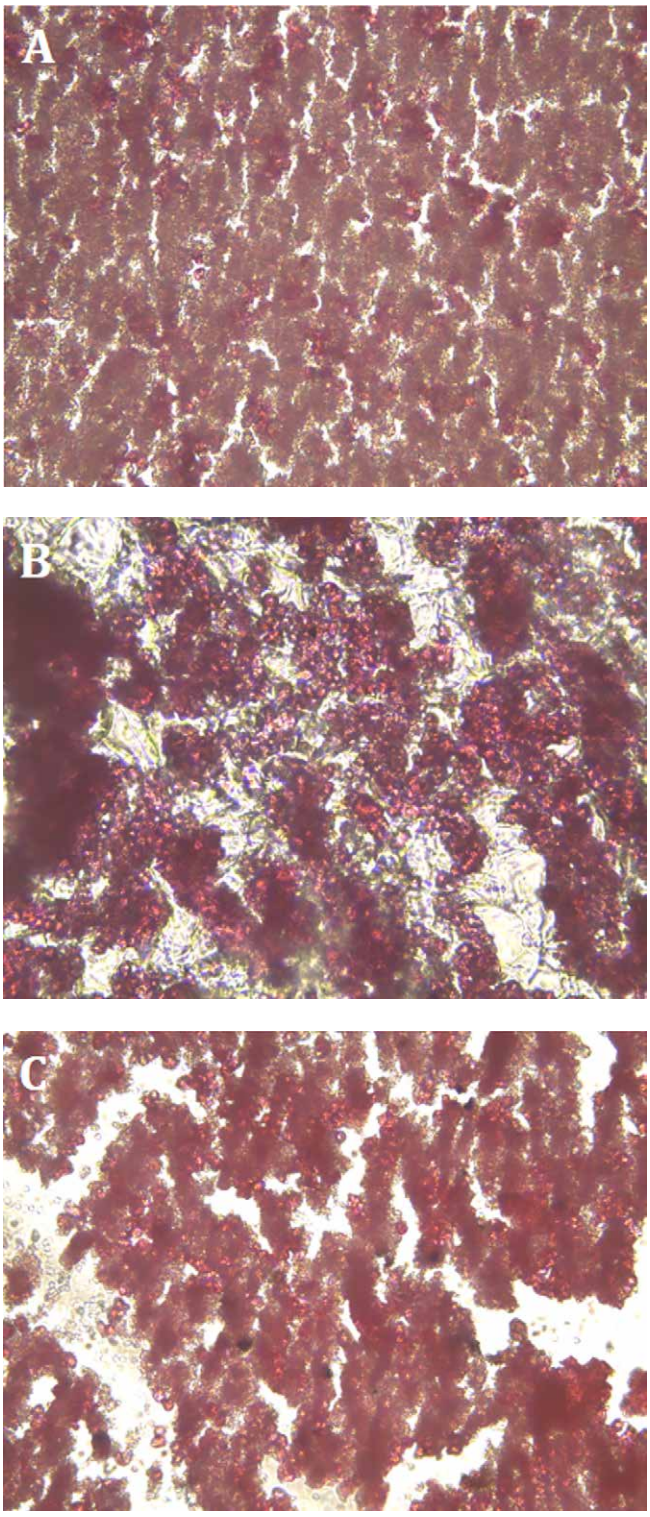


Figura 8. Cortes histológicos de Hígado fetal, A) Hígado control, B) Hígado tratado con 500 mg/Kg de extracto etanólico de soya, C) Hígado tratado con 1000 mg/Kg de extracto etanólico de soya. Fotografías a 40 aumentos.

En la figura 9 C, es más notoria la pérdida de células piramidales, se observa que hay infiltraciones focales de células mononucleadas y también que hay más espacios perivasculares (rutas anatómicas para el flujo de líquidos), junto con células perivasculares (que son células carroñeras que se encuentran en los espacios perivasculares), y se presentan más cuando hay daño focal en el cerebro, lo que enfatiza aún más el edema perivascular (Kida et al., 1994).

Por último, en el corazón (Figura 10) se observa morfología normal de corazón fetal, con fibras musculares normales (Figura 10 A). Se observa en la Figura 10 B, una morfología similar a la normal, pero hay roturas de fibras musculares y muchos discos intercalares rotos, lo que propicia que no se asocien a las fibras musculares y el corazón no puede contraerse, provocando una isquemia. También se aprecia en la Figura 10 C que los discos intercalares están atrofiados, hay una desestructuración tisular, que se identifica por un acortamiento celular y el desarrollo de bandas de contracción (Ruiz-Meana y García-Dorado, 2009).

La soya ha sido un alimento de alto valor nutricional para los diferentes pueblos. Se han realizado estudios sobre las sustancias que contiene, y se ha determinado que posee gran cantidad de isoflavonas, pero debido a la naturaleza de su procedencia, así como al corto periodo de tiempo del que se disponía, en este estudio no se puede determinar específicamente cuál es su concentración.

En este trabajo se determinó una elevada incidencia de malformaciones, que corroboran estudios realizados anteriormente, en los que se encontró que la dosis letal mínima registrada para una rata hembra es de 44 mg/kg de genisteína pura (Rozman et al., 2006); sin embargo, no podemos atribuir las malformaciones encontradas a la genisteína, debido a que no se cuantificó ésta en el extracto.

Se ha demostrado que, en rata, la exposición a niveles elevados de inhibidores de proteasas (como los encontrados en la harina de la soya sin tratar) causa cáncer pancreático, mientras que niveles moderados provocan que el páncreas de la rata sea más susceptible a los agentes cancerígenos. La validez del modelo de la rata para los seres humanos ha sido cuestionada por la Administración de Alimentos y Fármacos de los Estados Unidos (FDA por sus siglas en inglés). En comparación, no se ha encontrado efecto de la ingesta a largo plazo de una dieta basada en soya, sobre el páncreas de monos Cebus (Harwood et al., 1986).

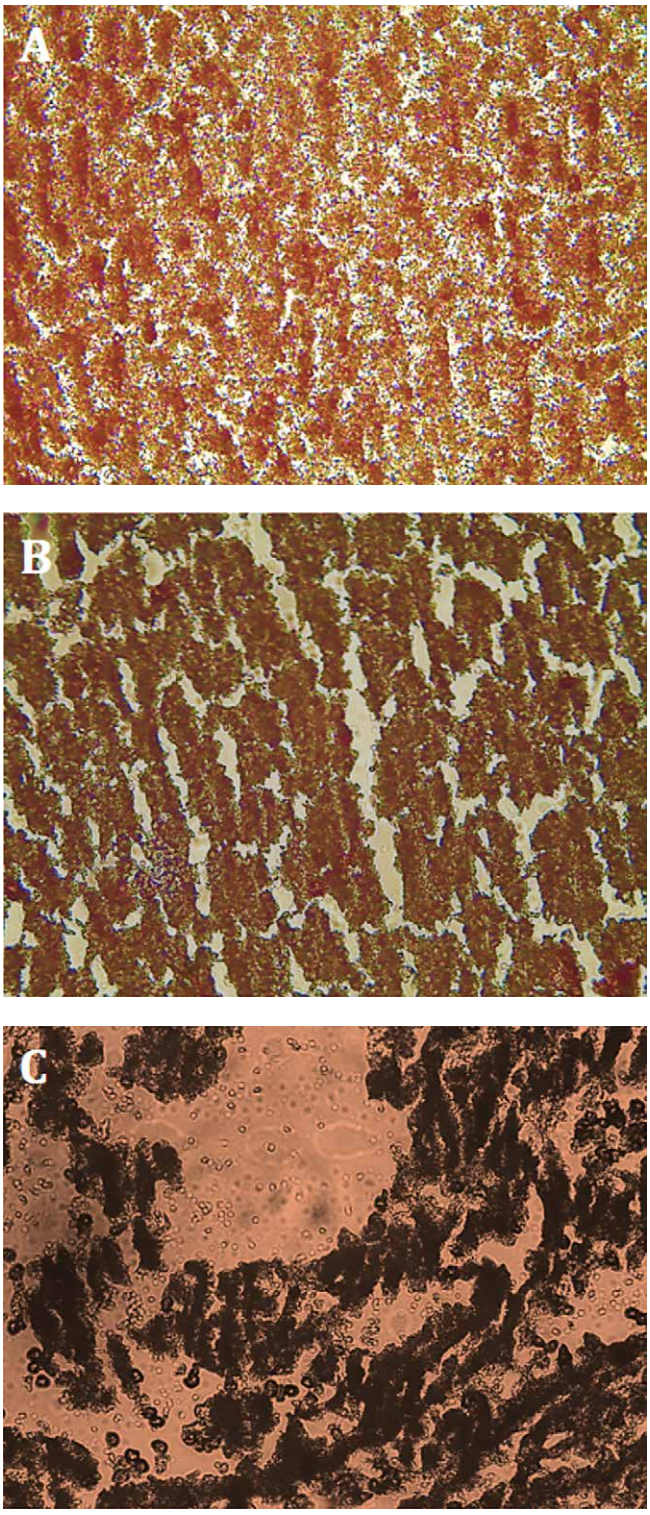


Figura 9. Cortes histológicos de cerebro fetal, a 40 aumentos. A) Cerebro control, B) Cerebro tratado con 500 mg/kg de extracto etanólico de soya, C) Cerebro tratado con 1000 mg/kg de extracto etanólico de soya.

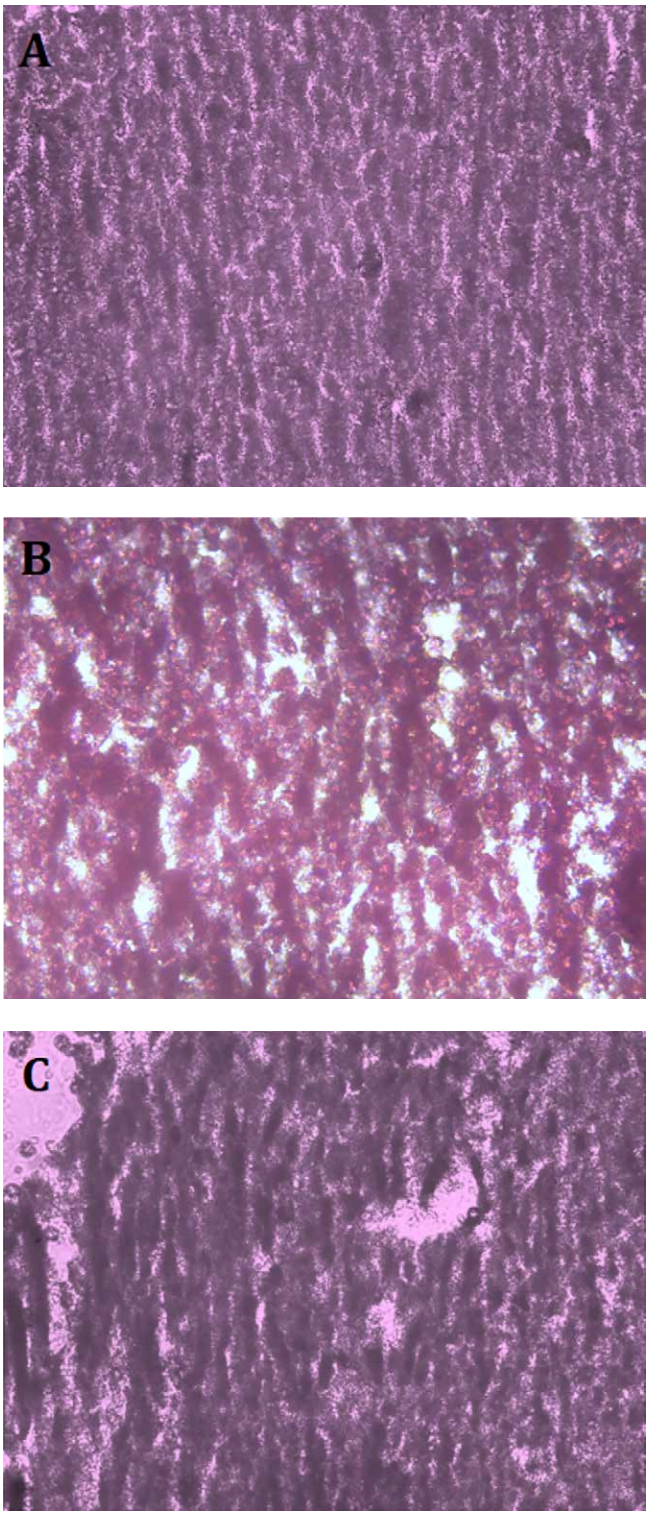


Figura 10. Cortes histológicos de corazón fetal, a 40 aumentos. A) Corazón de un feto control, B) Corazón del feto de una rata tratada con 500 mg/Kg de extracto etanólico de soya, C) Corazón del feto de una rata sometida a tratamiento con 1000 mg/Kg de extracto etanólico de soya.

En los fetos de ratas tratadas con extracto de soya, se encontraron alteraciones más graves a las anteriormente reportadas, como son la hepatorragia y la anoftalmia, la cuales se consideran de tipo teratógeno y no tóxico como las reportadas por Mc Clain et al. (2007), en donde no encontraba alteraciones de tipo teratogénico sino más bien de tipo tóxico, por lo que es posible que lo reportado en este trabajo se deba a efectos teratogénicos, no a efectos tóxicos.

Si bien en este trabajo se demostró que la presencia de malformaciones fetales puede relacionarse con efecto del extracto de soya sobre la estructura celular y tisular de los órganos afectados (cerebro, corazón e hígado), no es posible interpolar los resultados obtenidos a la especie humana, pero se recomienda el controlar y regular el consumo de la soya por poblaciones afectadas, en particular, mujeres embarazadas.

Conclusiones

1. El extracto de soya causa un efecto teratogénico en rata.

2. La mayor parte de las afecciones que produce el extracto son a nivel hepático, aunque también daña cerebro y corazón.

3. El efecto del extracto de soya es mas notorio en la dosis más elevada.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al personal del bioterio, MVZ Leticia Olga Flores Sánchez, Biól. Tomás Ernesto Villamar Duque y M. en C. Fernando Barrón Moreno, por las facilidades para la realización de este trabajo. José Daniel Cárcamo Olguín y Luis Alberto Cholico Hernández colaboraron en la obtención de muestras. Se reconoce la invaluable ayuda de Adriana Lucero Rivas Ramírez en la interpretación de los cortes morfológicos.

Referencias

Barrow M. V., Taylor J. (1969). A rapid method for detecting malformations in rat fetuses. *J. Morphol*., 127: 291-306.

Cederroth C. R., Zimmerman C., Nef, S. (2012). Phytoestrogens and their impact in reproductive health. *Mol. Cel. Endocrinol.,* 355: 192-200.

Contran R. S., Kumar V., Collins T. (1999). Patología Estructural y Funcional. 1era Ed. Mc GrawHill. p. 7-16, 887- 929, 991-1010, 1349-1380.

De Lima T. V. M., Ferreira D. R., Moreira C. L. M., de Aguiar, N. E. (2008). Comparison of the estrogenic potencies of standardized soy extracts by immature rat uterothrophic bioassay. *Phytomedicine,* 15: 31-37.

De Luna J. A. (2006). Valor nutritivo de la proteína de soya. *Invest. Cien.,* 14: 29-34.

Gallo D., Cantelmo F., Distefano M., Ferlin C., Zannonem G.F., Riva A., Morazzoni P., Bombardelli E., Mancuso S., Scambia G. (1999). Reproductive effects of dietary soy in female wistar rats. *Food Chem. Toxicol*., 37: 493-502.

Gaskins, A.J., Chavarro, J.E. (2017). Diet and fertility: a review. *Am. J. Obstet. Gynecol.* 218: 379-389.

Harwood J. P., Ausman L. M., King N. W., Sehgal P. K., Nicolosi R. J., Liener I. E., Donatucci D., Tarcza J. (1986). Effect of long-term feeding of soy-based diets on the pancreas of Cebus monkeys. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 199: 223-237.

Kida S., Ellison D. W., Steart P. V., Iannotti F., Weller R. O. (1994). Perivascular edema fluid pathway in astrocytic tumors. *Acta Neurochir. Suppl*., 60: 384-386.

López-Domínguez A., Pasantes H. (2009). Acuaporinas y edema cerebral. *Rev. Educ. Bioquím.*, 28: 132-140.

Ludueña, B., Mastandrea, C., Chichizola, C., Franconi, M.C. (2017). Isoflavonas en soja, contenido de dadzeína y genisteína y su importancia biológica. *Bioquim. Patol. Clín.,* 71: 54-66.

Mc Clain, R. M., Wolz, E., Davidovich, A., Edwards, J., Bausch, J. (2007). Reproductive safety studies with genistein in rats. *Food Chem. Toxicol.,* 45: 1319-1332.

Müller D. R., Soukup S. T., Kurrat A., Liu X., Schmicke M., Xie M.-Y., Kulling S. E., Diel P. (2016). Neonatal isoflavone exposure interferes with the reproductive system of female Wistar rats. *Toxicol. Lett.,* 262: 39-48.

Patel S., Hartman J. A., Helferich W. G., Flaws J. A. (2017). Preconception exposure to dietary levels of genistein affects female productive outcomes. *Reprod. Toxicol.,* 74: 174-180.

Rozman K. K., Bhati J., Calafat A. M., Chambers C., Culty M., Etzel R. A., Flaws J. A., Hansen D. K., Hoyer P. B., Jeffery E. H., Kesner J. S., Marty S., Thomas J. A., Umbach D. (2006). NTP-CERHR expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of genistein. *Birth Def. Res. Part B.*, 77: 485-638.

Sachsida A., Vilela B., Vieira C. J., Lopes R. A., Sala M. A. (2001). Acción de la hipervitaminosis A en el germen dentario de fetos de rata. estudio histológico y morfométrico. *Rev. Chil. Anat*., 19:3. Recuperado el 28 de abril de 2018 de https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0716-98682001000300001&script=sci_arttext

SAGARPA (2009). Estudio de gran visión y factibilidad económica y financiera para el desarrollo de infraestructura de almacenamiento y distribución de granos y oleaginosas para el mediana y largo plazo a nivel nacional. Recuperado el 2 de mayo de 2018 de: www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/Estudios_promercado/GRANOS.pdf

Sirotkin, A. V., Harrath, A. B. (2014). Phytoestrogens and their effects. *Eur. J. Pharmacol.,* 741: 230-236.

Torres T.N., Tovar-Palacio, A. R. (2009). La historia del uso de la soya en México, su valor nutricional y su efecto en la salud. *Salud Púb. Méx.,* 51: 246-254.

Universidad Católica de Chile. (s.f.). Capítulo 3 Trastornos circulatorios, Hiperemia Pasiva o Venosa. Manual de Patología General. Recuperado el 30 de Abril de 2018 de http://publicacionesmedicina.uc.cl/PatologiaGeneral/Patol_036.htm

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018

Año 4
Número 4

Alteración del desarrollo embrionario de pollo (*Gallus gallus domesticus*) por tratamiento con extractos acuoso y etílico de guaraná (*Paullina cupana*)

Rosas Paredes Aurora, Chirino Galindo Gladys, Palomar Morales Martín*

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Avenida de los Barrios Número 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado. México. C. P 54090, México.

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

Recibido:
05/julio/2018

Aceptado:
02/agosto/2018

Palabras clave:
Teratogénesis,
embrión de pollo,
Paullina cupana

Keywords:
Teratogenesis,
chick embryo,
Paullina cupana

RESUMEN

La semilla de guaraná (*Paullinia cupana*) tiene un alto contenido en cafeína, taninos, flavonoides, entre otras sustancias; las semillas son utilizadas para elaborar bebidas energéticas que pueden ser consumidas por cualquier persona, incluyendo mujeres embarazadas, sin saber que potencialmente son capaces de causar daño fetal. El objetivo de este trabajo fue evaluar si la administración de extracto de semilla de guaraná afecta el desarrollo embrionario de pollo. Se administró el extracto, acuoso o alcohólico, a dosis de 50 %, 75 % y 100 %, en huevos embrionados, y se hicieron estudios morfológicos de los embriones en los estadios 21 y 37; además, se realizaron cortes histológicos. La administración del extracto causa malformaciones tales como gastrosquisis, dextrocardias, falla de cierre del tubo neural, daño en el cerebro y retardo en el crecimiento de los embriones. En conclusión, existe una fuerte correlación entre el daño a nivel histológico y la aparición de malformaciones.

ABSTRACT

The seed of guarana (*Paullina cupana*) has a high content of caffeine, tannin, flavonoids, among other substances; the seeds are used to make energetic beberages that could be consumed by any person, including pregnant women, unaware that are potentially capable of causing fetal damage. The purpose of the present study was to evaluate the effect of the administration of guarana seed extract over chick embryonic development. Water or alcoholic extract was administered at doses of 50 %, 75 % and 100 % to chicken embryos, and thus morphologic studies in embryo stages 21 and 37 were performed; also, histological analysis were also made. The results indicate that the administration of the extract cause malformations such as gastroschisis, dextrocardias, failure of closure of the neural tube, brain damage and delay in embryo growth, which are correlated with damage at histologic level.

Introducción

Paullinia cupana, conocido comúnmente como guaraná, es un arbusto originario de la Amazonia, encontrado en Perú, Brasil, Colombia y Venezuela, que se utiliza para la elaboración de bebidas energéticas, ya que contiene un alto contenido de alcaloides como cafeína, taninos, teofilina, que actúan como estimulantes del sistema nervioso y cardiovascular. Se ha evaluado el contenido de cafeína en diferentes variedades de la planta, además de estudiar sus efectos adelgazantes y/o estimulantes (Kuskoski et al., 2005).

Esta planta contiene como principio activo cafeína ó 3, 7 trimetilxantina (entre un 3 y un 5 %), acompañada de trazas de teofilina y teobromina (Polania, 2015); otros estudios sugieren que el contenido de cafeína es entre 6.2 a 8 % (Cote et al., 2011). El guaraná tiene efecto estimulante del sistema nervioso central por su alto contenido en cafeína, la cual se une a los receptores cerebrales adenosínicos, aumentando el estado de vigilia, tiene un efecto ergogénico (aumenta la capacidad de realizar esfuerzo físico), produce estimulación cardiaca (efecto inotropo positivo), vasodilatación periférica y vasoconstricción a nivel craneal, por lo que se ha sugerido su empleo como antimigrañoso. También estimula la musculatura esquelética y el centro de la respiración; además, aumenta la secreción ácida gástrica y la diuresis (Polania, 2015). La ingestión de grandes cantidades de semilla de guaraná por animales puede causar intoxicación o hasta la muerte (Cote et al., 2011).

Varios estudios demuestran que ingerir guaraná puede inducir elevación de la presión arterial y aumento del gasto cardíaco, pueden presentarse palpitaciones, insomnio, aumento en la frecuencia de la deposición, cefalea (dolor de cabeza intenso y persistente que va acompañado de sensación de pesadez), pirosis (sensación de quemadura que sube desde el estómago hasta la faringe, producida por la regurgitación de líquido estomacal cargado de ácido), náuseas, emesis (vómito) y cambio en la coloración de las heces (Kennedy et al., 2004).

El uso de algunos componentes de hierbas en bebidas energéticas, como guaraná o sus extractos, aumenta la cantidad de cafeína y otras metilxantinas que se ingieren, lo que multiplica cualquier posible toxicidad de dichas moléculas. Zeidán-Chuliá et al. (2013) encontraron que el guaraná induce apoptosis y malformaciones celulares en células neuronales humanas (SH-SY5Y); a mayores concentraciones se mostraron inflamaciones y acortamiento neuronal (por retracción o falta de crecimiento), también se presentaron apoptosis, hinchamiento de membrana celular, pérdida volumen celular y mayor granularidad.

A pesar del uso frecuente de estos productos, se han realizado pocos estudios que demuestren si existe algún efecto sobre el desarrollo fetal al consumirse durante la gestación.

El desarrollo embrionario y fetal normal pueden ser alterados por diversos factores externos, como agentes físicos, químicos o biológicos, los que al inducir alguna anormalidad suelen ser causa de defectos congénitos, y por ello se les ha denominado teratógenos (Landeiro et al., 2002). Estas anomalías congénitas son alteraciones estructurales o funcionales que pueden estar presentes al nacimiento, ser de origen genético o adquirido, o la combinación de ambos factores (Moore y Shiota, 1996).

Un defecto congénito mayor puede ser definido como una anomalía que de no ser corregida, compromete significativamente el funcionamiento corporal normal, o que reduce la expectativa normal de vida. La anomalía menor es aquella alteración que tiene primariamente una significación cosmética, pero no compromete tan seriamente la forma o funcionalidad corporal (Moore y Shiota, 1996).

Las anomalías pueden ser causadas por diversos factores como lo son los factores citogenéticos que afectan al 5 % de la población; factores genéticos (mendelianos) y mutaciones génicas 15-20 %; y factores desconocidos 65-70 %. También las etiologías más claras suelen ser causas exógenas, tales como la infección materna en útero, 3 %; alguna patología materna en el embarazo (fenilcetonuria, diabetes, tabaquismo, alcoholismo, desnutrición), 4 %; fuerzas externas en útero, 2 %; otras causas como medicamentos, químicos, irradiación, hipertermia, etc., 1 % (Landeiro et al., 2002).

La gran contribución de las aves como modelo de investigación biomédica es incuestionable. Distintas especies (gallina, codorniz, pato, etc.) han sido utilizadas como modelos en estudios tanto del desarrollo, como en ciertas patologías o estudios quirúrgicos. El huevo de ave ofrece un mecanismo para el estudio del desarrollo embrionario y la patología de forma muy accesible y detallada, sirve como modelo para el estudio de múltiples aspectos ontogénicos y teratogénicos (Palomar et al., 2016).

El embrión de pollo es similar al del humano en las etapas tempranas del desarrollo, característica que valida su uso en estudios de morfogénesis. Algunos aspectos morfológicos se pueden abordar observando

estos modelos, y, aunque son bien conocidos, son útiles para conocer de cerca el fenómeno y para despertar inquietudes de investigación. El desarrollo del embrión de pollo se lleva a cabo a través de 46 estadios, cada uno caracterizado por algún evento celular o morfológico. El pollo resulta útil en experimentos de teratogénesis en los que se desea evaluar el efecto de fármacos, metales pesados, micotoxinas, extractos de plantas y otras sustancias. El empleo de algún agente teratogénico en este modelo depende de la susceptibilidad a él, de la vía de inoculación, y del mecanismo y tiempo en el que ejerce su acción en el embrión (Drake et al., 2006).

Los efectos tóxicos de distintos metabolitos de origen vegetal han comenzado a abordarse en los últimos años, como por ejemplo el estudio de efectos de los alcaloides como la cafeína sobre la salud, que ha generado gran interés, en especial por la posibilidad de que puedan promover un desarrollo anormal en el feto cuando las mujeres la ingieren. En el pollo, la administración de cafeína durante el desarrollo embrionario temprano promueve defectos en el cierre del tubo neural (Ma et al., 2012).

En el humano no se sabe si guaraná y sus componentes son tóxicos, debido a los pocos estudios que hay en el desarrollo embrionario del ser humano. Estudios realizados en ovario de hámster demostraron que puede causar efectos genotóxicos, mutagénicos y citotóxicos. También se han realizado estudios en bacterias como antimicrobiano o mutagénicos, pero ningún estudio se ha enfocado en el desarrollo de los organismos, por el cual, nuestro objetivo es probar el extracto de pastillas del guaraná en diferentes concentraciones en embriones de pollo (*Gallus gallus domesticus*), e identificar si causa malformaciones en el embrión.

Metodología

Preparación de extracto de guaraná

En tiendas naturistas se obtuvieron cápsulas de guaraná en polvo, de la marca GNC (en presentación de 250 mg por porción). Las cápsulas se abrieron y de dos de ellas, se pesó y mezcló el contenido, que fue sometido a maceración en agua por dos días, en oscuridad. Por separado, se realizó el mismo procedimiento con otras dos cápsulas, que se maceraron en alcohol al 96 %. Al término de la maceración, los fluidos obtenidos se filtraron para eliminar el residuo; y acto seguido se sometieron a pruebas colorimétricas para comprobar la presencia de flavonoides, taninos y alcaloides. Posteriormente, se realizaron diluciones de los extractos al 75 % y 50 %, en agua destilada.

Material biológico

Se adquirieron 60 huevos fertilizados, en la empresa ALPES, los cuales fueron incubados a 37-38° C, con 65 % de humedad, en una incubadora para huevos de pollo marca Cassel, que consta de un sistema de movimiento de embriones cada dos horas. El extracto (acuoso o etanólico) a concentraciones de 50, 75 ó 100 % fue aplicado una sola vez con una microjeringa Hamilton en un volumen final de 10 µL; otros huevos fueron inyectados de igual manera con el mismo volumen de agua destilada, y se consideraron como grupo control. Posteriormente, los embriones fueron incubados por 3 ½ días para estudiar el efecto de guaraná en embriones de estadio 21; o por 11 días para estudiar el efecto de guaraná en embriones de estadio 37.

Análisis morfológico y morfométrico

Al término de la incubación, se abrieron los huevos, y los embriones se fijaron en formol al 10 % o fluido de Bouin. Dentro de las siguientes 48 horas, los embriones fijados en fluido de Bouin fueron pesados con una balanza semianalítica, medidos con una regleta vernier, y posteriormente fueron examinados con ayuda de un microscopio estereoscópico Leica MZ6, y se tomaron fotos con una cámara digital Moticam 5.0. Adicionalmente, para los embriones del estadio 37, se hicieron cortes anatómicos, por el método de Hashizume et al. (1993). Por último, de los embriones fijados en formol, se realizaron cortes histológicos siguiendo la técnica histológica convencional de rutina H y E.

Resultados y discusión

Las pruebas colorimétricas realizadas indicaron que la presentación comercial del guaraná posee alcaloides, taninos y flavonoides (Tabla 1). Se sabe que el guaraná en polvo es rico en cafeína, y se consume por su actividad estimulante.

Tabla 1. Pruebas fitoquímicas cualitativas realizadas en el extracto de guaraná.

Prueba	Resultado
Alcaloides	+++++
Taninos	+++++
Flavonoides	++

Desarrollo embrionario

El peso y talla de los embriones en estadio 21 y 37 no se ve afectado por el tratamiento con ninguno de los dos

extractos, en todas las dosis utilizadas (Tabla 2). Por otra parte, el análisis morfológico grueso y fino demostró que todos los embriones sometidos a tratamiento con extractos acuoso o etanólico de guaraná, evaluados en estadio 37, mostraron malformaciones (porcentaje de 100 % de teratogénesis), mientras que en estado 21 también se encontraron malformaciones, aunque en un porcentaje menor. Las malformaciones se clasificaron de acuerdo al glosario más reciente publicado (Solecki et al., 2015).

Tabla 2. Parámetros morfométricos de los embriones de pollo sometidos a tratamiento con extracto de guaraná.

Estadio 21				
Extracto	**Acuoso**		**Etanólico**	
Tratamiento	Peso (g)	Tamaño (mm)	Peso (g)	Tamaño (mm)
Control	0.04 ± 0.20	4.75 ± 2.17	0.03 ± 0.17	3.87 ± 1.96
50 %	0.04 ± 0.20	4.75 ± 2.17	0.09 ± 0.30	5.50 ± 2.34
75 %	0.09 ± 0.30	6.25 ± 2.50	0.06 ± 0.25	4.75 ± 2.17
100 %	0.03 ± 0.19	4.50 ± 2.12	0.10 ± 0.32	6.00 ± 2.44
Estadio 37				
Extracto	**Acuoso**		**Etanólico**	
Tratamiento	Peso (g)	Tamaño (mm)	Peso (g)	Tamaño (mm)
Control	1.41 ± 1.18	20.25 ± 4.5	1.44 ± 1.20	18.75 ± 4.3
50 %	2.24 ± 1.49	27.25 ± 5.2	1.66 ± 1.29	19.75 ± 4.4
75 %	2.26 ± 1.50	27.17 ± 5.2	2.53 ± 1.59	27.00 ± 5.1
100 %	2.14 ± 1.46	26.75 ± 5.1	2.69 ± 1.64	33.75 ± 5.8

Promedio ± error estándar de al menos cinco determinaciones independientes. No hay diferencias estadísticas entre grupos.

Aun cuando no se encontró efecto de la administración del extracto sobre peso y tamaño, si se observaron daños morfológicos. De esta forma, en el estadio 21 se vió afectado el cierre del tubo neural, así como el desarrollo incompleto del corazón (Figura 1). Los embriones desarrollaron corazones triloculares, biloculares y un organismo presento un corazón con una sola cavidad.

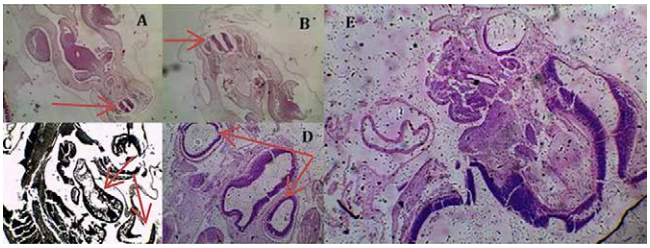


Figura 1. Cortes histológicos de embriones en estadio 21 con extracto etilico al 50 %. (A,B) donde se observa el tubo neural sin cerrar; y con extracto etilico al 100 %, en los que también se observa daño daño cardiaco y adelgazamiento del tubo neural (C),ojos asimetricos(D) Control (E).

Esto puede deberse a que en este estadio, que sucede durante la fase premorfogenética del desarrollo, no existe una estructura anatómica que identifique al corazón, sólo están presentes las células que paulatinamente son determinadas para transformarse en miocardio. En el pollo la etapa más temprana en que se han detectado células con esta característica es en la blástula, se han descrito dos preáreas cardiogénicas, ubicadas en el epiblasto, a cada lado de la mitad posterior de la línea primitiva, cuyas células apenas han iniciado la especificación para transformarse en miocardio (Montgomeri et al., 1994). Esta etapa del desarrollo es muy sensible a los compuestos que puedan interferir y algunos alcaloides del extracto pudieran estar interfieriendo con el desarrollo de células del miocardio (Rojas y Walker, 2012).

En el estadio 37, ya hay corazon formado en pollos controles, mientras que en los tratados con extractos tanto acuosos como etanólicos, se encontraton malformaciones severas, en estudios experimentales en aves se ha demostrado que los segmentos que se integran en el extremo caudal del corazón embrionario provienen del mesodermo esplácnico, caudal al corazón en tubo recto (De la Cruz, 1998), mientras que las células que forman los segmentos cefálicos vienen del segundo campo cardiogénico, constituido por mesénquima presente en el piso de la faringe (Waldo et al., 2001). Esto podría indicar que los compuestos que tiene el guaraná estan implicados desde el inicio de la formación del tubo cardiaco pero que estarían interfiriendo en la conformación de la estructura del corazon en estadios más avanzados; no se conocen todavía los mecanismos responsables de que el tubo cardíaco mantenga su camino y se curve hacia la derecha, no obstante existen evidencias de la implicación de una serie de genes que se expresan desde etapas muy tempranas de la embriogénesis (Salazar et al., 2006).

La gastrosquisis es un defecto congénito de la pared abdominal caracterizado por un orificio, que pone en exposición permanente las partes del intestino (Callejas

et al., 2018); ésta fue la malformación que se presentó con más frecuencia en las tres dosis empleadas (50, 75 y 100 %) en embriones de estadio 37, como se aprecia en la figura 2**,** tanto en el extracto acuoso como etanólico**.** Es probable que esto se deba a que el guaraná tiene alto contenido en taninos. Giménez (2014) menciona que los primeros en estudiar esta sustancia fueron Mc Clymant y Duncan en 1852, que reportaron que el sorgo es dañino en aves debido a su alto contenido en taninos, pues deprime el crecimiento del organismo ya que interfiere con la digestión; es posible que un efecto similar cause el retraso de desarrollo embrionario.

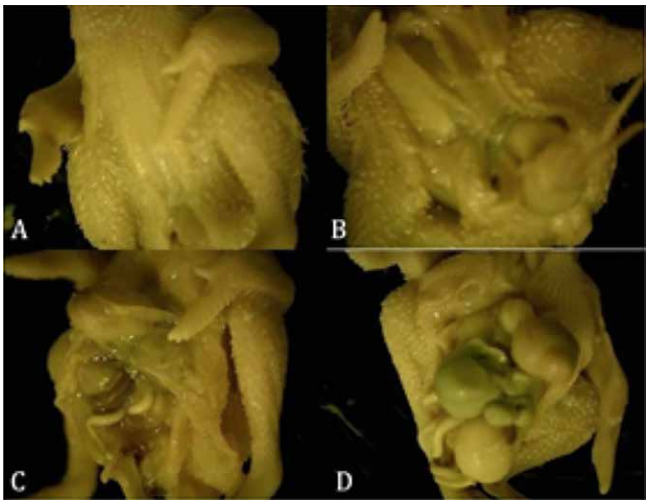


Figura 2. Embriónes de pollo tratados con extracto etanolico de guaraná a diferentes concentraciones: 50 % (B); 75 % (C), y 100 % (D), con respecto a un embrión no tratado (A).

Por otra parte, los embriones de pollo en estadio 21 sin adición muestran el desarrollo normal. En la figura 3A, se pueden apreciar las flexiones normales para esta etapa de desarrollo, los primeros arcos viscerales, los ojos pero sin pigmentacion, y los primordios de alas, el embrión muestra entre 39 y 41 somitas. Los embriones sometidos a tratamiento con extracto de guaraná manifiestan muchos daños; por ejemplo, en la figura 3B, para un embrión tratado con extracto acuoso al 50 %, se observa una deformación en la cola, no hay un desarrollo completo de los primordios de alas, tampoco se aprecia el contorno del tronco medio. En la figura 3C, se muestra un embrión sometido a extracto al 75 %, se observa poco desarrollo del ojo, no hay una buena flexión del embrión, el número de somitas es menor al de los parametros normales. La incubación en presencia de extracto al 100 % muestra también daño, así, en el caso del panel D, el embrión no presenta ninguna flexión, tampoco hay desarrollo completo de los primordios, no hay pigmentación en el ojo, hay deformaciones en la cola, no tienen el número de somitas para su estadio y su tamaño es pequeño comparado con los embriones anteriores; mientras que en el caso del embrión de la figura 3E se observa el embrión con poca flexión, desarrollo incompleto en los primordios de las alas así como en la cola, y no se observa el contorno del tronco medio en linea recta (Hamburger y Hamilton, 1951).

Fígura 3. Embriones en estadio 21 tratados con extracto acuoso al 50 %(B), 75 %(C), 100 %(D), y etilico al 100 % (E), con respecto a un embrión sin extracto (A).

El tratamiento con guaraná en algunos casos indujo poca densidad de células piramidales en cerebro de pollo en desarrollo, como se observa en la figura 4; la corteza cerebral en el pollo normal se caracteriza por presentar una capa principal de neuronas, la capa de las células piramidales, que hace una trayectoria en forma de una C invertida, aquí se observa que estas células tienen poca densidad y gran cantidad de espacios vacios.

En la figura 5 se observa el pico de los embriones de pollo en estadio 37, en la mayoría se ve la lengua definida, pero la formación ocular se observa hueca, esto se correlaciona con la poca densidad de células en la corteza cerebral, ya que estas estructuras vienen de la mismas placas ectodermicas(Gilbert y Barresi, 2016).

Esto podría deberse a la cafeína del guaraná ya que se sabe que es teratogénica y que produce una gran variedad de defectos en el desarrollo embrionario como en sistema nervioso, sistema cardiovascular, placodas ópticas, placodas óticas y somitas, como lo menciona Martínez et al. (2006).

Se ha demostrado que las bebidas energizantes ricas en cafeina y taurina disminuyen la supervivencia y afectan la fertilidad y fecundidad de la mosca del vinagre *Drosophila melanogaster* (Salgado-Carrillo y Ramos-Morales, 2012); así como alta mutagenicidad, evaluada por la prueba SMART (Sandra Díaz-Barriga, comunicación personal, resultados no publicados).

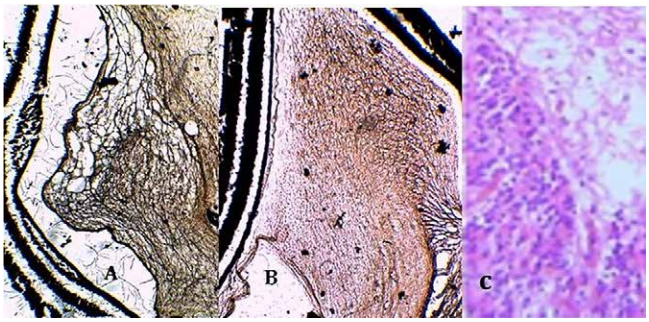


Figura 4. Cortes histológicos de cabeza de pollo de estadio 37, sometidos a tratamiento con extracto etanólico al 50 % (panel A) o 75 % (panel B). control (C).

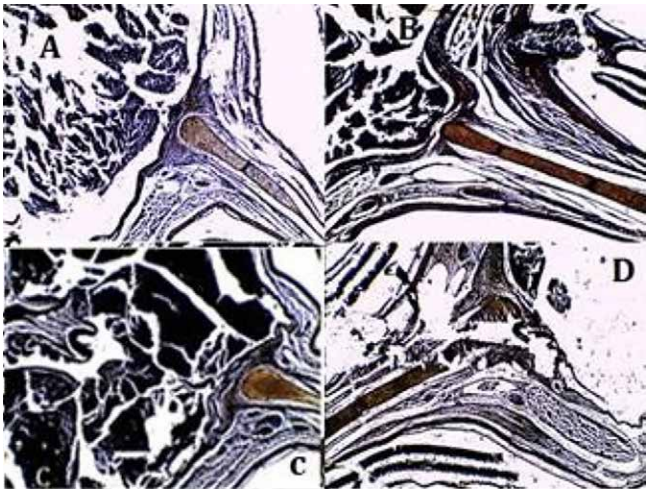


Figura 5. Cortes histológicos de cabeza de embrión en estadio 37 tratados con extracto etilico (A,B,C) y acuoso (D).

Los taninos pueden ocasionar una disminución en la absorción de proteínas y carbohidratos, ambos efectos son ocasionados por su habilidad de formar complejos con macromoléculas, el principal motivo por el cual la ingesta de taninos interfiere con la alimentación, además se ha observado su interacción con minerales divalentes como el hierro no hemático, inhibe la absorción de los metales, por lo que es probable que los niños con alguna deficiencia de minerales o en situación de riesgo de desnutrición en general, mujeres embarazadas y poblaciones con alguna deficiencia de proteínas (Vázquez et al., 2012). Posiblemente, la alta cantidad de taninos, no permitió la absorción de nutrientes en los embriones, por lo que éstos no tuvieron un crecimiento normal.

Los flavonoides son compuestos fenólicos con dos anillos aromáticos, unidos entre sí por una cadena de 3 carbonos ciclada a través de un oxígeno. generadas por el metabolismo secundario de los vegetales (López, 2002) tienen actividades farmacologicas como antioxidantes en el Sistema Nervioso Central; tienen propiedades como: sedantes, antidepresivos y anticonvulsivos; dichos efectos son mediados por los receptores GABA. La exposición a niveles altos de flavonoides, ya sea por medio de la dieta o por consumo de suplementos, puede potencialmente saturar al sistema, propicia una sobreproducción de especies ERO (Especies Reactivas de Oxígeno), lo que produce posteriormente daño al DNA y a sus procesos de replicación. Estos efectos pueden ser mayores durante el desarrollo fetal, momento en que el crecimiento celular es rápido y tiene que ser preciso, lo cual puede incrementar la sensibilidad a la exposición a diversos compuestos (Estrada et al., 2012), por lo que se piensa que el extracto de guaraná causó daños tanto en el sistema nervioso como en el sistema circulatorio y sistema digestivo.

En base a los resultados obtenidos, se puede recomandar, con las debidas reservas, y la prohibición para los grupos vulnerables, en particular mujeres embarazadas, el uso de bebidas energéticas, ya que su ingesta podría tener repercusiones indeseables para la salud propia y del producto.

Conclusiones

1. El extracto de guaraná presenta taninos, alcaloides, como lo es la cafeína y flavonoides.

2. Se sugiere realizar pruebas para determinar la cantidad de sustancias que podrían ser dañinas.

3. El extracto de guaraná causa malformaciones en embriones de pollo, como la gastrosquisis, dextrocardia y abertura del tubo neural.

4. El alto contenido de taninos y alcaloides en el guaraná, es posible, que sean las principales sustancias que causaron anomalías en los organismos.

Agradecimientos

Los autores reconocen la ayuda de Samantha Jiménez García, Hugo Moreno Porras e Isela Monserrath Santana Lugo, en la obtención de muestras biológicas.

Referencias

Callejas G. H., Figueira R. L., Gonçalve F. L. L., Volpe F. A. P., Zuardi A. W., Crippa J. A., Hallak J. E., Sbragia L. (2018). Maternal administration of cannabidiol promotes an anti-inflammatory effects of the intestinal Wall in a gastroschisis rat model. *Braz. J. Med. Biol. Res.* 51(5):e7132. doi: 10.1590/1414-431X20177132.

Cote M., Rangel C., Sánchez M., Medina A. (2011). Bebidas energizantes: ¿hidratantes o estimulantes? *Rev. Fac. Med.* 59:3. Recuperado el 16 de noviembre de 2017 de www.scielo.org.co/pdf/rfmun/v59n3/v59n3a08.pdf

Drake V. J., Koprowski S. L., Lough J. W., Smith S. M. (2006). Gastrulating chick embryo as a model for evaluating teratogenicity: a comparison of three approaches. *Birth Def. Res.*, 76: 58-66.

Estrada R. R., Ubaldo S. D., Araujo E. A. G. (2012). Los flavonoides y el Sistema Nervioso Central. *Salud Mental*, 35: 375-384.

Gilbert S. F., Barresi M. J. F. (2016). Developmental biology. 11th ed. Sinauer Associates, Sunderland, Massachussetts. 810 pp.

Giménez J. (2014). Efecto de taninos del sorgo en la nutrición de aves. Recuperado el 17 de noviembre de 2017, de https://www.engormix.com/avicultura/articulos/efecto-taninos-sorgo-nutricion-t31276.htm

Hamburger V., Hamilton H. L. (1951). A series of normal stages in the development of the chick embryo. *J. Morphol.,* 88: 49-92.

Hashizume R., Noda A., Itoh M., Yamamoto Y., Masui S., Oka M. (1993). A method for detecting malformations in chicken embryo. *Jpn. J. Poult. Sci.,* 30: 298-305.

Kennedy D., Haskell C., Wesnes K., Scholey A. B. (2004). cognitive performance in human volunteers following administration of 114 guarana (*Paullinia cupana*) extract: comparison and interaction with Panax ginseng. *Pharmacol. Biochem. Behav.,* 79: 401-411.

Kuskoski E. M., Roseane F., García A. A., Troncoso G. A. M. (2005). Propiedades químicas y farmacológicas del fruto guaraná. *Vitae, Rev. Fac. Quím. Farm*. 12: 45-52.

Landeiro P. A., Allende-Bandrés M. A., Fernández M. J. A., Palomo P. P. (2002). Teratogénesis: clasificaciones. *Farm. Hosp.,* 26: 171-177.

López L. M. T. (2002). Flavonoides. Ámb*. Farm.,* 21: 108-114.

Ma Z.-L., Qin Y., Wang G., Li X.-D., He R.-R., Chuaia M., Kurihara H., Yang X. (2012). Exploring the caffeine-induced teratogenicity on neurodevelopment using early chick embryo. *Plos One,* 7: e34278. doi: 10.1371/journal.pone.0034278.

Martínez R. A., Sandoval A., Domínguez A., González R., Aznar E., Reyes-Esparza J., Rodríguez-Fragoso L. (2006). Evaluación toxicológica comparativa de dos productos farmacéuticos a base de hierro. *Rev. Biomed*., 17: 183-194.

Montgomeri M. O., Litvin J., González-Sánchez A., Bader D. (1994). Staging of commitment and differentiation of avian cardiac myocytes. *Dev Biol*., 164: 63-71.

Moore L. K., Shiota K. P. (1996). Atlas de embriología clinica. Ed. Médica Panamericana, México. 272 pp.

Palomar M. M., Chirino G. G., Álvarez R. A., Villanueva S. M. G. (2016). Embriología y Teratología. Manual de animales de laboratorio. FES Iztacala, UNAM. 115 pp.

Polania L. M. (2015). Bebidas energizantes: Composición química y efectos sobre el organismo. Tesis de Licenciatura Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Rojas M., Walker L. (2012). Malformaciones congénitas: Aspectos generales y genéticos. *Int. J. Morphol.,* 30: 1256-1265.

Salazar G. M., Sánchez G. C., Contreras R. A., Carrillo Á. B. A., Revilla M. M. C. Palomino G, M. A. (2006). Los segmentos cardíacos primitivos, su implicación en la cardiogénesis normal aplicada a la cardiología pediátrica*. Arch. Cardiol.* Méx., 76 (Supl. 4): 46-57.

Salgado-Carrillo M. V., Ramos-Morales P. (2012). Efecto de la bebida energetizante mforce (una noche) en la fertilidad y fecundidad de *Drosophila melanogaster. Rev. Int. Contam. Amb.* 28 (Supl. 2): 121.

Solecki R., Rauch M., Gall A., Buschmann J., Clark R., Fuchs A., Kan H., Heinrich V., Kellner R., Knudsen T.B., Li W., Makris S.L., Ooshima Y., Paumgartten F., Piersma A. H., Schönfelder G., Oelgeschläger M., Schaefer C., Shiota K., Ulbrich B., Ding X., Chahoud I. (2015). Continuing harmonization of terminology and innovations for methodologies in developmental toxicology: report of the 8th Berlin workshop on developmental toxicity, 14-16 may 2014. *Reprod. Toxicol.,* 57: 140-146.

Vázquez F. A., Álvarez P. E., López D. J. A., Wall M. A., de la Rosa L. A. (2012). Taninos hidrolizables y condensados: naturaleza química, ventajas y desventajas de su consumo. *Tecnociencia*, 6: 84-93.

Waldo K. L., Kumiski D. H., Wallis K. T., Stadt H. A., Hutson M. R., Platt D. h., Kirby M. L. (2001). Conotruncal

myocardium arises from a secondary heart field. *Development,* 128: 3179-3188.

Zeidán-Chuliá F., Gelain D. P., Kolling E. A., Rybarczyk-Filho J. L., Ambrosi P., Resende T. S., Pires A. S., Texeira R. J. B., Behr G. A., Fonseca M. J. C. (2013). Major components of energy drinks (caffeine, taurine, and guarana) exert cytotoxic effects on human neuronal SH-SY5Y cells by decreasing reactive oxygen species production. *Oxid. Med. Cell. Long.* 2013: Article 791795. http://dx.doi.org/10.1155/2013/791795

ÍNDICE DE AUTORES

Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco

A

Acosta Slane Damaris · 18
Aguilar González Luis Faith · 467, 474
Aguilar Pliego Julia · 645
Aguilar Sánchez Rocío · 421, 576
Aguirre Jones Martha Patricia · 52
Aguirre-Cabrera Carla · 265
Alarcón Angeles Georgina · 668
Alfaro Fuentes Ricardo · 178
Almanza Hernández Fernando · 27, 36, 43
Almonte Chapul Karla Belén · 61
Alonso Blas Rodrigo · 553
Alonso Ojeda Saúl · 553
Alonzo García Alejandro · 199
Alva Elizalde Fernando Javier · 228, 273
Álvarez Sánchez Carlos Saúl · 656
Alvarez Sanchez Luis David · 538
Amador Ramírez Francisco Alberto · 61
Angeles Beltrán Deyanira · 306, 311, 523, 588
Arce Estrada Elsa Miriam · 433, 452
Ariza-Ramírez Jorge Luis · 265
Arriaga Frías Alberto · 688
Arroyo Carranza Sandra Luz Maribel · 254
Atzin Macedo Carmen María · 576
Avalos Bravo Armando Tonatiuh · 78
Ávila Jiménez Miguel · 396, 662
Avila Pérez Pedro · 219
Ávila Santos Manuel · 413

B

Barceló- Quintal Icela D · 171, 219
Bárcenas Escobar Martín · 97
Bautista Bañuelos Cecilio · 688
Bello García Luis Antonio · 625
Bello Pérez Ericka · 651
Beltrán Hiram I · 625
Beltrán-Rocha J.C. · 171
Bernal-Clemente Yazmin · 426
Burelo Torres José Manuel · 546

C

Cabrera Hilerio Sandra Luz · 421, 576
Cabrera Vivas Blanca Martha · 254, 265 Carreto
Cortés José Martín Enrique · 380 Castañeda
Briones María Teresa · 351, 662, 668
Castañeda Ramírez Aldo Arturo · 513
Castillo Martínez Emma Lourdes · 534
Castro Lino Alejandra · 259, 616
Cerna Cortez Jorge Raúl · 421
Cervantes Robles Manuel Alejandro · 445
Cervantes-Cuevas Humberto · 426, 458
Chávez García María de Lourdes · 359, 365, 371, 380
Chávez Martínez Margarita · 386, 396, 503, 662
Chirino Galindo Gladys · 142, 150, 713, 721
Collins Martínez Virginia Hidolina · 523
Constantino Herrera Yaira Abigail · 178
Contreras Larios José Luis · 474
Cortés Gerardo Marcos Orlando · 306
Cortezano Arellano Omar · 588
Cristalinas Lira Monserrat Belén · 300
Cruz Colín María del Rocío · 351, 662
Cruz Hernández Mónica · 616
Cruz Sánchez Misael · 183
Cruz Sánchez Tonatiuh Alejandro · 681
Cruz-Rangel Carolina · 599
Cuadrado Hernandez Carolina · 18

D

De La Cruz Guzmán Gumercindo · 688
Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio · 406, 413
Durán Tlachino Dora Andrea · 421

E

Espinoza Vázquez Araceli · 440, 445
Espinoza-Castañeda Marisol · 662
Espinoza-Tapia Julio César · 593, 599

Estrada Flores Miriam · 316, 489
Ezeta Mejía Araceli · 433, 452

F

Flores Jáuregui Oscar · 209
Flores Moreno Jorge Luis · 606, 696
Flores Valverde Erasmo · 166, 204, 209
Flores-Castillo Zabdi Ahlai · 265

G

Galaviz Silva Lucio · 707
Gárate Morales Jose Luis · 421, 576
García Benítez Silvia Raquel · *36*
García González Sonia · 338
García Martínez Diana Carolina · 289, 513
García Mejía Tania Ariadna · 371, 380
García Nava Esbeidi · 645
García Robledo Jaime Francisco · 496
García Sánchez Miguel Ángel · 632
García-Albortante Julisa · 171, 219
García-Martínez Magdalena · 171, 219
Gaviria González Llaraí Carolina · 130, 136
Girón García Patricia · 183
Godínez Fernández José Rafael · 639
Gómez Hernández Martin · 668
González Brambila Margarita Mercedes · 656
González Nava Víctor Julián · 426
González Neria Israel · 194, 199
González Olvera Rodrigo · 582
González Quiñonez Ana Patricia · 371
González Sánchez Guillermo · 18
González Tello Karen · 576
González Veléz Virginia · 645
González Zapién Karen Sofía · 344
González-Nava Víctor Julián · 458
González-Reyes Leonardo · 351, 593
Goñi Cedeño Hermilo · 386
Grima-Gallardo Pedro · 406
Guillén Gómez Luz Rubí · 204
Guillén Guillén Marilia · 413
Gutiérrez Argüelles Daniela · 235, 239, 244, 249
Gutiérrez Arzaluz Mirella · 621
Gutiérrez Carrillo Atilano · 333, 338
Gutiérrez Flores Selena · 546
Gutiérrez Herrera Salvador · 150
Gutiérrez Pérez René · 235, 239, 244, 249
Guzmán Garduño Saúl Darío · 656
Guzmán Gil Raymundo · 656
Guzman Vargas Ariel · 606

H

H. Lara Víctor · 333
Heras Sumoza Julio César · 406
Hernández Calva Adriana · 61, 71
Hernández Galván Miguel Angel · 467, 474, 480
Hernández Gómez Nidia Yazmín · *36*, 43
Hernández Guillén Gisel · 371
Hernández Heredia Karla Abril · 606
Hernández Martínez Leonardo · 386, 396
Hernández Pérez Isaías · 351, 353, 593
Hernández Romero Adrian · 489
Hernández Rosas Britany · 528
Hernández Téllez María Guadalupe · 235, 239, 244, 249
Hernández-Martínez Ingrid · 599
Holguín Quiñones Saúl · 123, 503, 567, 571
Hurtado Rangel Ricardo · 78

J

Jacobo Reyes Diana Xiadani · 130, 136
Jaime Tapia Jesús · 713
Jiménez Aguilar Arturo Abner · 97
Jiménez Rosales José Luis · 71
Juárez Robles Diana Elizabeth · 359, 365

K

Kaziev Garry Z · 116, 567, 571

L

Lara Corona Víctor Hugo · 311
Leal Olvera Ana Karen · 707
Leyva Cruz Edgar Oswaldo · 311

Ll

Llanos Rodríguez Viridiana · 696

L

Loera Serna Sandra · 534, 625, 696
Lomas Romero Leticia · 306, 333, 338, 445
López Arredondo Erick José · 130, 136
López Gaona Jesús Alejandro · 90
López Herrera Agustín · 651
López Martínez Marco Antonio · 344

López Medina Ricardo · 279, 289, 300, 328
López Olivares Guadalupe · 259, 616
López Pérez Lidia · 344, 538
Lozoya Marquez Luis Armando · 18
Lugo Hinojosa Jesús E · 194
Luna Mora Ricardo Alfredo · 681
Luna Velasco María Antonia · 18
Luz Baldomero José Manuel · 328

M

Mandujano Piña Manuel · 651, 688
Manríquez Ramírez María Elena · 316, 452, 489
Marquez-Badillo Adalberto · 662
Marroquín Gustavo · 406
Martínez Cabrera Jhovany · 534
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro · 194, 199, 328
Martínez García Martha · 142, 150
Martínez Jiménez Anatolio · 503
Martínez Ortiz María de Jesús · 696
Martínez Valencia Paulina · 166
Maubert Franco Ana Marisela · 279, 289, 300, 513
May Lozano Marcos · 300, 324, 328
Medina Mendoza Manuel · 324, 523
Medina Velázquez Dulce Yolotzin · 534
Meléndez Balbuena Lidia · 254, 259, 265, 616
Mendoza Escamilla Víctor X. · 194, 199
Mendoza-Torres Daniel · 458
Miranda Aranda Irazema · 489
Molina Garza Zinnia Judith · 707
Molina González María Graciela · 142, 150, 674
Monsalvo Hernández Alberto · 396
Monsalvo-Reyes Alejandro Cruz · 674
Montes Rincón Laura Mayela · 707
Mora Mora Jennyfer · 183
Mora Rodríguez Asiloé Jasmina · 413
Morales Corona Juan · 639
Morales Sánchez Leticia Andrea · 116, 123, 567, 571
Morales Sánchez Virginia · 116, 123
Morales-Ibarria Marcia Guadalupe · 593
Moreno Ceballos Andrea · 235, 244
Moreno Morales Gloria Elizabeth · 235, 239, 244, 249
Mugica Álvarez Violeta · 621
Murillo Yáñez Luis E. · 78

N

Naranjo Castañeda Felix Antonio · 386, 503
Negrón Silva Guillermo Enrique · 306, 311, 445, 588
Nieto Velázquez Silvia · 159

O

Olayo González Roberto · 639
Olivares Guadarrama Guadalupe Itzayana · 344
Olivares Jiménez Adileily · 546
Olvera Hernández Meztli Tlanezi · 142, 150
Olvera-Neria Óscar · 593
Oréshkina Anastasia V. · 567, 571
Ortega Jiménez Fernando · 228, 273
Ortiz Islas Emma Elisa · 316
Ortiz Romero Vargas María Elba · 344
Osornio-Berthet Luis J. · 171, 219

P

Padilla Ramírez Amando José · 553, 561
Padilla Velasco Ana Lilia · 259
Páez Hernández María Elena · 159
Palacios Grijalva Laura Nadxieli · 503
Palma Córdova Maritza · 324
Palomar Morales Martín · 713, 721
Palomar Pardavé Manuel Eduardo · 426, 445, 458
Panamá Armendáriz Mauricio Iván · 553, 561
Paredes Negrete Ma. Monserrat · 688
Penieres Carrillo José Guillermo · 228, 273, 681
Perales Vela Hugo Virgilio · 130, 136
Pérez León Antonia del Carmen · 103
Pérez Martínez Diego · 306, 311, 333, 338
Pérez Pérez Gabriel · 209
Pérez Silva Irma · 159
Pérez Soreque Gloria · 279, 300
Pimentel Martínez Elisa · 333
Portillo Moreno Óscar · 235, 239, 244, 249

Q

Quintanilla Licea Ramiro · 707
Quintero Miguel · 406

R

Ramírez Calderón Omar Gabriel · 27, *36*, 43
Ramírez García Juan Carlos · 265
Ramírez Juárez Ricardo · 228, 273
Ramírez Monroy Armado · 254
Ramírez Quirós Yara · 344

Ramírez Santos Paola Jazmín · 324
Ramirez-López Román · 351
Rangel Zamudio Luis Ignacio · 52
Reyes Ramírez Adelfo Natalio · 582
Reyes Santoyo Ana Belen · 365
Reza San Germán Carmen · 316, 489
Rivadeneyra Romero Gabriela · 194, 199
Rivera Montenegro Laura Alejandra · 621
Rivera-Becerril Ernesto · 599
Rodríguez Covarrubias Itzel · 625
Rodríguez Gómez Francisco Javier · 440, 445
Rodríguez Ortiz Gabriel · 496
Rodríguez Pérez Betsabé · 681
Rodríguez-Clemente Edelmira · 426, 458
Rodríguez-López Miguel · 599
Rojas García Elizabeth · 279, 289, 300, 328
Román García Ayesha Sagrario · 110
Romero Hernández Adrián · 316, 433, 452
Romero Lujambio Silvia Idalia · 130, 136
Rosas Paredes Aurora · 721
Rubio Marcos Fernando · 279, 289
Rubio Romero Rubith · 538
Ruiz Chincoya Luis Fernando · 71

S

Salas Reyes Antonio Enrique · 496
Salazar Rojas Víctor Manuel · 142
Salazar Salazar Rodrigo · 324, 528
Salcedo Luna María Cecilia · 183, 386, 396, 503
Sánchez José Roberto · 674
Sánchez Mendoza José Jesús · 582
Sánchez Muñoz Esteban · 254
Santana Cruz Alejandra · 606, 625, 696
Santana Hernández Aaron Andrés · 668
Segura Bailón Brenda Anahí · 639
Segura García Sahori Stefanía · 359
Serratos Álvarez Iris Natzielly · 639
Solano Ramírez Nereida · 616
Solís-Correa Hugo E. · 171, 219
Soto López Ismael · 259, 616
Soto Portas María Lídice · 606, 696
Soto Reyes Lecson Javier · 178
Soto Téllez María de la Luz · 386, 396
Stepnova Anna F. · 567, 571
Suárez –Parra Raúl · 351
Suárez Sánchez Erik Eduardo · 433

T

Tello Solís Salvador Ramón · 632
Tlenkopatchev Mikhail A† · 546
Torres Mentado Dulce María · 259
Torres Rodríguez Miguel · 538, 621
Trujillo García María del Pilar · 61
Trujillo Hernández Antonia · 651, 688

V

Valdéz Chagoya María de Jesús · 489
Valladares Rodríguez María Rita · 166, 204, 209
Vázquez Medrano Josefina · 130, 136
Vázquez Soto Yang Alfonso · 371
Vega García Fabiola · 178
Velásquez Márquez Alfredo · 84, 97, 103, 110
Velázquez Vargas Denisse · 588
Vélez Tirado Marisela · 645
Ventura Blancas Thelma · 90
Vergara López Jesús Francisco · 71
Vicente Escobar Jonathan Osiris · 632, 639
Vigueras-Ramírez Juan Gabriel · 593, 599
Villamil Aguilar Ruth Patricia · 90
Villanueva Santiago Ma. Guadalupe · 142, 150

Y

Yáñez Varela Juan Antonio · 194, 199

Z

Zavaleta García Cecilia · 576