ISSN: en trámite

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2019

Año 5, número 5, enero-diciembre 2019

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

Publicación Anual

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

CBI DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UAM - AZCAPOTZALCO

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Eduardo Abel Peñalosa Castro
RECTOR GENERAL

Dr. José Antonio De los Reyes Heredia
SECRETARIO GENERAL

...

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Dr. Oscar Lozano Carrillo
RECTOR DE UNIDAD

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
SECRETARIA DE UNIDAD

...

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Dra. Teresa Merchand Hernández
ENCARGADA DE LA DIRECCIÓN DE LA DIVISIÓN

Fís. 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
ENCARGADA DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Dr. Francisco González Díaz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Dr. José Alejandro Reyes Ortíz
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

...

M. en C. Margarita Chávez Martínez
Dra. Marisol Espinoza Castañeda
M. en C. Hermilo Goñi Cedeño
I.A. Felix Antonio Naranjo Castañeda
M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
COMITÉ EDITORIAL

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA Año 5, Número 5, enero diciembre de 2019, es una publicación anual de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, ubicada en Av. San Pablo 180, Edificio H, 1er. Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Alcaldía Azcapotzalco, C. P. 02200, Ciudad de México, Tel. 53 18 90 11 EXT. 104. Editor Responsable: Equipo Técnico del Comité Editorial de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título Indautor 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. I. María del Rocío Cruz Colín, Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, División de CBI, Unidad Azcapotzalco. Fecha de la última modificación: 1 de diciembre de 2019. Tamaño del archivo 42.22MB.

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.	Acosta Huerta Alejandrina	Universidad Nacional Autónoma de México	México
2.	Acosta Nidia	Instituto de Investigaciones de México	México
3.	Aguilar Cordero Julio César	Universidad Nacional Autónoma de México	México
4.	Aguilar Rodríguez Enrique	Instituto Politécnico Nacional	México
5.	Aguirre Suárez José F.	Laboratorio LAQMISA	México
6.	Alfaro Fuentes Ricardo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
7.	Alpízar Ramos María del Socorro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
8.	Álvarez Pérez José Raziel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
9.	Álvarez Romero Giaan Arturo	Universidad Autónoma de Hidalgo	México
10.	Amora Lazcano Enriqueta	Instituto Politécnico Nacional	México
11.	Arce Estrada Elsa Miriam	Instituto Politécnico Nacional	México
12.	Arellano Salazar Guillermina Yazmín	Universidad Nacional Autónoma de México	México
13.	Arrizabalaga Reynoso Ana Margarita	Universidad Autónoma del Estado de México	México
14.	Ávila Córdoba Liliana Ivette	Universidad Autónoma del Estado de México	México
15.	Avilés Flores Martha	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua	México
16.	Azaola Espinoza Alejandro Alberto	Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco	México
17.	Bastos Arrieta Julio Alonso	*Technische Universität Dresden*	Alemania
18.	Belandria Vivas Lusbely María	Universidad de Los Andes	Venezuela
19.	Bencomo Trejo Daniel Gerardo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes	México
20.	Bernabe Pineda Margarita	Universidad de la Cañada	México

21.	Betancourt Reyes José Israel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
22.	Caamaño Ros Aureli	Revista Alambique, Didáctica de las Ciencias Experimentales	España
23.	Camacho Díaz Brenda Hildeliza	Instituto Politécnico Nacional	México
24.	Camacho González Johanna Patricia	Universidad de Chile	Chile
25.	Camarena Jiménez Teresa María Cristina	Instituto Politécnico Nacional	México
26.	Cardeña Pérez Gilberto G.	Universidad Hispano	México
27.	Carrillo Chávez Myrna Teresa	Universidad Autónoma Nacional de México	México
28.	Castilla Hernández Patricia	Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco	México
29.	Castro Arellano José Javier	Instituto Politécnico Nacional	México
30.	Chávez Bautista Rosendo	Consultor en Ingeniería Ambiental	México
31.	Chávez Castillo Marilú	Universidad Tecnológica Emiliano Zapata del Estado de Morelos	México
32.	Colín Cruz María de los Ángeles	Universidad Autónoma del Estado de México	México
33.	Colmenares Landín Fernando	Universidad Autónoma Nacional de México	México
34.	Contreras Bello Olga	GBC México	México
35.	Contreras Tapia Jesús	Universidad Nacional Autónoma de México	México
36.	Contreras Tinoco Carla Edith	Instituto Politécnico Nacional	México
37.	Corona Álvarez Gumercinda	Instituto Politécnico Nacional	México
38.	Corona Becerril David	Universidad Autónoma del Estado de México	México
39.	Coronado Maldonado Margarito	Instituto Politécnico Nacional	México
40.	Cosio Castañeda Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
41.	Crisóstomo Lucas Carmela	Universidad Nacional Autónoma de México	México

42.	Cruz Olivares Julián	Universidad Autónoma del Estado de México	México
43.	Cuevas Díaz María del Carmen	Universidad Veracruzana	México
44.	Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio	Universidad de Los Andes	Venezuela
45.	Díaz Ramírez Mariana Lizeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
46.	Domínguez Patiño Martha Lilia	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
47.	Ezeta Mejía Araceli	Instituto Politécnico Nacional	México
48.	Feregrino Hernández Víctor	Instituto Politécnico Nacional	México
49.	Flores Álamo Marcos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
50.	Flores Pérez Blas	Universidad Nacional Autónoma de México	México
51.	Flores Rodríguez Gregoria	Universidad Nacional Autónoma de México	México
52.	Franco Mora Omar	Universidad Autónoma del Estado de México	México
53.	Fresan Orozco Maria Cristina	Universidad Autónoma Metropolitana– Xochimilco	México
54.	Galicia Luna Luis Alejandro	Instituto Politécnico Nacional	México
55.	García Márquez Alfonso Ramón	Universidad Autónoma del Estado de México	México
56.	García Orozco Iván	Universidad Autónoma del Estado de México	México
57.	García Ortega Héctor	Universidad Nacional Autónoma de México,	México
58.	García Ramos Juan Carlos	Universidad Nacional Autónoma de México	México
59.	Gerlach Barrera Luis Ernesto	Universidad de Sonora	México
60.	Gómez García José Francisco	Universidad Nacional Autónoma de México	México
61.	Gómez Espinosa Rosa María	Universidad Autónoma del Estado de México	México
62.	Gómez Yañez Carlos	Instituto Politécnico Nacional	México

63.	González Huerta Rosa de Guadalupe	Instituto Politécnico Nacional	México
64.	González Vélez Virginia	Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco	México
65.	Gracia Mora Jesús	Universidad Nacional Autónoma de México	México
66.	Guillén Guillén Marilia	Universidad de Los Andes	Venezuela
67.	Guerrero López Leonardo	Fiscalía General de la República	México
68.	Gutiérrez Amador María del Pilar	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
69.	Hernandez Vázquez Liliana	Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco	México
70.	Hernández Millán Gisela	Universidad Nacional Autónoma de México	México
71.	Hernández Munguía Víctor Manuel	I-Pro-Quím, S.A. de C.V.	México
72.	Hurtado de la Peña Marcela	Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco	México
73.	Ibarra Alvarado Ilich Argel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
74.	Ibarra Contreras Rafael	Universidad Nacional Autónoma de México	México
75.	Ibarra Palos Alejandro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
76.	Jiménez Segura Marco Polo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
77.	León Cedeño Fernando	Universidad Nacional Autónoma de México	México
78.	León Quispe Jorge	Universidad Nacional de San Marcos	Perú
79.	Leyva Ramos Elisa	Universidad Autónoma de San Luis Potosí	México
80.	Lima Muñoz Enrique Jaime	Universidad Nacional Autónoma de México	México
81.	López Balbiaux Nayeli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
82.	López Gaona Jesús Alejandro	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa	México

83.	Maldonado Hermenegildo Ana Laura	Universidad Nacional Autónoma de México	México
84.	Márquez Herrera Ciro Eliseo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
85.	Márquez López José Alfredo Rutilio	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla	México
86.	Medina García Adrián	Pure Processes, S.A. de C.V.	México
87.	Meléndez Estrada Jorge	Instituto Politécnico Nacional	México
88.	Mendoza Ruiz Carlos Ignacio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
89.	Meza Toledo Sergio	Instituto Politécnico Nacional	México
90.	Morales García María del Rosario	Instituto Politécnico Nacional	México
91.	Morgado Moreno Jorge	Universidad Nacional Autónoma de México	México
92.	Muñoz Colunga Ana María	Instituto Mexicano del Petróleo	México
93.	Nieto Calleja Elizabeth	Universidad Nacional Autónoma de México	México
94.	Obaya Valdivia Adolfo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
95.	Olivares Nava Pedro	Instituto Politécnico Nacional	México
96.	Palacios Alquisira Joaquín	Universidad Nacional Autónoma de México	México
97.	Palacios Espinosa Juan Francisco	Universidad Autónoma Metropolitana– Xochimilco	México
98.	Palma Tirado Ana María	Instituto Tecnológico de Celaya	México
99.	Pavón Romero Sergio Humberto	Universidad Autónoma del Estado de México	México
100.	Pérez Arrieta María Leticia	Universidad Autónoma de Zacatecas	México
101.	Pérez Arrieta María Margarita	Instituto Politécnico Nacional.	México
102.	Pérez Camacho Mariano	Universidad Nacional Autónoma de México	México
103.	Pérez Godínez Edmundo Arturo	Universidad Autónoma de Chapingo	México
104.	Pérez López Briza	Instituto de Bioingeniería de Cataluña	España

105.	Poisot Vázquez Martha Emilia	Universidad del Papaloapan	México
106.	Radilla Chávez Juan	Universidad Politécnica de Tultitlán	México
107.	Ramírez Arteaga América María	Universidad Autónoma del Estado de Morelos	México
108.	Ramírez Serrano Armando	Universidad Autónoma del Estado de México	México
109.	Rangel Vargas Esmeralda	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo	México
110.	Raviolo Andrés	Universidad Nacional de Río Negro, Bariloche	Argentina
111.	Reyes Novelo Enrique	Universidad Autónoma de Yucatán	México
112.	Reyes Salas Adela Margarita	Universidad Nacional Autónoma de México	México
113.	Reyes Trejo Lino Joel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
114.	Reynoso Herrera Elvia del Socorro	Universidad Nacional Autónoma de México	México
115.	Reza San Germán Carmen Magdalena	Instituto Politécnico Nacional	México
116.	Rico Arzate Enrique	Instituto Politécnico Nacional	México
117.	Rivera Tapia Jesús	Fiscalía General de la República	México
118.	Robinson Fuentes Virginia Angélica	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo	México
119.	Rodríguez Hernández Sandra Luz	Instituto Tecnológico de Querétaro	México
120.	Robles Madrigal Patricia	Instituto Politécnico Nacional	México
121.	Rodríguez Sotres Rogelio	Universidad Nacional Autónoma de México	México
122.	Romero Ávila Margarita	Universidad Nacional Autónoma de México	México
123.	Ruíz Ruíz Víctor Fabián	Universidad Nacional Autónoma de México	México
124.	Sandoval Flores Lidia	Universidad Autónoma del Estado de México	México
125.	Seijas Ruiz Luis Eduardo	Universidad de Los Andes, Mérida	Venezuela

126.	Shimizu Durán César	Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán	México
127.	Silva León Isabel	Universidad Autónoma de Campeche	México
128.	Soriano García Manuel	Universidad Nacional Autónoma de México	México
129.	Suárez García María Andrea	Universidad Nacional Autónoma de México	México
130.	Tavizón Alvarado Gustavo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
131.	Trejo Villegas Humberto	Grupo Spin	México
132.	Tovar Tovar Araceli	Universidad Nacional Autónoma de México	México
133.	Urbina Valle Efren	Instituto Politécnico Nacional	México
134.	Urieta Pérez Miguel	Instituto Politécnico Nacional	México
135.	Varela Guerrero Víctor	Universidad Autónoma del Estado de México	México
136.	Vázquez Lima Felicitas	*Universitat Autònoma de Barcelona*	España
137.	Vázquez Martínez José Alfredo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
138.	Velásquez García Ruth	Universidad Pedagógica Nacional Unidad 63	México
139.	Velásquez Márquez Alfredo	Universidad Nacional Autónoma de México	México
140.	Zacahua Tlacuatl Gregorio	Instituto Politécnico Nacional	México
141.	Zamora Celis Blanca	Instituto Politécnico Nacional	México
142.	Zamora Rosete María Kenia	Universidad Nacional Autónoma de México	México
143.	Zumalacárregui de Cárdenas Lourdes Margarita	Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echevarría	Cuba

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

Metalurgia

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

CIENCIAS AFINES

CONTENIDO

Otras ciencias ___ ***13***
Análisis fenotípico de *Pseudomonas fluorescens* crio preservada en diésel: aislada de humano __14
Construcción y verificación de un termómetro digital utilizando una curva de calibración con un multímetro ___ 20
Modificación de la curva de compresibilidad de un suelo arcilloso blando por medio de nano-sílice ___ 25

EDUCACIÓN QUÍMICA ___ ***31***

Ambientes de aprendizaje ___ ***32***
Rapidez de propagación de una onda sonora en un gas ___ 33

Estrategias de enseñanza-aprendizaje ___ ***39***
Sociodrama "alcalosis respiratoria", en bioquímica, en el CICS UMAIPN ___ 40
Propuesta de enseñanza: validación de métodos analíticos cualitativos ___ 44
Secuencia didáctica propuesta para la asignatura Química Conceptual, dirigida a estudiantes de licenciaturas en Ciencias Sociales y Humanidades ___ 49
Uso de software de química cuántica para estudiar los conceptos en los mecanismos de reacción ___ 54
Las hojas de cálculo y la enseñanza de la termodinámica aplicada a la ingeniería química en la UAM-A ___ 61
Percepción del docente sobre la tecnología digital en la docencia e investigación. Caso: profesores-investigadores UAM-A, México, adscritos a Química ___ 64

Procesos de evaluación educativa ___ ***72***
Diagnóstico de infraestructura de cómputo en la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE IPN ___ 73
Asociación entre metodología docente y satisfacción del alumno en la enseñanza ___ 80
La asociación entre el aprendizaje y la orientación del alumno hacia la enseñanza de la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales ___ 87
Aumento en la cobertura y diversificación del examen de diagnóstico en línea, en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN ___ 94
Análisis de las puntuaciones del examen diagnóstico en línea de Matemáticas aplicado a estudiantes de nuevo ingreso a Ingeniería Química. Caso ESIQIE – IPN ___ 105

ÍNDICE DE AUTORES ___ ***113***

Otras ciencias

Análisis fenotípico de *Pseudomonas fluorescens* crio preservada en diésel: aislada de humano

Molina González María Graciela*, Marín Rodríguez Andrea, Rodríguez García Michel Irais

Universidad Nacional Autónoma de México, Colección de Cultivos Bacterianos, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Av. de los barrios No. 1 Los reyes Iztacala, Tlalnepantla Edo Mex., C.P. 54090, México.

* Autor para correspondencia: marias@unam.mx

Recibido:
21/septiembre/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Pseudomonas fluorescens, criopreservación, diésel

Keywords:
Pseudomonas fluorescens, cryopreservation, diesel

RESUMEN

Pseudomonas fluorescens LFS, forma parte de la colección de cultivos bacterianos de la FES-IZTACALA, y se ha conservado en medio mínimo salino con diésel, a 4°C durante tres años. El propósito de este trabajo fue evaluar si la cepa LFS de *P. fluorescens* mantiene las características bioquímicas, de sensibilidad antimicrobianos y su capacidad de crecer en diésel sin un criopreservante y temperatura de no congelación. Se pudo obtener un cultivo puro y viable, comparte las mismas características bioquímicas y de sensibilidad a antimicrobianos que la cepa de primoaislamiento criopreservada a -20°C con glicerol en medio infusión cerebro corazón. Conservo la habilidad de crecer en medio mínimo salino con diésel como única fuente de carbono, aunque más lento que el cultivo bacteriano antes de colocarlo a 4°C. Las características bioquímicas preliminares demuestran que la bacteria no ha sufrido cambio a diferencia de la morfología colonial y sensibilidad antimicrobianos.

ABSTRACT

Pseudomonas fluorescens, is part of the bacterial culture collectionfrom FES-IZTACALA (UNAM), and it has been conserved in to minimum saline with diesel to 4˚C during three years. The purpose of this investigation was to evaluate if the strain LFS of *P. fluorescens* keeps its biochemical characteristics, as well as its antimicrobial sensitivity and its capacity of growing up in diesel without a cryopreservant and to non-frostbite. We were able to obtain a pure and viable culture, which shares the same biochemical characteristics and sensitivity to antimicrobials that the strain of first isolation cryopreserved to -20°C with glycerol in infusion brain-heart. It conserved the ability of growing up in a minimum saline livelihood with diesel as its unique carbon source, but slower than the bacterial crop before putting it to 4°C. The preliminary biochemical characteristics prove that the bacteria haven't suffered any change, unlike the colonial morphology and antimicrobial sensitivity.

Introducción

El objetivo principal de cualquier colección de microorganismos es el mantenimiento de cultivos de reserva *"stock"* en estado viable y con características estables. La Colección de Cultivos Bacterianos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala (CCB-FESI), garantiza la viabilidad de más de 200 cepas bacterianas, que incluyen bacterias de origen humano, animal, agroforestal y de American Type Collection Culture (ATCC). Dependiendo de las actividades y objetivos de la CCB-FESI es el tipo de conservación que se utiliza. Los métodos de conservación empleados en el laboratorio son: almacenamiento a -20 y -70 y 4°C con crioconcervantes. La conservación en nitrógeno líquido a -196 °C se considera el mejor método de preservación, reduce las posibilidades de contaminación y mutaciones. El almacenamiento a las temperaturas de -70 y -20 reduce efectos fenotípicos y cambios genéticos. Los microrganismos preservados en nitrógeno líquido comúnmente muestran altas velocidades de crecimiento y buena estabilidad de la cepa. Además, es un método relativamente sencillo, barato y se invierte poco tiempo (Novik et al., 2008-2009; Scales et al., 2014). Diversos factores son importantes para la criopreservación: cinética de criopreservación, condiciones de almacenamiento y recuperación, medio de cultivo, crioprotector, edad de la célula y tamaño de la población, todos ellos afectan la viabilidad y estabilidad de los cultivos bacterianos (Sánchez y Corrales, 2005). Algunas bacterias han presentado cambios si se alteran estas condiciones como las bacterias del genero *Pseudomonas* (Scales et al., 2014).

Pseudomonas fluorescens es un complejo de especies bacterianas en forma de bacilos Gram-negativo, saprofíticas.Se pueden encontrar en ecosistemas acuáticos y en el suelo, no forman esporas y el rango de temperatura más favorable para su desarrollo es de 25 a 30°C, aunque pueden crecer desde 5°C a 42°C (Pérez *et al*., 2015).En los últimos años ha habido un interés creciente en la capacidad de degradar diversos hidrocarburos por *P. fluorescens*(Wilson y Bradley, 1996; Abbasian *et al*., 2015; Montánchez *et al*., 2017; Krisdawati et al., 2018) siendo el origen de los aislados suelo, planta y ambiental. Lo que confirma el amplio potencial de esta especie para adaptarse a los cambios en las condiciones ambientales, tales como variacionesde temperatura y diversas fuentes de carbono, gracias a su metabolismo altamente versátil y la plasticidad de su genoma (Mazurier *et al*., 2015; Montánchez *et al*., 2017).

En relación a lo anterior el laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala (CCB-IZTA) cuenta con varias cepas de *P. fluorescens* aisladas de lavados bronquiales de humano, una de estas con clave LFS, mostró la capacidad de crecer en diésel y producir ramnolípidos (datos no publicados), la cepa se mantiene en refrigeración (4°C) en medio mínimo salino y diésel al 1% desde hace aproximadamente 3 años. Dado que *P. fluorescens* se le considera como una bacteria emergente, resulta relevante el estudio de la bacteria aislada de origen humano, en particular lo relacionado con los cambios en sus características fenotípicas.

Por lo que el propósito de este trabajo fue evaluar los posibles cambios fenotípicos de la cepa LFS de *Pseudomonas fluorescens* aislada de un lavado bronquial, sensibilizada con diésel como única fuente de carbono para su crecimiento y almacenada en medio mínimo salino con diésel a 4°C. Para lo cual estudiamos el efecto de la temperatura, el medio de almacenamiento y el criopreservante en la viabilidad, morfología colonial y microscópica, características bioquímicas, sobrevivencia y crecimiento en diésel.

Metodología

Cepas bacterianas y Crioconservación de *Pseudomona fluorescens*

Las cepas utilizadas en el presente estudio fueron proporcionadas por la Colección de Cultivos Bacterianos (CCBIZTA) de la FES-Iztacala UNAM.

Se trabajaron con dos cepas de *Pseudomonas fluorescens* LFS, para indicar que fue un aislado de lavado bronquial de un paciente de un hospital de salubridad (García, 2015) se le asignó el código de LFSH y a otra adaptada con diésel al 1% se le nombró LFSD. Se utilizaron *Klebsiella pneumoniae* (M clave interna de CCB-Izta) y *Escherichia coli* (Ec4 clave interna) como cepas control de las pruebas bioquímicas, principalmente en relación a la fermentación de los carbohidratos (Mac Fadding, 1993). Las cepas están almacenadas en congelación a -20°C, con excepción de LFSD que se encuentra a 4°C, sin preservante.

Activación de *Pseudomona fluorescens*

Las bacterias se recuperaron de los cultivos crioconservados Se realizó un cultivo de*Pseudomonas fluorescens* en medio BHI y se dejó crecer durante 24-48 horas a 30°C ±2°C. Después del cual se estandarizó el tiempo de crecimiento a 24 h y 30°C. Se revisó pureza y morfología colonial.

Características fenotípicas

Descripción de morfología colonial y microscópica

Una vez activadas las cepas se describió la forma y el color de las mismas. Para la morfología microscópica se utilizó la técnica de tinción Gram.

Pruebas bioquímicas

Se ejecutó una batería de pruebas bioquímicas de acuerdo a lo sugerido por Cowan y Steel en 1996. Se utilizó el citrato como única fuente de carbono, se percibió la presencia de las enzimas oxidasa y catalasa, metabolismo de oxidación-fermentación, producción de indol, fermentación de glucosa y lactosa, producción de gas y SH_2en el medio agar de hierro de Kligler. También se examinó la movilidad de la bacteria mediante la prueba de gota pendiente.

Sensibilidad antimicrobiana

El ensayo de sensibilidad antimicrobiana estuvo de acuerdo al The Clinical & Laboratory Standards Institute (CLSI) 2018. Los antibióticos utilizados fueron: piperacilina tazobactam, ceftazidima, gentamicina (10 µg), tobramicina (10 µg) y levofloxacina (5µg).

Ensayo de crecimiento en diésel

P. fluorescens almacenada en medio mínimo salino con diésel (MMS 1%): NaCl, KCl, $MgSO_4$ $7H_2O$, NH_4NO_3, KH_2PO_4 y Na_2HPO_4 $2H_2O$, microelementos $MgSO_4$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$, EDTA, H_3BO_3, $NaHPO_4$, NaCl, KH_2PO_4 y NH_4CL, desde el 2016 se reactivó en el mismo medio con diésel a 32°C 120 rpm y al llegar a la fase exponencial de crecimiento, se utilizó para el experimento de crecimiento en diésel.

Se inocularon al 5% v/v matraces conteniendo 95 mL de medio mínimo salino (MMS), complementado con diésel al 1 y 4% v/v, 1% de glicerol, respectivamente, como única fuente de carbono, y sin fuente de carbono. Los cultivos se colocaron en agitación continua (120rpm) a 30^0 C. Con una alícuota de 1ml de cada matraz a las 24, 48 y 72 h se monitoreo el crecimiento bacteriano con espectrofotómetro a 620 nm. Al final del experimento se tomó una muestra de los matraces y se creció en agar Mac ConKey para visualizar morfología colonial y que se mantuvieran vivas las bacterias. El ensayo de crecimiento en diésel se llevó acabo de conformidad al trabajo de Luo *et al*. 2015.

Los ensayos de sensibilidad y de crecimiento en diésel se replicaron cinco veces, se calculó el error estándar y análisis de ANOVA.

Resultados y discusión

Características fenotípicas

Morfología y características bioquímicas de las cepas

La congelación bacteriana es un método fisicoquímico que permite conservar microorganismos viables sin sufrir cambios genotípicos y fenotípicos, la bacteria debe adaptarse al nuevo ambiente, modificar la velocidad del metabolismo, conservar su viabilidad y evitar que los cristales de hielo formados por el cambio de temperatura del agua le ocasionen algún daño (Sánchez y Corrales, 2005). La temperatura es relevante al momento de conservar cultivos bacterianos siendo -196 y -70°C las de primera elección puesto que reducen la posibilidad de algún cambio. Estas temperaturas se logran gracias a los tanques de nitrógeno líquido o ultracongeladores, no obstante, para algunos laboratorios es más accesible tener congeladores con temperatura de -20°C. En este sentido nosotros en un trabajo previo observamos que la viabilidad de tres cepas de *Pseudomonas* incluida la especie *fluorescens* no se vió afectada (Monsalvo-Reyes et al., 2018), el mismo resultado se percibió en las dos cepas bacterianas utilizadas para el presente estudio y resguardadas en el Laboratorio de Colección de Cultivos Bacterianos de la FES Iztacala (CCBIZTA).

Algunos autores plantean que la congelación y descongelación puede causar daño oxidativo y por tanto mutagénesis; en ambas cepas *P. fluorescens* de hospital(LFSH) y *P. fluorescens*(LFSD)almacenada en diésel, cuando se comprobó el fenotipo como criterio de estabilidad genética, distinguimos cambios en el tamaño de la colonia crecida en agar Mac Conkey; para la cepa LFSH, se observaron colonias pequeñas redondas de color café claro con crecimiento a las 12 horas. Para la cepa de LFSD se percibieron colonias redondas de color café más grandes que la cepa LFSH, por lo que se verificó el crecimiento en medio Flo para la producción de pigmento (Fig. 1). Los marcadores bioquímicos y de morfología microscópica permanecieron iguales (Tabla 1). Ambos tienen forma bacilar, Gram negativos no fermentadoras y tienen activas las enzimas catalasa y oxidasa. Nuestros resultados están en concordancia con lo reportado por (Novik et al., 2009; Pérez-Reytor y Sosa, 2010; Mputu et al., 2012).

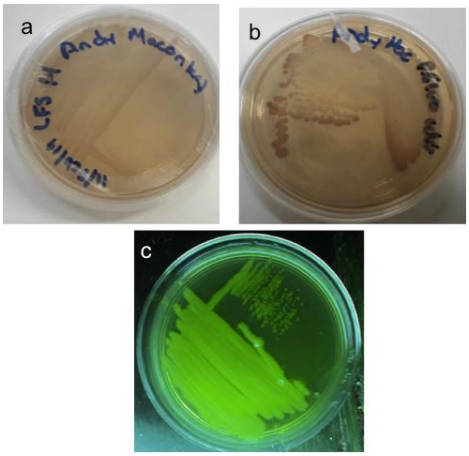


Figura 1. Morfología colonial de las cepas *Pseudomonas fluorescens*, **A**. aislada de lavado bronquial de un paciente de hospital (LFS) y criopreservada con suero fetal bovino, **B.**LFSH adaptada al crecimiento con diésel y almacenada a 4°C sin protector (LFSD), **C.** LFSD crecida en medio Flo, se aprecia la producción de pigmento.

Tabla 1. Características bioquímicas y de movilidad de las cepasPseudomonas *fluorescens* H y D. *Cepas control en las pruebas bioquímicas.

		Pseudomona fluorescens (LFS D)	*Pseudomona fluorescens* (LFS)	**Escherichia coli* (4)	**Klebsiella pneumoniae* (M)
Tinción de Gram		bacilos Gram negativos	bacilos Gram negativos	bacilos Gram negativos	bacilos Gram negativos
MacConkey		Crecimiento	Crecimiento	Crecimiento	Crecimiento
Catalasa		+	+	+	+
Oxidasa		+	+	-	-
Prueba de O/F		O	O	F	F
Kligler	Producción de gas	-	-	+	-
	Producción H_2S	-	-	-	-
	Superficie/ Profunfidad	Alcalina	Alcalina	Alcalina	Alcalina
Citrato		+	+	-	+
Indol		-	-	+	+
Movilidad		+	+	+	-

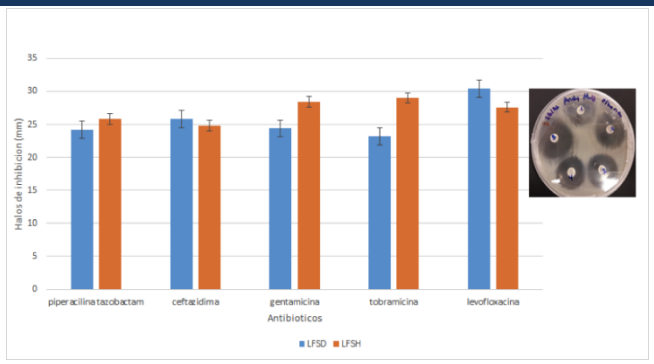


Figura 2. Sensibilidad de las cepas Pseudomonas*fluorescens,* LFSH y LFSD a cinco antibióticos. Promedio de cinco repeticiones y error estándar.

Características de sensibilidad antimicrobianos

En cuanto a la prueba de sensibilidad a antimicrobianos, la cepa de *Pseudomonas fluorescens* no pierde su sensibilidad a los antibióticos utilizados, Piperacilina-Tazobactam, Ceftazidima, Gentamicina, Tobramicina y Levofloxacina, estos pertenecen al Grupo A según la guía 2018 del Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorios (CLSI por sus siglas en inglés) que son los antimicrobianos de primera elección en las pruebas de sensibilidad para el género *Pseudomonas*.

Las cepas LFSH y LFSD de *P. fluorescens* presentaron inhibición del crecimiento ante los cinco antibióticos probados (Fig. 1). Los antimicrobianos tobramicina y gentamicina provocaron mayor inhibición en la cepa LFSH, no hubo diferencias en los piperacilina-tazobactam, ceftazidima y levofloxacina. Para la cepa LFSD, levofloxacina inhibió en mayor grado el crecimiento, en los antibióticos restantes no se advirtieron diferencias. El efecto de inhibición de gentamicina y tobramicina sobre crecimiento de LFSD disminuyeron, por lo contrario de levofloxacino. Las diferencias significativas se observaron con base al análisis estadístico con una p 0.05.

Es importante resaltar que los halos de inhibición para los 5 antibióticos, fueron de mayor diámetro al sugerido por la CLSI para clasificar como "sensible"; siendo 21mm para piperacilina-Tazobactam, 18 mm para Ceftazidima, 15 mm para Gentamicina, 15 mm para Tobramicina y 17 mm para Levofloxacina. Por lo que no muestra resistencia adquirida a pesar de ser una cepa originaria de un hospital, al contrario de lo que Trivedi et al reportaron en 2015; que *Pseudomonas fluorescens* sevolvió resistente a diversos antibióticos entre ellos ceftazidima y piperacilina, utilizados también en este trabajo, y con sensibilidad intermedia ante el antibiótico Tobramicina. Empero no hay que subestimar el cambio en la sensibilidad a levofloxacina para la cepa LFSD.

Es conveniente mencionar que, en un estudio previo, encontramos que *P. fluorescens*crecida en diéselLFSD y almacenada a -20°C, no presentó cambios en las características bioquímicas y morfológicas, aunque fue más sensible a los mismos antibióticos estudiados en este trabajo (datos no reportados). En un estudio posterior sería interesante conocer si conserva la característica de utilizar el diésel como única fuente de carbono.

Ensayo de crecimiento en diésel de*Pseudomonas fluorescens* LFSD

La capacidad de utilizar el diésel como única fuente de carbono por *Pseudomonas fluorescens* cepa LFSD se investigó por inocular la bacteria en medio mínimo salino (MMS) con diésel y monitorear el crecimiento por densidad óptica (DO_{620}), en la figura 3 se puede observar que la cepa *Pseudomonas fluorescens* LFSD que se mantuvo almacenada a 4°C con diésel, tuvo crecimiento en MMS con glicerol odiésel.No hay diferencias significativas entre los tratamientos con glicerol y diésel, con una p=0.005.El crecimiento de la bacteria en MMS con diésel al 1 y 4% y glicerol al 1% se clasificó como crecimiento bajo, de acuerdo a Rhaman *et al* (2002) citado por Thalaiekhosani *et al* (2015), quienes jerarquizan el crecimiento bajo a DO_{600}en el rango de 0.21-0.40, moderado de 0.41-0.60, alto 0.61-0.80 y crecimiento excelente en el rango de 0.81-1.0.La capacidad de crecer en diésel de la cepa LFSD no se modificó, además al aumentar la concentración de diésel (4%) el crecimiento se mantuvo, los resultados coinciden con lo encontrado por Cabrefiga *et al* en 2014, quienes demostraron que diversas cepas de *P. fluorescens*mantuvieron la propiedad de biocontrol sobre *Erwina amylovora.*

Mayz y Manzi en 2017 reportaron el aislamiento de varias especies del género *Pseudomonas* de las raíces de leguminosas expuestas a contaminación por hidrocarburos, llamando a estas bacterias hidrocarburoclásticas. De acuerdo a los resultados de este trabajo, se comprobó la capacidad

hidrocarburoclastica de *Pseudomonas fluorescens* LFSD, ya que la cepa almacenada en refrigerador a 4°C con MMS con diésel desde 2016 creció después de 3 años degradando el diésel en concentraciones de 1% y 4% durante un tiempo prolongado, puesto queel incremento de la cantidad de bacterias se mantuvo al alza en 480 h incubación. Así mismo la cepa de *Pseudomonas fluorescens* LFSD no tuvo cambios fenotípicos aun estando en condiciones de estrés como lo fue la temperatura de preservación (4°C) y el diéselcomo fuente de carbono; a comparación de lo registrado por Trivedi et al en el 2015, que observaron cambios fenotípicos y alteraciones enzimáticas,propiciado por cambios genéticos, de tal suerte que se identificó como *Vibrio fluvialis*y *Enterobacter cloacae* en pruebas de biología molecular en lugar *Pseudomonas fluorescens*. Nosotros esperamos que en un análisis molecular posterior las cepas utilizadas en este trabajando mantengan la ubicación taxonómica.

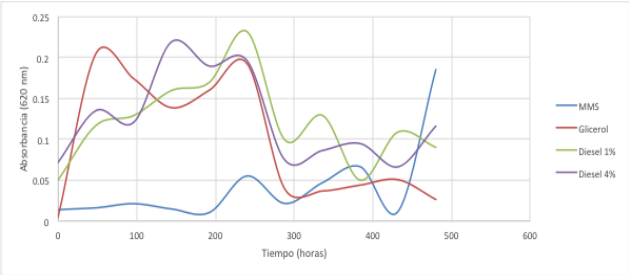


Figura 3. Crecimiento de *Pseudomonas fluorescens* LFSD al 1% y 4% con diésel como fuente de carbono. No hay diferencias significativas entre los grupos con excepción del crecimiento en medio mínimo salino sin fuente de carbono, *p*0.05

La cepa de *Pseudomonas fluorescens* almacenada en refrigerador con diésel no mostró diferencia en cuanto a metabolismo, se ha demostrado en varios trabajos como el de Zanaroli et al., 2010 que la crioconservación no suele afectar a las bacterias metabólicamente hablando. Aunque algunos trabajos como el de Sánchez y Corrales en 2005 observaron que un cultivo de *Pseudomonas fluorescens*presentó un periodo de crecimiento disminuido durante los primeros cultivos después de la reactivación del cultivo.

El diésel no es un agente de conservación sin embargo este estudio demostró que *Pseudomonas fluorescens* LFSD se mantuvo viable durante 3 años a 4°C almacenada con medio mínimo salino. Aun cuando la temperatura, fuente de carbono y nutrientes fueron atípicos a la usual conservación de cepas, el que la cepa LFSD conservará sus características, es el principal aporte del presente reporte.

Conclusiones

La cepa de *Pseudomonas fluorescens* almacenada en refrigerador con diésel no presentó diferencia en cuanto a metabolismo con la cepa del primer aislamiento, pero si una ligera variación colonial en tamaño.

No se observaron cambios en la sensibilidad antimicrobiana. La actividad de biodegradación de diésel se mantuvo después de la criopreservación. La aportación principal de este trabajo es que demostró la viabilidad y conservación de *P. fluorescens* con diésel en medio mínimo salino, en preservación a 4°C.

Referencias

Abbasian F., Lockington R., Mallavarapu M., Naidu R.A. (2015). Comprehensive Review of Aliphatic Hydrocarbon Biodegradation by Bacteria. *Rev.Appl Biochem Biotechnol,176* (3), 670-99.

Cabrefiga J., Francés J., Montesinos E., y Bonaterra. (2014). Improvement of a dry formulation of *Pseudomonas fluorescens* EPS62e for fire Bligh disease biocontrol by combination of culture osmoadaptation with a freeze-drying lyoprotectant. *J. Applied Microbiol. 117,* 1122-1131.

Clinical and Laboratory Standars Institute. (2018). Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing. 28th ed. CLSI supplement M100. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute.

Cowan S.T., Steel K.J. (2003). Cowan and Steel's manual for the identification of medical bacteria. 3ª CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, pp.21-48.

García R.J.A. (2015). Aislamiento de Bacterias Aerobias en Lavados Bronquiales de Pacientes del Hospital General de México.Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Iztacala.

Luo Q., He Y., Deng-Yong H., Jian-Guo Z., Xian-Rong S. (2015). GPo1 alkB gene expression forimprovement of the degradation of diesel oil by a bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology, 46* (3), 649-657.

Mac Fadding J.F. (1993). Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica. Panamericana, México, p27-37.

Mayz J., Manzi L. (2017). Bacterias hidrocarburoclásticas del género Pseudomonas en la rizosfera de Samanea saman (Jacq.) *Merr. Rev. Colomb. Biotecnol. XIX (1),* 29–37.

Mazurier S., Merieau A., Bergeau D., Decoin V., Sperandio D., Crépin A., Barbey C., Jeannot K., Vicré-Gibouin M., Plésiat P., Lemanceau P. and Latourb X. (2015). Type III Secretion System and Virulence Markers Highlight Similarities and Differences between Human- and Plant-Associated Pseudomonads Related to Pseudomonas fluorescens and P. putida. Rev. *Applied and Environmental Microbiology, 81* (7), 2579-259.

Monsalvo-Reyes A.C., Sánchez J.R., Molina-González M.G. (2019). Caracterización parcial fenotípica y del 16S rDNA de bacterias promotoras para del desarrollo vegetal. *Revista tendencias de investigación y docencia en química, 4;*674-680.

Montánchez I., Kaberdina A.C., Sevillano E., Gallego L., Rodríguez-Couto S., Kaberdin V.R. (2017). Isolation of Pseudomonas fluorescens species highly resistant topentachlorobenzene. *Rev.Folia Microbiol, 62*, 325.

Mputu K.J.N., Destain J., Noke P., Thonart P. (2012). Accelerated storage testing of freeze-dried Pseudomonas fluorescens BTP1, BB2 y P19 strains. *African J. Biotechnol., 11*(95), 16187-16191.

Novik G., Sidarenka A., Rakhuba D., Kolomiets E. (2008-2009). Cryopreservation of bifidobacteria and bacteriophages in Belarusian collection of non-pathogenic microorganisms. *Journal of Culture Collections, 6*, 76-84.

Pérez A. S., Coto A. O., Echemendía P.M. y Ávila Q. G. (2015). *Pseudomonas fluorescens* Migula, ¿control biológico o patógeno? *Rev. Protección Veg., 30*(3), 225-234.

Pérez-Reytor D.C., Espinosa S.A.E. (2010). Evaluación de la tolerancia a la crioconservación de dos cepas de *Escherichia coli K12* de uso frecuente en biotecnología. VacciMonitor, 19(2),11-17.

Sánchez L. L. C. y Corrales R. L. (2005) Congelación bacteriana: Factores que intervienen en el proceso. *NOVA-PUBLICACIÓN CIENTÍFICA, 3*(3), 109-113

Scales S.B., Dickson P.R., LiPuma J.J. and Huffnagle B. G. (2014). Microbiology, Genomics, and Clinical Significance of the Pseudomonas fluorescens Species Complex, an Unappreciated Colonizer of Humans. *Clinical Microbiology Reviews, 27*(4), 927–948.

Talaiekhozani A., Jafarzadeh N., Fulazzaky M.A., Talaie M.R., Beheshti. (2015). Kinetics of substrate utilization and bacterial growth of crude oil degraded by *Pseudomonas aeruginosa*. J Env H S and Eng., 13(64), 2-8.

Trivedi MK., Patil S, Shettigar H, Gangwar M, Jana S (2015) Antimicrobial Sensitivity Pattern of *Pseudomonas fluorescens* after Biofield Treatment*. J Infect Dis Ther. 3,* (222).

Wilson N.G., Bradley G. (2008). Enhanced degradation of petrol (Slovene diesel) in an aqueous system by immobilized *Pseudomonas fluorescens*. Rev. *Journal of Applied Microbiology, 80 (1),* 99 – 104.

Zanaroli G., Toro S., Todaro D., Varese G.C., Bertolotto A., Fava F. (2010). Characterization of two diesel fuel degrading microbial consortia enriched from a non acclimated, complex source of microorganisms. *Rev. Microb Cell Fact.* 16, 9:10.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Construcción y verificación de un termómetro digital utilizando una curva de calibración con un multímetro

Cabrera Jaime José Alberto*, Hernández Rodríguez Juan Martín, Ramírez Arenas Stephany, Valverde Labastida Mayté Saraí

Facultad de Química, UNAM. Departamento de Física y Química Teórica. Cto. Exterior S/N, C.U., Ciudad de México, C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: albertocabja@gmail.com

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Termómetro,
diodo Zener 1N4148,
curva de calibración

Key words:
Thermometer,
Zener diode 1N4148,
calibration curve

RESUMEN

Se construyó un dispositivo capaz de medir la temperatura, a partir de un diodo Zener 1N4148, con una curva de calibración de la diferencia de potencial en función de la temperatura usando un multímetro calibrado, un termómetro de resistencia en platino y una resistencia también calibrada. Se realizaron variaciones en la resistencia y el potencial de trabajo, para obtener los valores óptimos en función de la sensibilidad del dispositivo. Estos valores fueron 10 Ω y 0.95 V respectivamente. Utilizando estos valores, se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9976 para un intervalo de temperaturas de (-17 a 75)°C. Finalmente se estudió también la repetibilidad y reproducibilidad del dispositivo propuesto, el dispositivo mostró una buena reproducibilidad con un CV <0.5%.

ABSTRACT

In this work, a new digital thermometer was constructed using a Zener diode (1N4148), a multimeter, a platinum resistance thermometer and a resistance. Calibration curves of the potential difference as function of temperature were constructed, the resistance value and work potential were changed to find the optimum work values: 10 Ω and 0.95 V, the system's reproducibility was studied. The Zener diodes (1N4148) showed promising characteristics to be used measuring temperature due to their linear response interval (-17 to 75°C) sensitivity, good reproducibility (C.V <0.5 %) and low cost and uncertainly. However, it's necessary to evaluate Zener diodes behavior at higher temperatures.

Introducción

Los termómetros de mercurio (Hg) son utilizados en ciencia e industria debido a sus intervalos de uso, fácil accesibilidad y bajo costo. Sin embargo, los países de la convención de Minamata han sugerido erradicar su uso para 2020 (Kessler *et al*., 2013) porque todas las formas de mercurio son tóxicas (Clifton, 2007; Bakir *et al*., 1973). Actualmente se busca sustituir estos termómetros tanto por su toxicidad como baja precisión respecto a sus contrapartes digitales. Existen al menos tres alternativas digitales comúnmente usadas para reemplazar a los termómetros de Hg: termómetros de resistencia en platino, termorresistores y termopares.

Los termómetros de resistencia deben su funcionamiento a la dependencia que tiene la resistencia de los materiales conductores a la temperatura. En teoría cualquier conductor puede ser usado en este tipo de termómetros, pero el platino es el elemento de mayor elección por su baja reactividad y coeficiente de temperatura de resistividad (Childs *et al*., 2000). Una opción más barata que un termómetro de resistencia en platino es un termorresistor, éste consiste en un semiconductor cuya resistencia varía en función de la temperatura (Childs et al., 2000). Por otra parte, los termopares funcionan por el efecto Seebeck, que se manifiesta con la aparición de una diferencia de potencial en la unión de dos conductores diferentes debido a una diferencia de temperaturas (Singh, 2009).

Otra alternativa, reportada con menos frecuencia para medir temperaturas, son los diodos semiconductores (Szmyrka-Grzebyk y Lipiński, 1993; Szmyrka-Grzebyk y Lipiński, 1995) como el BZAP 83 (-269 a 173°C), DT 470, DT 500, 1N 4003 y BYP 401 (-223 a 27°C). La temperatura tiene un efecto marcado en sus características (Boylestad y Nashelsky, 2009): un incremento de 20 hasta 100°C puede producir una caída de potencial de 0.2 V. Las virtudes de los diodos con potencial uso como termómetros son su bajo precio, relación lineal simple de voltaje-temperatura, alta sensibilidad (del orden de 2.5 mV/°C), precisión de hasta 50 m°C y la simplicidad que implica su operación (Krause y Dodrill, 1986).

Detectar y medir la temperatura es una necesidad crucial para incontables investigaciones científicas y desarrollos tecnológicos. Conforme la tecnología progresa, incrementa la demanda por mediciones de temperatura más precisas. Por consecuencia, el presente proyecto está orientado a la construcción y verificación de un dispositivo capaz de medir la temperatura basado en un diodo Zener 1N4148, haciendo uso de una curva de calibración realizada con un multímetro, a partir de la comparación directa con un termómetro de resistencia en platino calibrado.

Metodología

Armado del termómetro

Para el diseño del termómetro se armó un circuito eléctrico con una fuente de poder, un resistor y un diodo 1N4148 conectados en serie y un multímetro en paralelo. El diodo se colocó en un cilindro plástico para darle mayor soporte y fue sellado con una resina epóxica resistente a las temperaturas de trabajo. El circuito utilizado está representado en la figura 1.

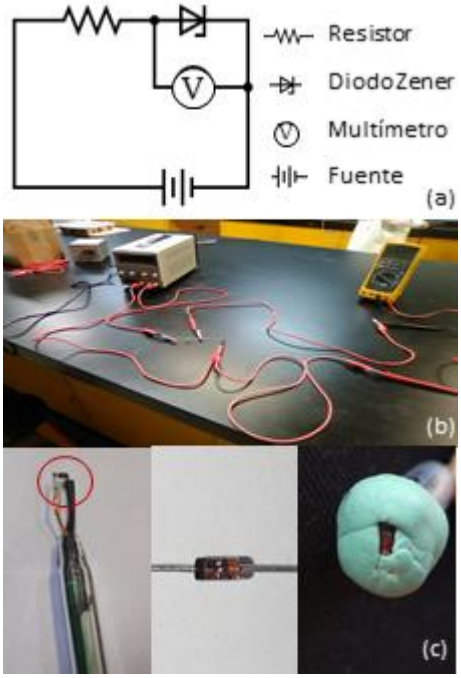


Figura 1. Esquema del circuito eléctrico (a), arreglo experimental (b) y diodo 1N4148 con acercamiento a la zona indicada con un círculo (c).

Los valores óptimos de resistencia y potencial de trabajo para el diodo fueron determinados como se describe a continuación.

Elección de la resistencia

El diodo del circuito electrónico fue sumergido en un baño de temperatura controlada y se fijó un potencial de trabajo de 0.78 V. El resistor del sistema se varió desde 0.22 a 13 Ω, siendo el resistor de 10 Ω el que presentó una mayor sensibilidad.

Elección del potencial de trabajo

El diodo del circuito electrónico fue nuevamente sumergido en el baño de temperatura controlada y, fijando el valor de la resistencia a 10 Ω, se varió el potencial de trabajo a 0.60, 0.78 y 0.95 V, este último valor resultó el óptimo.

Calibración del termómetro

La calibración del diodo para medir la temperatura se realizó a través por una curva de calibración por comparación directa respecto a un termómetro de resistencia en platino AMETEK STS 050 A 250 con incertidumbre ±0.02°C, un multímetro Fluke con incertidumbre de ±0.0023 V y una resistencia patrón de 9.99999 Ω con incertidumbre ±0.000416 Ω, todas las incertidumbres están expresadas con k=2 y los instrumentos son trazables al BIPM.

Para generar la curva de calibración, el diodo y el termómetro patrón fueron colocados en los baños a -17, 0, 25, 40, 60 y 75°C, se registró la temperatura indicada por el termómetro y el potencial indicado en el multímetro.

Repetibilidad y Reproducibilidad del sistema

El procedimiento descrito en el párrafo anterior se realizó por triplicado con un mismo diodo para estudiar su repetibilidad.

Para la reproducibilidad, se construyeron 5 dispositivos con diferentes diodos, Figura 2, y se evaluó la respuesta de los diodos a diferentes temperaturas contenidas en el intervalo de calibración.

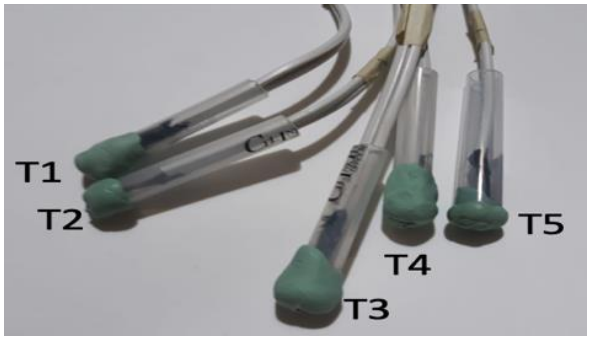


Figura 2. Dispositivos construidos con diferentes diodos.

Resultados y discusión

Elección de la resistencia

Los resultados, producto de la regresión lineal de los datos, de la sensibilidad en la elección de la resistencia se encuentran en la figura 3. Para variar el valor de la resistencia se utilizaron resistores comerciales. Se puede observar que hay una mayor sensibilidad por el valor de la pendiente al aumentar el valor de la resistencia del circuito.

El valor máximo del absoluto de la pendiente es obtenido con el resistor de 10 Ω, con un valor de 0.0008 V°C^{-1}, por ello se seleccionó para las pruebas posteriores.

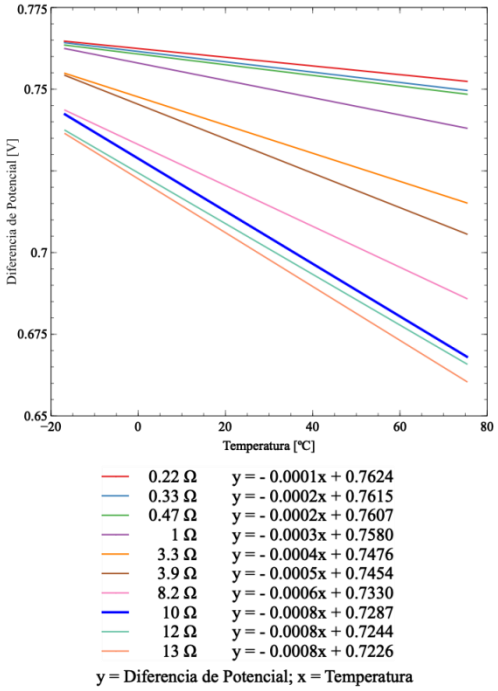


Figura 3. Resultados de la regresión lineal de los datos al elegir el valor de la resistencia. Los datos con el resistor de 10 Ω (azul acentuado) producen una pendiente de -0.0008 V°C^{-1} y una intercepción con el eje de las ordenadas de 0.7288 V.

Elección del potencial de trabajo

En la figura 4, se muestran la influencia de variar el potencial de trabajo con una resistencia patrón calibrada de 9.99999 Ω con un valor límite de 1 V. Se puede observar que hay un aumento del valor absoluto de la pendiente al aumentar el potencial de trabajo. El valor máximo del absoluto de la pendiente es obtenido con el potencial de 0.95 V, con un valor de 0.0010 V°C^{-1}, lo que sugiere que un potencial de trabajo de 0.95 V proveerá una mayor sensibilidad al dispositivo.

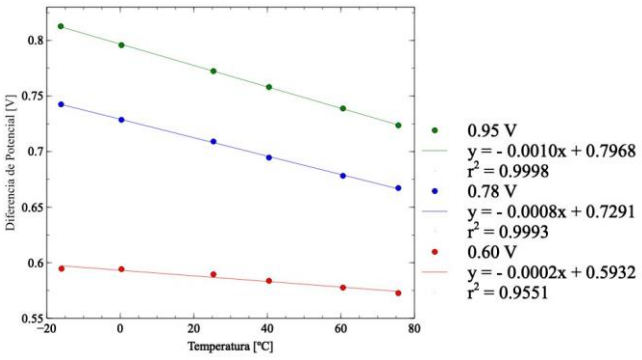


Figura 4. Resultados de la regresión lineal de los datos al elegir el valor del potencial de trabajo. Los datos con el potencial de 0.95 V (verde acentuado) producen una pendiente de -0.0010 V°C^{-1} y una intercepción con el eje de las ordenadas de 0.7968 V.

Calibración de Termómetro

Se realizó la curva de calibración para el dispositivo (T1) constituido por un diodo, una resistencia patrón de 9.99999 Ω y un potencial de trabajo de 0.95 V. Se hicieron mediciones independientes y por triplicado a -17, 0, 25, 40, 60 y 75°C. El promedio de las mediciones a las distintas temperaturas se muestra en la figura 5(a), en 5(b) se incluye el gráfico de residuales para demostrar un comportamiento aleatorio al realizar la regresión por el método de mínimos cuadrados. En la Tabla 1, se muestran los datos más importantes de la regresión realizada con los respectivos valores de incertidumbre (k=2) que deberán ser asociados al realizar mediciones posteriormente con el dispositivo T1 a partir de la ecuación, se muestra además la ecuación que permitirá calcular posteriormente la temperatura con los dispositivos.

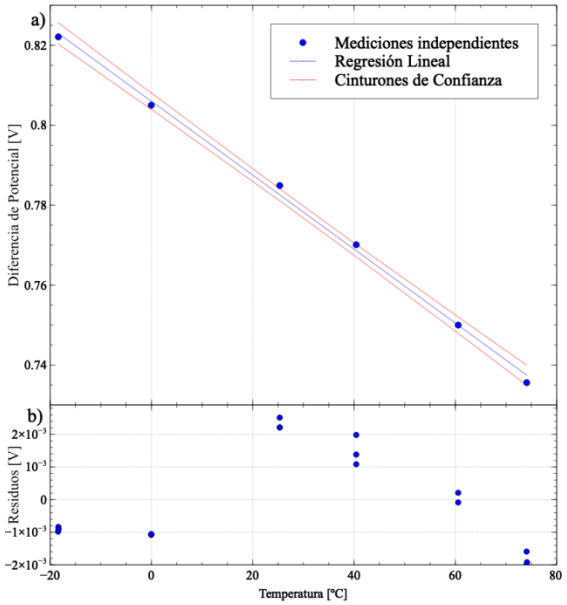


Figura 5. Resultados de la curva de calibración para el dispositivo T1 (a) y gráfico de residuales de la regresión por el método de mínimos cuadrados (b).

Tabla 1. Resultados de la regresión lineal para el dispositivo T1, los resultados se expresan con un 95% de confianza.

Pendiente	$(-9.3X10^{-4}\pm1.1X10^{-5})V°C^{-1}$
Ordenada al origen	$(8.1X10^{-1}\pm5.1X10^{-4})V$
Coef. de corr. R^2	0.9976
$T = f(V)$	$-1.07\ X10^{3}\ V + 8.66X10^{2}$
Incertidumbre en T	$\pm1.6\ X10^{-3}$ °C

Repetibilidad y reproducibilidad

Un parámetro importante evaluado es la repetibilidad de los diodos 1N4148 al medir la temperatura. Se realizaron 6 mediciones de temperaturas dentro del intervalo lineal de los dispositivos para los dispositivos T1, T2, T3, T4, T5, a las condiciones previamente especificadas. En la Tabla 2, se indican los % coeficientes de variación (CV) a las distintas temperaturas, la figura 6 muestra el comportamiento de las lecturas de la diferencia de potencial generadas en el diodo por efecto de la temperatura para los distintos dispositivos.

Tabla 2. Porcentaje de coeficiente de variación para las distintas temperaturas medidas con los distintos dispositivos.

Temperatura (°C)	-6.629	0.258	25.333	40.431	60.570	74.130
Promedio (V)	0.823	0.807	0.783	0.769	0.749	0.734
Desv. Est.	0.0026	0.0022	0.0019	0.0023	0.0013	0.0018
% CV	0.32	0.27	0.24	0.30	0.17	0.25

El porcentaje del coeficiente de variación más grande se obtiene a la temperatura promedio de -6.629°C, con 0.3159%, y el más pequeño a la temperatura promedio 40.431°C, con 0.1684%, estos parámetros evidencian la reproducibilidad de los dispositivos. Los valores para el coeficiente de correlación para cada uno de los dispositivos son mayores a 0.9944.

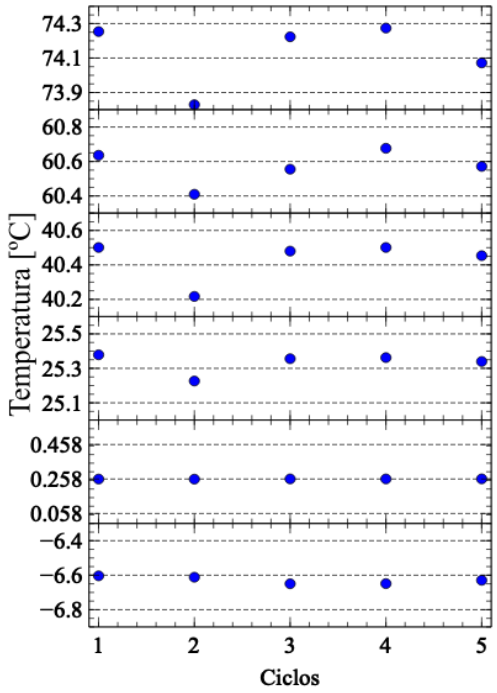


Figura 6. Variación de la temperatura de las distintas mediciones. En azul se encuentran marcados los valores de obtenidos de cada dispositivo, el promedio de las mediciones de temperatura se encuentra marcado con las líneas punteadas centrales y valores del promedio ± 0.2 °C en las líneas punteadas inferior y superior como referencia.

Conclusiones

Se construyó y verificó un dispositivo capaz de medir la temperatura basado en un diodo Zener 1N4148, haciendo uso de una curva de calibración realizada con un multímetro, a partir de la comparación directa con un termómetro de resistencia en platino calibrado. Se logró obtener un coeficiente de correlación de 0.9976 y para un intervalo de temperaturas de -17 °C a 75 °C. La incertidumbre de la temperatura medida con el dispositivo denominado T1 es de ± 1.5 * 10^{-3} °C, con coeficientes de variación menores al 0.5% para las diferentes temperaturas evaluadas, lo que es evidencia de la confiabilidad, reproducibilidad y repetibilidad del dispositivo propuesto por lo que se sugiere podría utilizarse en mediciones de temperatura de forma confiable y a un bajo costo.

Agradecimientos

Al Departamento de Física y Química Teórica y al comité de la Muestra Experimental de Física Jocelyn Bell Burnell por las facilidades otorgadas y por el apoyo para llevar el proyecto más allá de la Facultad de Química. A los Laboratoristas Martín Urquiza y Azucena Gracia por el apoyo proporcionado durante el desarrollo del proyecto.

Referencias

Bakir F., Damluji S. F., Amin-Zaki, L., Murtadha M., Kahlidi A., Al-Rawi N. Y., Tikriti S., Dhair H. I., Boylestad R L., Nashelsky L. (2009). Electrónica: Teoría de Circuitos y Dispositivos Electrónicos. 10ª Ed. Pearson Educación, p.18-19.

Clarkson T.W., Smith J.Jc. Doherty R.A. (1973). Methylmercury Poisoning in Iraq. *Science*, 181, 230-241.

Clifton J.C. (2007). Mercury Exposure and Public Health.*Pediatric Clinics of North America*, 54, 237.e1-237.e45.

Childs P.R.N., Greenwood J.R., Long C.A. (2000). Review of Temperature Measurement.*Review of Scientific Instruments*, 71, 2959-2978.

Kessler R. (2013). The Minamata Convention on Mercury: A First Step toward Protecting Future Generations. *Environmental Health Perspectives*, 121, A304-A309.

Krause J. K., Dodrill B. C. (1986). Measurement System Induced Errors in Diode Thermometry. *Review of Scientific Instruments*, 57, 661-665.

Singh O. (2009). Applied Thermodynamics.3ª Ed. New International (P) Limited Publishers, p.46.

Szmyrka-Grzebyk A., Lipiński L. (1993). Low Temperature Current - Voltage Characteristics of Silicon Diodes Used as Thermometers. *Cryogenics*, 33, 222-225.

Szmyrka-Grzebyk A., Lipiński L. (1995). Linear diode thermometer in the 4-300 K temperature range. *Cryogenics*, 35: 281-284.

Modificación de la curva de compresibilidad de un suelo arcilloso blando por medio de nano-sílice

Ramírez Calderón Omar Gabriel, Almanza Hernández Fernando, Jiménez Argüelles Víctor

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

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

Recibido:
03/agosto/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Consolidación, arcilla, nano-sílice

Keywords:
Consolidation, clay, nano-silica

RESUMEN

En este trabajo se muestra la modificación de una curva de compresibilidad, la cual es de suma importancia para el cálculo de asentamientos de estructuras desplantadas en suelos blandos, realizada en un suelo arcilloso del Valle de México, mediante la adición de nano-sílice en diferentes porcentajes. El método llevado a cabo fue mediante el ensayo de consolidación unidimensional en una muestra natural y en otras dos mejoradas con nanosustancia, así como el empleo del microscopio electrónico de barrido (MEB) con el objeto de poder observar el reacomodo interno de las partículas de arcilla y el efecto que provoca la nanosustancia en los espacios vacíos del suelo, lo cual mostró un suelo menos permeable y por lo tanto menos compresible.

ABSTRACT

This work shows the modification of a compressibility curve, which is of utmost importance for the calculation of settlements of displaced structures in soft soils, carried out in a clay soil of the Valley of Mexico, by adding nano-silica in different percentages The method carried out was through the one-dimensional consolidation test in a natural sample and in two others improved with nanosustance, as well as the use of scanning electron microscope (SEM) in order to observe the internal rearrangement of clay particles and the effect caused by nanosustance in the empty spaces of the soil, which showed a less permeable and therefore less compressible soil.

Introducción

El suelo experimenta una deformación bajo la acción de un esfuerzo. Cuando un estrato de suelo saturado y compresible se somete a un cambio en el estado de esfuerzos, la presión de poro aumenta en forma instantánea. En suelos permeables, la disipación de la presión de poro puede ser inmediata; en cambio, en suelos poco permeables la disipación puede tomar un tiempo considerable (figura 1).

Figura 1. Antigua Basílica de Guadalupe sujeta al fenómeno de deformación en suelos blandos.

La consolidación es un proceso de cambio de esfuerzos efectivos producido por la disipación de la presión de poro, lo que induce una reducción de su volumen, en función del tiempo, debido a la expulsión de agua de los poros del suelo. La consolidación la ocasiona un aumento de esfuerzos en la masa de suelo. La velocidad de deformación la controla la permeabilidad (figura 2).

Figura 2. Proceso de consolidación en el Palacio de Bellas Artes. (GOB.MX).

La compresibilidad es la propiedad de un suelo de reducir su volumen cuando se le somete a un incremento de esfuerzos. Se expresa como la relación entre el cambio de volumen o el cambio en la relación de vacíos y la magnitud del incremento de esfuerzo aplicado (Díaz, 2014).

Este tipo de relación entre el cambio de volumen, que comúnmente se expresa como la relación de vacíos (e) y el incremento del esfuerzo aplicado, da origen a las curvas de compresibilidad (figura 3).

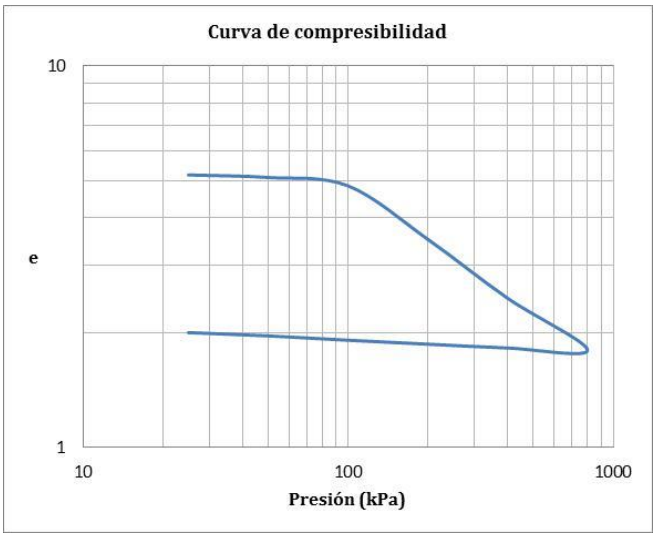


Figura 3. Curva de compresibilidad de un suelo típico de la Ciudad de México.

El objetivo de este trabajo es estudiar la modificación que puede generarse en una curva de compresibilidad, en un suelo arcilloso saturado compresible de baja permeabilidad, como resultado de hacer una serie de mezclas con nano-sílice en diferentes porcentajes con respecto al peso seco del suelo, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas e hidráulicas y obtener un mejor comportamiento ante la solicitación de cargas.

Debido a que el suelo de la Ciudad de México (CDMX) está compuesto principalmente por arcilla del tipo de montmorillonita, la cual se forma de la intemperización de las cenizas volcánicas (figura 4), es de suma importancia el estudio de éste mineral presente en éste tipo de arcillas, con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB) se tomaron las imágenes respectivas de la muestra en estado natural, así como de las muestra con porcentajes de nano-sílice para poder observar el cambio en su estructura de éste mineral a nivel microscópico.

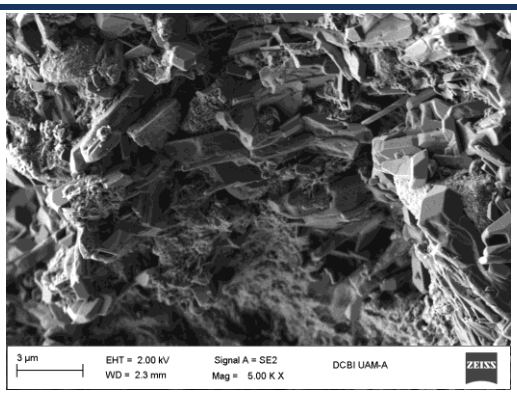


Figura 4. Minerales presentes en un suelo arcilloso de la CDMX. (Almanza, 2018).

Anterior a este trabajo, se han realizado varios estudios sobre el mejoramiento de suelos arcillosos blandos utilizando diferentes materiales, tales como materiales reciclados, fibras naturales, y materiales químicos. Pham y Nguyen (2013) llevaron a cabo una serie de pruebas en suelos arcillosos mediante la adición de nano-sílice, y se encontró que la adición de esta sustancia conduce a una reducción en el índice de expansión de la arcilla. En un estudio realizado por Mohammadi y Niazian (2014), 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.

Comprender el comportamiento de los suelos arcillosos de alta compresibilidad de la CDMX mediante las curvas de compresibilidad respectivas, es posible mediante un programa experimental, el cual permita estimar un predecible reacomodo de las partículas de ese suelo mediante el empleo de nano-sílice como agente de mejora en las propiedades ingenieriles del mismo (Ramírez, 2017).

Metodología

Obtención de la muestra

El suelo blando compresible utilizado, se extrajo de un tubo Shelby (figura 5)

Figura 5. Tubo Shelby de donde se extrajo la muestra a ensayar.

El cual provenía del Nuevo Aeropuerto Internacional de la Ciudad de México (NAICM) en la zona de Texcoco, y se tomó a una profundidad de 10m aproximadamente.

El nivel de aguas freáticas (NAF) de esta muestra de suelo se localizaba a 1.5 m de profundidad.

Preparación de la muestra

Una vez que se extrae la muestra del tubo Shelby con el extractor respectivo (figura 6A), se procede a remoldear el material para confinarlo dentro de un anillo metálico (figura 6B) para ensayarlo en el aparato de consolidación.

Este primer ensayo se lleva a cabo en la muestra natural con 0% de sustancia, esto con el fin de que nos sirva como testigo con respecto a las otras dos muestras preparadas con 5% y 9% de nano-sílice con respecto al peso seco de la muestra de suelo.

Figura 6. A. Extracción de la muestra del tubo Shelby, **B.** Labrado de la muestra dentro del anillo para el ensayo de consolidación unidimensional.

Para preparar las dos siguientes muestras con nano-sílice, una con 5% y la otra con 9 %, se procedió a remoldearlas en un recipiente de plástico liso y una batidora con extensión tipo globo, por alrededor de 10 min; esto con el fin de lograr una mezcla adecuada entre la sustancia y la muestra de suelo, además se le iba añadiendo pequeñas porciones de agua conforme la mezcla lo iba pidiendo, teniendo cuidado que su consistencia no llegara a ser muy acuosa.

Las mezclas se llevaron a trabajar en el laboratorio de geotecnia, adscrito al departamento de materiales, de UAM Azcapotzalco, utilizando el equipo de seguridad adecuado, el el cual consistió en guantes de nitrilo, gafas de protección, cubrebocas y overol con resorte en pies y manos (figura 7).

Figura 7. Equipo de seguridad utilizado para elaborar las mezclas con nano-sílice.

Ensayo de consolidación

Una vez que se tiene la muestra de suelo confinada en el anillo de labrado, tanto la natural como las dos probetas con nano sustancia, se colocan en una cápsula de lutita junto con sus dos juegos de piedras porosas, esto con el fin de permitir el drenaje del agua contenido en la muestra de suelo, por ambas caras de la probeta (figura 8),y posteriormente llevarla al marco de carga(figura 9) para realizar el ensayo respectivo de consolidación unidimensional balo la norma ASTM D 2435-96.

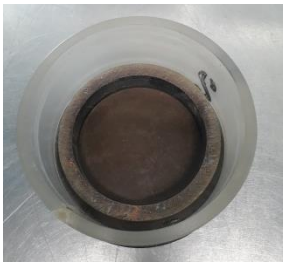


Figura 8. Cápsula de lutita, anillo de confinamiento y piedras porosas para alojar la muestra de suelo.

Figura 9. Marco de carga para el ensayo de consolidación unidimensional.

La prueba de consolidación consiste en aplicarle a la muestra de sueloincrementos de carga durante 24 hrs, (figura 10), la cual se encuentra confinada dentro de un anillo de bronce, esto con el fin de medir única y exclusivamente la deformación sólo en el sentido vertical ya que la horizontal esta restringida debido al anillo donde se aloja la muestra de suelo (Budhu, 2015).

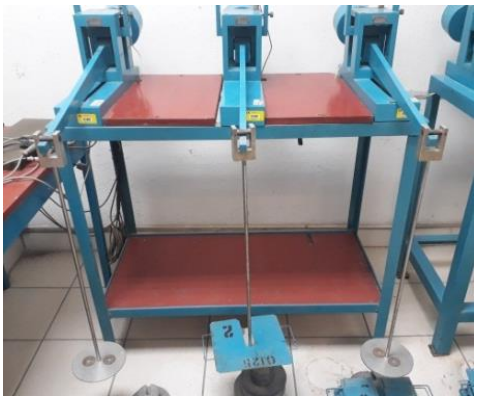


Figura 10. Portapesas donde se colocan los incrementos de carga aplicados a la muestra a ensayar.

Para concluir con el ensayo, se descarga la muestra de suelo de las cargas aplicadas de manera gradual, para posteriormente obtener el peso seco del mismo y así poder obtener tanto las curvas de consolidación (deformación vs tiempo) una por cada incremento de carga, así como la curva de compresibilidad (relación de vacíos vs presión) objeto de éste estudio.

En la siguiente figura se observa la muestra de suelo al final del ensaye de consolidación (figura 11).

Figura 11. Muestra secada en horno al final de la prueba.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)

Después de que se obtiene el peso seco de la muestra al final del ensaye, se aparta una pequeña porción de suelo para prepararla y poder realizar el análisis de microscopía electrónica de barrido por medio del dispositivo en cuestión (figura 12), perteneciente al Departamento de Materiales de la UAM-Azcapotzalco.

Figura 12. Microscopio electrónico de Barrido (MEB). UAM-Azcapotzalco.

Resultados y discusión

Clasificación del suelo

De acuerdo al sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS), la muestra de suelo ensayada se clasifica como una arcilla de alta plasticidad CH (figura 13), con las siguientes propiedades índice: límite líquido (Ll) = 230 %, límite plástico (Lp) = 73 %, índice de plasticidad = 157 %, contenido de agua natural w = 210 %, y peso específico de la muestra γ_m = 13.24 kN/m^3.

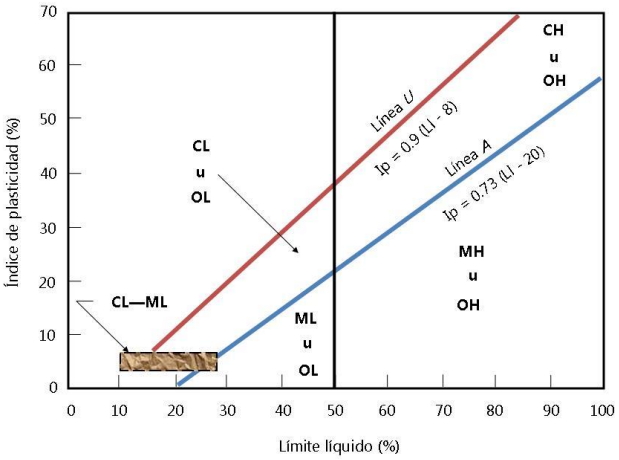


Figura 13. Carta de plasticidad. (Bowles, 1996)

Tabla 1. Propiedades índice del suelo en estudio.

Suelo	Ll (%)	Lp (%)	Ip (%)	w (%)	γ_m (kN/m^3)
I	230	73	157	210	13.24

Curvas de compresibilidad

De los resultados del ensayo de consolidación se obtuvieron las tres gráficas siguientes de compresibilidad (relación de vacíos vs presión), una para la muestra naturaly las otras dos para el 5% y 9% respectivamente de nano-sílice, las siguientes gráficas se muestran en escala natural (figura 14).

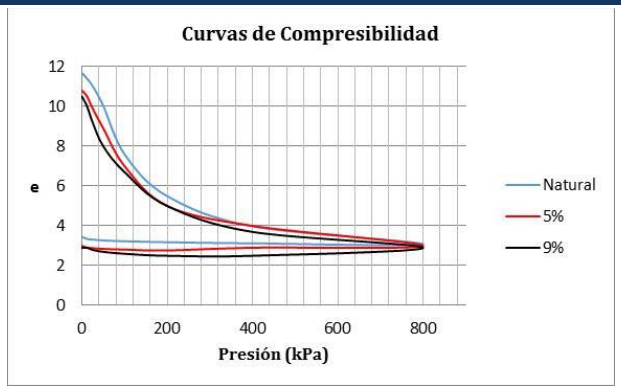


Figura 14. Comparativa de las curvas de compresibilidad en escala natural.

De las gráficas anteriores se puede observar una leve disminución en la relación de vacíos de la muestra con 5% de nano-sílice con respecto a la natural y al añadirle el 9% de sustancia no hay una disminución considerable.

Las gráficas en escala semilogarítmica se presentan a continuación (figura 15).

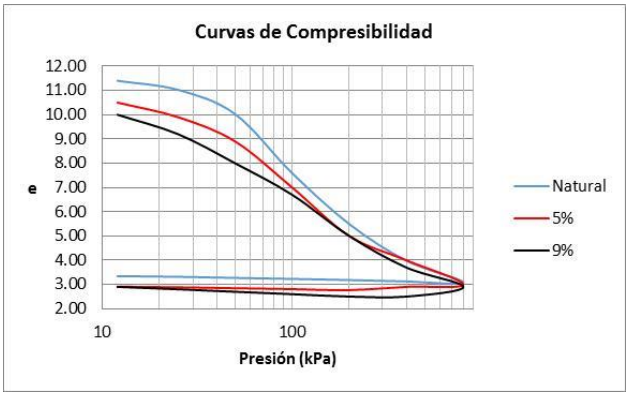


Figura 15. Comparativa de las curvas de compresibilidad en escala semilogarítmica.

El objetivo de presentar las gráficas en escala semilogarítmica es el de poder apreciar el tramo vírgen de las curvas, el cual se presenta cuando se tiene un comportamiento aproximadamente lineal, así como de poder determinar la carga de preconsolidación y en el caso de las curvas presentadas se muestra como disminuye conforme se añade el nano-sílice.

Fotografías con el MEB

En las siguientes fotografías tomadas con el MEB (figuras 16, 17 y 18), se presenta la estructura interna del suelo arcilloso de alta compresibilidad, donde se aprecia la presencia de diatomeas, las cuales son restos de algas fosilisadas presentes en la zona del Lago de Texcoco, las cuales influyen de manera directa en el comportamiento mecánico e hidráulico de este tipo de suelos.

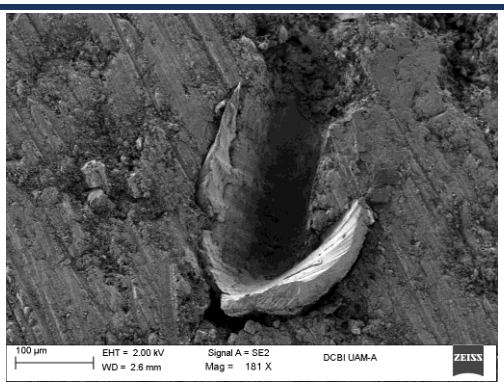


Figura 16. Arcilla natural sin nano-sílice.

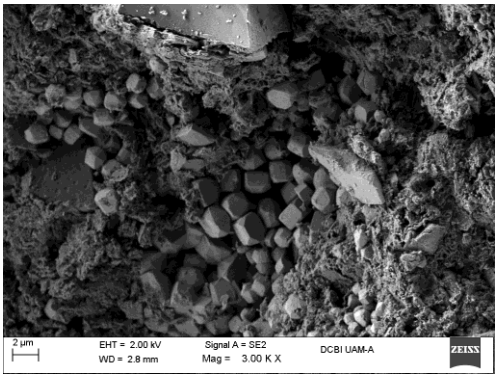


Figura 17. Arcilla con 5 % de nano-sílice.

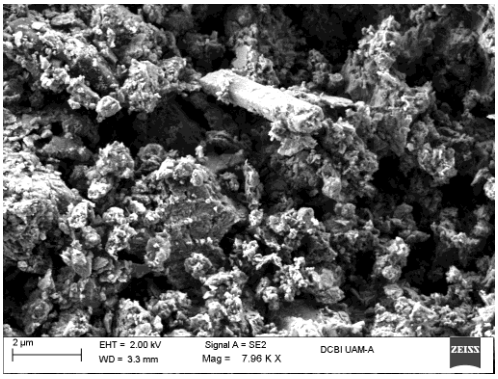


Figura 18. Arcilla con 9 % de nano-sílice.

Conclusiones

Se obtuvieron un conjunto de curvas de compresibilidad mediante ensayes de consolidación unidimensional, las cuales se realizaron en la muestra natural como testigo y en dos más, una con 5% de nano-sílice y otra con 9%, de donde se pueden resaltar los siguientes puntos:

-De las curvas en escala natural se puede obtener un parámetro llamado coeficiente de compresibilidad, el cual es la pendiente de la curva entre un par de presiones determinadas, en las curvas se puede apreciar que a medida que se aumenta la cantidad de nanosustancia, este parámetro disminuye de manera gradual.

-De las curvas en escala semi-logarítmicase determina tanto el índice de compresibilidad como la carga de preconsolidación, estos parámetros empiezan a disminuir con el 5% pero con el 9% no hay un cambio significativo.

-En las fotografías tomadas con el MEB se aprecia la formación de un gel viscoso o empaquetamiento de ciertas estructuras de la arcilla, las cuales podrían ser la causa de la pequeña disminución en la relación de vacíos y por lo tanto una disminución en cuanto a su permeabilidad.

Sería recomendable seguir con este tipo de trabajos para entender más el comportamiento ingenieril de las arcillas del Valle de México y probar con otras nanosustancias, por ejemplo, nano-alúmina, y ensayar otro tipo de suelos con diferentes contenidos de humedad y propiedades índices, además de ampliar en la medida de lo posible los porcentajes de la nanosustancia.

Agradecimientos

Este estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Geotecnia perteneciente al Departamento de Materiales adscrito a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Uam Azcapotzalco. Un agradecimiento especial al Ingeniero Fernando Almanza Hernández por la obtención de las fotografías en el MEB, también agradecer a la empresa BASF de México por habernos proporcionado la nano-sustancia.

Referencias

Almanza F. (2018). Caracterización física, química y microscópica de un suelo conformado por diatomeas fósiles en la Ciudad de México.*Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2018.*, 4:27–35.

ASTM D-2435 (1996). Test Method for One-Dimensional Consolidation Properties of Soils.

Bowles J.E. (1996). Foundation Analysis and Design. 5th Ed. McGraw Hill, p.33

Budhu M. (2015). Soil Mechanics Fundamentals.1st. Ed. Wiley Blackwell, p.200-205.

Díaz R.A. (2014). Mecánica de Suelos. Naturaleza y propiedades. 1ª Ed. Trillas, p.167–170.

Mohammadi M., Niazian M. (2014). Investigation of nano-clay effect on geotechnical properties of Rasht clay. *Journal of Advanced Science and Technology*, 37-46.

Pham H., Nguyen Q. (2013). Effect of silica nanoparticles on clay swelling and aqueous stability of nanoparticle dispersions. *Journal of NanoparticleResearch,* 16(1):2137.

Ramírez O. (2017). Modificación de la resistencia de una arcilla plástica con nano-sílice. Tesis de Maestría, UNAM, México.

EDUCACIÓN QUÍMICA

Ambientes de aprendizaje

Rapidez de propagación de una onda sonora en un gas

Anaya Jiménez Andrea Denny, Castro Chavelas Niurka Chaveli, Contreras Martínez Gustavo*, Alfaro Fuentes Ricardo, Hernández Marín Elizabeth.

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

*Autor para correspondencia: gus-contreras7090@hotmail.com

Recibido:
20/septiembre/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Onda estacionaria, onda sonora, propagación sonido, gas

Keywords:
Standing wave, sound wave, sound propagation, gas

RESUMEN

El Tubo de Rubens es un aparato que permite visualizar una onda estacionaria. El objetivo de esta investigación fue determinar la rapidez de propagación de una onda sonora en dos gases diferentes: propano y gas LP, en un Tubo de Rubens. Se variaron las frecuencias de una onda sonora para encontrar los distintos armónicos y determinar su longitud de onda. Se graficaron las frecuencias contra los inversos de la longitud de onda y así se determinó la rapidez de propagación de la onda en cada gas. Se obtuvo que la velocidad en el propano fue de (259 ± 5) m/s y en el gas LP (260 ± 6) m/s. Este experimento fue efectivo para demostrar la aparición de los nodos y antinodos en una onda estacionaria. Para futuras investigaciones, se propone el estudio del efecto de algunas variables como la presión en el tubo.

ABSTRACT

The Rubens' Tube is a device that allows the visualization of a standing wave. The objective of this investigation was to determine the propagation speed of a sound wave for two different gases: propane and LP gas in a Rubens' tube. The frequency of the sound wave was varied in order to find the different harmonics determine its wavelength. The frequencies were plotted against the inverse of the wavelength, thus obtaining the propagation speed for each gas. It was obtained that the propagation speed of sound for propane was (259± 5) m/s, and for LP gas (260± 6) m/s. This experiment was effective to demonstrate the appearance of nodes and antinodes in a standing wave. For future work, it is proposed the study of the effect of variables such as the pressure inside the tube.

Introducción

La combinación (superposición) de una onda incidente y su reflejo puede llegar a formar una onda estacionaria. Dichas ondas se distinguen de las ondas viajeras porque en las primeras el patrón de la onda permanece en la misma posición (Young y Freedman, 2009). Una onda estacionaria contiene nodos y antinodos y sólo ocurre en ciertas frecuencias de la onda que dependen de la naturaleza del sistema donde la onda se propaga. Es posible obtener una serie de ondas estacionarias, cada una con frecuencia diferente; la frecuencia más pequeña es la frecuencia fundamental y las otras frecuencias de onda estacionaria son múltiplos de la fundamental y se llaman armónicos.

El Tubo de Rubens es un experimento creado en 1905 por Heinrich Rubens y Otto Krigar-Menzel, en la búsqueda de una herramienta para visualizar una onda estacionaria. El sistema consistió en un tubo de latón de 4 m de largo y 8 cm de diámetro, que fue perforado a lo largo de la parte superior con orificios de 2mm de diámetro. El tubo era cerrado con un extremo conectado a un tanque de "coal gas" (mezcla de hidrógeno, metano, monóxido de carbono y etileno) y el otro extremo, conectado a un diapasón en una caja. El tubo fue llenado con el gas, el cual salía por los orificios de la superficie. Este gas liberado se encendió y permitió observar la llama modificada según la resonancia del diapasón. (Rubens y Krigar -Menzel.,1905).

Empleando el mismo sistema los científicos alemanes Ficken y Stephenson evaluaron los cambios de la amplitud de la flama demostrando la variación de esta amplitud a distintas frecuencias; los cambios encontrados se les conoce con el nombre de nodos y antinodos (Ficken y Stephenson., 1979). Por otra parte, se conoce que el extremo del tubo cerrado es un antinodo de presión que, en la analogía de una onda transversal en una cuerda, es un nodo de desplazamiento, porque en ese punto las partículas no pueden moverse. Así mismo, cuando existe un antinodo de desplazamiento se crea un nodo de presión. (Prandi y Wurm., 2012).

Para conocer la longitud de una onda, λ, se utiliza la distancia, d, que hay entre dos nodos o antinodos de la onda y se multiplica por dos:

$$\lambda = 2d \qquad (1).$$

La rapidez de propagación de la onda , v , se puede obtener como el producto de la frecuencia, f, y la longitud de onda:

$$v = \lambda f \qquad (2)$$

En los laboratorios de física de la Facultad de Química de la UNAM se construyó un prototipo de Tubo de Rubens con el fin de estudiar la rapidez de propagación de una onda sonora a través de dos gases: propano y gas LP.

En un gas, la rapidez de propagación de una onda sonora depende tanto de la temperatura, T, como de la masa molar, M, del gas a través de la siguiente expresión (Atkins, 2010):

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \qquad (3)$$

donde γ es el coeficiente adiabático del gas y R es la constante universal de los gases ideales. Por lo tanto, a una misma temperatura, es de esperar que a menores masas mayores velocidades. Es por esto que se esperaría que el sonido tenga una rapidez de propagación mayor en el propano con respecto al gas LP.

Metodología

En la figura 1 se presenta el diagrama del experimento realizado. Se creó un Tubo de Rubens con un tubo de acero galvanizado de 1.50 m de largo y con un diámetro de 10.16 cm (4 pulgadas). En un extremo se colocó un reductor de 4 a ¼ de pulgada para conectar con una manguera un flujo del gas a ser empleado. En el extremo opuesto se colocó una membrana elástica (látex) con una bocina conectada a un amplificador (Power Amplifier Accesory Speaker y Power Amplifier, ambos marcan Vernier). A lo largo del tubo se realizaron orificios con una broca de 0.16 mm con 1 cm de separación entre cada separación entre cada orificio.

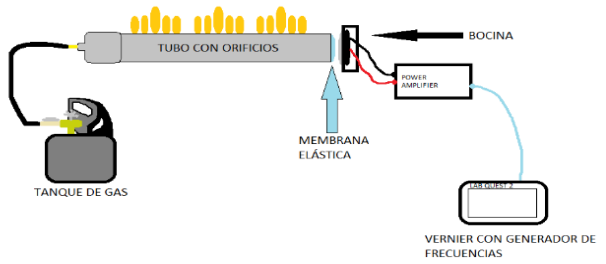


Figura 1. Diagrama del prototipo del Tubo de Rubens utilizado.

Se considera a este sistema como un tubo cerrado-cerrado. Al hacer incidir una onda sonora, esta viaja a lo largo del tubo y se refleja al llegar al extremo opuesto. Con esto se tienen dos ondas viajeras dentro del tubo: la onda incidente y la onda reflejada. Éstas crean una superposición y para ciertas frecuencias se obtiene una onda estacionaria o armónico.

La onda estacionaria se visualiza al encender el gas que sale por los orificios del tubo; al ir variando la frecuencia, se puede apreciar que, a ciertos valores, aparece un patrón donde la flama llega a una altura máxima en ciertos puntos (en este trabajo serán denominados como antinodos) mientras que en otros la flama es mínima sino

es que nula (nodos). En la figura 2 se muestran algunos ejemplos de los armónicos obtenidos a lo largo de la experimentación.

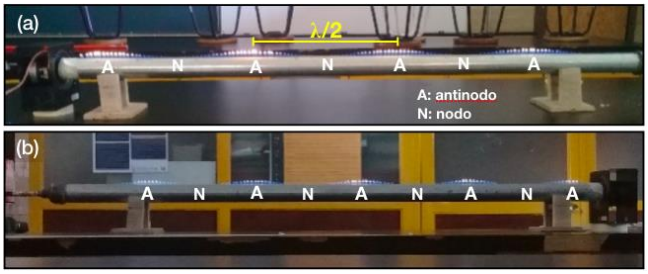


Figura 2. Prototipo de Tubo de Rubens construido en el laboratorio. (a) Identificación del cuarto armónico. (b) Quinto armónico. La distancia entre dos nodos sucesivos es igual a $\lambda/2$. "A" se refiere a los antinodos y "N", a los nodos de las ondas estacionarias generadas a ciertas frecuencias.

Las frecuencias de las ondas sonoras fueron generadas con la aplicación de generador de frecuencias incluido en la interface 'Vernier LabQuest' (modelo LQ2-LE) empleando el amplificador y la bocina ya mencionados.

Una vez localizado un armónico, se empleó un flexómetro (Trupper, 3m, resolución 0.001 m) para medir la distancia entre dos antinodos sucesivos. La longitud de la onda sonora que viaja en el gas se determinó con la ecuación 1.

Adicionalmente, cada vez que se localizaba un armónico, se midió la temperatura en la superficie del tubo en los extremos y en el centro. Se empleó un termómetro infrarrojo digital marca Steren (modelo HER-427).

En cada caso, se localizaron de 7 a 8 armónicos y el procedimiento se repitió tres veces por cada gas (propano y gas LP).

La rapidez de propagación de la onda sonora se determinó a partir de una gráfica de la frecuencia como función del inverso de la longitud de onda. Despejando la frecuencia de la ecuación 2 se encuentra que

$$f = v\frac{1}{\lambda} \qquad (4)$$

Por lo tanto, la pendiente de la recta ajustada en una gráfica de la f vs. $1/\lambda$ representa la rapidez de propagación de la onda sonora en el gas.

Resultados y discusión

Rapidez de propagación teórica

Como se ha indicado, la rapidez de propagación de una onda sonora en un gas depende de la masa molar y de la temperatura. Se trabajó con dos gases diferentes, el gas propano con una masa molar de 44.1 g/mol y gas LP comercial que es una mezcla de gas propano-butano (60-40% de volumen) (PEMEX, 2018).

Tomando como base una temperatura de 49°C (322.15 K) y de acuerdo a la ecuación 3, la rapidez teórica de propagación del sonido en propano es:

$$v_{propano} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\frac{(1.1264)\left(8.314\frac{J}{mol\,K}\right)(322.15K)}{0.0441\frac{kg}{mol}}} = 262\ m/s$$

El coeficiente adiabático relaciona la capacidad calorífica a volumen constante del gas (C_v) y la capacidad calorífica a presión constante (C_p) de acuerdo a la expresión $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Para el propano, $C_v = 1.4909\frac{kJ}{kgK}$ y $C_p = 1.6794\frac{kJ}{kgK}$, y para el butano, $C_v = 1.5734\frac{kJ}{kgK}$ y $C_p = 1.7164\frac{kJ}{kgK}$ (Bárcenas, 2009)

Para calcular la rapidez de propagación del sonido en gas LP, fue necesario realizar cálculos adicionales para obtener tanto la masa molar como el coeficiente adiabático de la mezcla.

La masa molar del gas LP se obtiene como sigue:

$$M_{gasLP} = (0.6)44.1\frac{g}{mol} + (0.4)58.12\frac{g}{mol} = 49.7\ \frac{g}{mol}$$

El cálculo de la C_p del gas LP se presenta a continuación:

$$C_p = \frac{0.6M_{propano}}{M_{gasLP}}\left(C_{pC_3H_8}\right) + \frac{0.4M_{butano}}{M_{gasLP}}\left(C_{pC_4H_{10}}\right)$$
$$= \frac{(0.6)44.1\frac{g}{mol}}{49.7\ \frac{g}{mol}}\left(1.6794\frac{kJ}{kgK}\right) + \frac{(0.4)58.12\frac{g}{mol}}{49.7\frac{g}{mol}}\left(1.7164\frac{kJ}{kgK}\right)$$
$$= 1.70\frac{kJ}{kgK}$$

Del mismo modo, laC_v del se obtiene como:

$$\frac{(0.6)44.1}{49.7}\left(1.4909\frac{kJ}{kgK}\right) + \frac{(0.4)58.12}{49.7}\left(1.5734\frac{kJ}{kgK}\right) = 1.53\frac{kJ}{kgK}$$

Así, el coeficiente adiabático de la mezcla es:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{1.70\,\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}}{1.53\,\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}} = 1.11$$

Finalmente, se encuentra la rapidez de propagación en el gas LP a 49°C:

$$v_{gasLP} = \sqrt{\frac{(1.11)\left(8.314\,\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)(322.15\text{ K})}{0.0497\,\frac{\text{kg}}{\text{mol}}}} = 244.5\text{ m/s}$$

El análisis teórico, basado en una expresión válida para un gas ideal, indica que el sonido se propaga más rápido en el propano que en el gas LP siempre y cuando se compare el mismo valor de temperatura.

Rapidez de propagación experimental de una onda sonora en gas propano

Las temperaturas medidas durante los experimentos con gas propano abarcaron el intervalo de (46.9°C a 61.9°C).

Se encontraron todos los armónicos posibles en un rango de frecuencias de 100 a 1000 Hz. En la Tabla 1 se presentan los resultados promedio obtenidos al considerar las tres repeticiones del experimento. Se puede notar que se encontraron 8 armónicos que van del segundo al noveno. Fuera del intervalo de 100 a 1000 Hz no fue posible identificar ningún armónico. La frecuencia más alta registrada en las tres corridas fue de 850 Hz mientras que la frecuencia más baja de fue 245 Hz.

Tabla 1. Frecuencias promedio, f, y distancias promedio entre antinodos sucesivos, d, para cada armónico (Arm) con gas propano. Se incluye también la longitud de onda, λ, su inverso y las temperaturas registradas. Gas propano.

Arm	f (Hz)	d (m)	λ (m)	Temperaturas (°C)	$1/\lambda$ (m^{-1})
2	257±6	0.677 ± 0.013	1.354 ± 0.026	46.90	0.739 ± 0.014
3	335±4	0.481 ± 0.002	0.961 ± 0.005	53.13	1.040 ± 0.005
4	417±1	0.356 ± 0.006	0.712 ± 0.011	49.76	1.40 ± 0.02
5	503±9	0.290 ± 0.002	0.581 ± 0.003	52.56	1.72 ± 0.01
6	593±10	0.243 ± 0.002	0.487 ± 0.005	53.93	2.05 ± 0.02
7	665±6	0.210 ± 0.001	0.420 ± 0.002	53.33	2.381 ± 0.013
8	755±9	0.185 ± 0.001	0.369 ± 0.002	54-76	2.708 ± 0.015
9	846±2	0.168 ± 0.005	0.337 ± 0.010	61.90	2.97 ± 0.09

En línea con la ecuación 4, la Figura 3 presenta la gráfica de las frecuencias promedio de cada armónico localizado contra sus respectivos inversos de longitud de onda. El cálculo por cuadrados mínimos de los datos obtenidos experimentalmente y que se observan en la gráfica de la figura 3 indican que la rapidez de propagación de una onda sonora en el propano es de 259 m/s ± 5 m/s, que corresponde por completo con el valor convencional obtenido de 262 m/s.

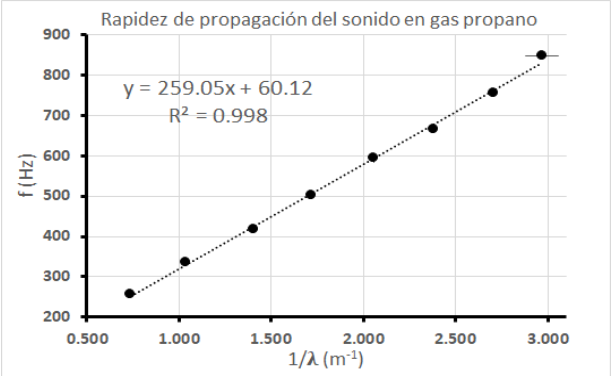


Figura 3. Gráfica de frecuencias de cada armónico contra inverso de longitud de onda para la determinación de la rapidez de propagación de las ondas sonoras en gas propano.

Rapidez de propagación experimental de una onda sonora en gas LP

Se debe hacer notar que en el caso del gas LP se registraron temperaturas más altas que las anotadas para el gas propano. Entonces, las temperaturas medidas durante los experimentos con gas LP abarcaron el intervalo (47.65°C a 71.20°C). esto tiene sentido ya que el gas LP contiene cierto porcentaje de gas butano, el cual tiene una mayor capacidad calorífica que el propano.

En los experimentos con gas LP se encontraron 7 armónicos que abarca del segundo al octavo armónico. La frecuencia más alta y la más baja de las tres corridas para este gas fueron de 803 Hz y 278 Hz, respectivamente. En la Tabla 2 se presentan los resultados promedio para cada armónico.

Tabla 2. Frecuencias promedio, f, de cada armónico (Arm); distancia promedio entre antinodos sucesivos, d; longitud de onda, λ, su inverso y las temperaturas registradas. Gas LP.

Arm	f (Hz)	d (m)	λ (m)	Tempera-turas (°C)	$1/\lambda$ (m^{-1})
2	245±3	0.667 ± 0.023	1.334 ± 0.045	47.65	0.75 ± 0.03
3	363±5	0.458 ± 0.004	0.915 ± 0.008	57.64	1.09 ± 0.01
4	433±5	0.359 ± 0.004	0.717 ± 0.008	58.70	1.39 ± 0.02
5	520±7	0.292 ± 0.002	0.583 ± 0.004	65.12	1.71 ± 0.01
6	604±12	0.240 ± 0.003	0.479 ± 0.006	67.84	2.05 ± 0.02
7	704±12	0.212 ± 0.001	0.423 ± 0.002	70.59	2.36 ± 0.03
8	789±7	0.185 ± 0.001	0.369 ± 0.002	71.20	2.71 ± 0.02

Al igual que con el propano, la figura 4 presenta la gráfica de frecuencias promedio de cada armónico como función del inverso de la longitud de onda. Se observa que la rapidez de propagación para una onda sonora en esta mezcla de gas propano y butano es de 260 m/s ± 6 m/s.

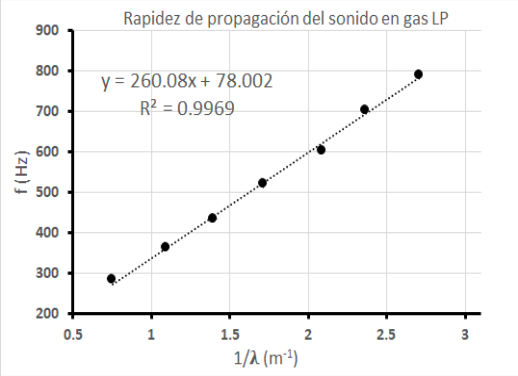


Figura 4. Gráfica de frecuencias promedio de cada armónico contra inverso de longitud de onda para la determinación de la velocidad de propagación del sonido en gas LP.

En la Tabla 3 se presentan un resumen de los resultados presentados anteriormente para la determinación de la rapidez de propagación de una onda sonora en gas propano y en gas LP.

Tabla 3. Rapidez de propagación teórica y experimental de una onda sonora en propano y gas LP.

Gas	Valor de referencia[1]	Valor experimental[2]
Propano	262 m/s	(259 ± 5) m/s
Gas LP (60% propano, 40% butano)	245 m/s	(260 ± 6) m/s

Notas: [1]El valor de referencia se calculó a 49°C. [2]La temperatura fue variando en un intervalo de intervalo (47.65 °C a 71.20°C). a lo largo de la realización de los experimentos.

Examinando las incertidumbres asociadas a los resultados experimentales de la Tabla 3, la rapidez de propagación en el gas propano y en el gas LP resultó ser esencialmente la misma. Comparando los resultados obtenidos tanto experimental como teóricamente, se tiene que para el gas propano el porcentaje de error es del 1.1%, mientras que para el gas LP se tiene un 6.1% de error.

Siendo así, el prototipo construido permite obtener una muy buena aproximación del valor de la rapidez de propagación de una onda sonora en un gas. Hay que recordar que la velocidad de propagación del sonido en el aire es de 340 m/s a 20°C y aproximadamente 360 m/s a 49°C, por lo que los resultados obtenidos indican que es factible determinar la rapidez de propagación del sonido en gases diferentes al aire, con un porcentaje de error aceptable.

El sistema experimental con su configuración actual no permite la medición de la temperatura dentro del tubo y conforme avanza el experimento la temperatura de este aumenta. Se midió la temperatura en la superficie del tubo obteniendo valores mayores en el centro del tubo, con respecto a los extremos.

Ahora, si se emplea la ecuación 3 para calcular la rapidez de propagación a una temperatura de 70°C se encuentran valores de 270 m/s y de 252 m/s para gas propano y gas LP, respectivamente. Se utilizan estos valores como referencia, el error aumentaría a 3% para el propano y disminuiría para el gas LP. Es decir, si se quiere obtener una mejor estimación del valor de referencia es importante determinar la temperatura de trabajo dentro del tubo y no sólo en su superficie. Por otro lado, se ha reportado que la composición de la mezcla del gas LP puede variar. Por ejemplo, el Centro de Investigación para el desarrollo, A. C. indica que la mezcla más usada en México puede llegar a tener hasta un 80% de gas propano. (CIDAC, 2015). Consecuentemente, no se puede descartar la posibilidad de que la mezcla de gas LP empelada en la condición del experimento contenga mucho más del 60% de gas propano.

Se sabe que las ondas se propagan en un medio con rapidez constante (siempre y cuando no cambien las condiciones, por ejemplo, de temperatura). Una ventaja adicional que se encontró en el uso del dispositivo experimental es que a pesar de que no es posible mantener una temperatura constante a lo largo del experimento se puede mostrar que, para que la relación de la ecuación 2 se cumpla cuando la rapidez es constante, al aumentar la frecuencia de la onda, la longitud de onda debe disminuir necesariamente. Esto queda comprobado al observar los resultados de las tablas 1 y 2.

Otros factores que no fueron considerados en la determinación del valor de referencia son: el tamaño de los orificios y la presión con la que el gas sale del tanque.

Conclusiones

El Tubo de Rubens construido en el laboratorio permitió observar de una manera muy clara el comportamiento de una onda sonora estacionaria dentro de un tubo lleno de un gas diferente al aire, dado que fueron identificados del segundo al séptimo o al octavo armónico a través del patrón generado por las flamas a ciertas frecuencias.

De acuerdo a la teoría para un gas ideal, la rapidez de propagación del sonido en la mezcla del gas LP es menor en comparación con el gas propano porque el gas LP tiene una masa molecular mayor con respecto al propano.

Sin embargo, los resultados experimentales indican que la rapidez de propagación de una onda sonora en el gas LP (mezcla de butano/propano) tiene el mismo valor que para el gas propano (260 ± 6 m/s y259 ± 5 m/s, respectivamente).

Con futuros ajustes en el diseño experimental, se podría expandir la investigación para este experimento. Por ejemplo, una mejor determinación de la temperatura dentro del tubo es importante. Se propone también medir la presión en el tubo para estudiar su efecto en los resultados obtenidos. Adicionalmente, el uso de un tubo de un material distinto pero que de igual manera resista altas y continuas temperaturas permitiría determinar si se presenta un contra-efecto en las frecuencias de resonancia. De igual forma, queda abierta la posibilidad de analizar si hay alguna relación entre el largo del tubo, el número de orificios y la separación entre ellos para la determinación de las frecuencias de resonancia y la longitud de onda respectiva.

Agradecimientos

Se agradecen las facilidades prestadas por los laboratorios de Física de la FQ-UNAM para la realización de los experimentos posteriores a la realización de la Muestra Experimental.

Referencias

Atkins P., De Paula J. (2010). Physical Chemistry. 9ª Ed. W. H. Freeman and Company, 90

Bárcenas M. (2009). Tabla de gases ideales. Recuperado el 01 de junio de 2019, de https://sites.google.com/site/princtermo/Home/primera-ley/tablagases

CIDAC (2015). Es posible desarrollar un mercado de gas L.P. competitivo en México. [PDF]. Recuperado de http://cidac.org/wp-content/uploads/2015/08/EsPosible-gas-lp-ago7.pdf

Ficken G., Stephenson C. (1979). Rubens flame-tube demonstration, *Phys. Teach*., 17:306-310.

PEMEX (2018). Hoja de datos de seguridad. Gas Licuado del Petróleo [PDF]. Recuperado de http://www.pemex.com/comercializacion/productos/

HDS/gas/HDS%20SAC%20%20Gas%20licuado%20del%20petróleo%20TRI-11%20v1.1.pdf

Prandi F., Wurm G. (2012) Equipamiento de laboratorio de bajo costo: "Tubo de Rubens". *Revista de Enseñanza de la Física*., 25:79-87.

Rubens H., Krigar-Menzel, O. (1905), Flammenröhre für akustishe Beobachtungen (Flame tube for acoustical observations), *Ann. Phys*., 17, 149-164.

Young, H.D., Freedman, R. A. (2009). Física universitaria volumen 1. 12ª Ed. Pearson Educación, 508.

Estrategias de enseñanza-aprendizaje

Sociodrama "alcalosis respiratoria", en bioquímica, en el CICS UMAIPN

Pérez Magaña Blanca Elisa, Hernández Rodríguez Claudio Francisco

Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud Unidad Milpa Alta, Instituto Politécnico Nacional, Km 39.5 Carretera Xochimilco Oaxtepec, Milpa Alta. C.P.12000, México.

*Autor para correspondencia: blancaelisa1@hotmail.com

Recibido:
20/mayo/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Sociodrama, estrategia, aprendizaje

Keywords:
Sociodrama, strategy, learning

RESUMEN

El CICS UMA al ser dependiente del Instituto Politécnico Nacional, tiene como guía de trabajo académico cotidiano las estrategias educativas que emanan de los elementos del Modelo Educativo Institucional (MEI). Por otro lado, el ejercicio docente obliga a la formación y desarrollo continuo del docente, estableciendo como prioridades la mejora continua de su práctica docente y de investigación. Producto de lo anterior fue la implementación de una estrategia de aprendizaje, como es, el Sociodrama "Un caso de Alcalosis Respiratoria" en la Unidad de Aprendizaje, Fundamentos de Nutrición Clínica I Bioquímica en el aparato respiratorio, en la Carrera de Nutrición del CICS UMA. Que nos llevó a la representación de un contenido temático del programa, obteniendo como resultado, los alumnos se muestran muy participativos, es dinámica, versátil y útil para la conclusión y retroalimentación de los contenidos de una Unidad de Aprendizaje y que puede ser usado con grupos numerosos.

ABSTRACT

The CICS UMA, being dependent on the National Polytechnic Institute, has as a guide of daily academic work the educational strategies that emanate from the elements of the Institutional Educational Model (MEI). On the other hand, the teaching exercise requires the continuous training and development of the teacher, establishing as priorities the continuous improvement of their teaching and research practice. Product of the above was the implementation of a learning strategy, such as, the Sociodrama "A Case of respiratory alkalosis" in the Learning Unit, Fundamentals of Clinical Nutrition I Biochemistry in the respiratory system, in the Nutrition Career of CICS UMA. That led us to the representation of a thematic content of the program, obtaining as a result, the students are very participative, dynamic, versatile and useful for the conclusion and feedback of the contents of a Learning Unit and that can be used with groups numerous.

Introducción

El Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud (CICS UMA), al ser dependiente del Instituto Politécnico Nacional, tiene como guía de trabajo académico cotidiano las estrategias educativas que emanan de los elementos del Modelo Educativo Institucional (MEI), centrado en el aprendizaje, el estudiante es el centro de atención del proceso académico, considerándolo un individuo que construye su propio conocimiento con el apoyo del profesor. Una formación integral y de alta calidad científica, tecnológica y humanística, y que combine equilibradamente el desarrollo de conocimientos, actitudes, habilidades y valores. Por otro lado, el ejercicio docente obliga a la formación y desarrollo continuo del profesor, estableciendo como prioridades la mejora continua de su práctica docente y de investigación. Por lo que nos planteamos la siguiente pregunta. ¿Se puede implementar un Sociodrama en Bioquimica en el aula?

El sociodramas es una estrategia de aprendizaje donde interviene activamente todo el grupo. Consiste en que dos o más personas representen libre y espontáneamente una situación de la vida real asumiendo los papeles del caso. Con el objeto de que pueda ser mejor comprendida y tratada por el grupo, tanto por los participantes como por el resto del grupo que actúa como observador. El tiempo de duración puede variar, dependiendo de la temática que se quiera representar; se considera de una clase dando tiempo para preguntas y respuestas.

Los elementos básicos para llevarlo a cabo: tener la temática clara, sobre lo que se va a representar, se requiere de un lugar o espacio adecuado para el desarrollo de la escena puede ser un salón de clase, un auditorio, etc. Tener voluntarios del mismo grupo para representar los personajes del caso, no dejar que las palabras sean lo único de la actuación. Para que todos escuchen y entiendan, se debe hablar con voz clara, fuerte y sin apuro. Se pueden hacer escenografías de acuerdo al tema, letreros grandes de papel o tela para identificar lugares, para representar algún personaje se puede identificar con un vestuario especial. Se pueden usar también algunos materiales fáciles de encontrar, que ayuden a ser más real la actuación (sombreros, pañuelos, una mesa, etc.) la dramatización no debe ser muy larga (García, V. A. 2017).

Los sociodramas en general se usan para presentar situaciones contradictorias, problemáticas, ideas y contrapuestas, para luego suscitar la discusión y la profundización del tema. Es la representación de algún hecho o situación de la vida real en un espacio físico y con un público involucrado (ellos mismos), el cual posteriormente a la temática representada que generalmente es hecha por ellos mismos participará analizando la situación en mayor profundidad. pueden ser representaciones teatrales breves con temáticas pertinentes a los participantes en una charla, conferencia u otra actividad para retroalimentar un tema (León y Col 2018)

Desarrollo

El docente implementóla estrategia de aprendizaje,un sociodramadenominado “un caso de alcalosis respiratoria “de la Unidad de Aprendizaje: Nutrición Clínica I, Bioquimica del Ap. Respiratorio, de la carrera de nutrición.Con el objetivode retroalimentar los contenidos temáticos de una situación clínica.

Para lo cual el docente llevó a cabo, la realización del guion con la representación en el salón de clase por parte de los alumnos. Para lo cual se conformaron tres equipos de ocho alumnos cada uno, a los cuales se les entregó el guion del sociodrama completo, al inicio del curso en donde se explicaba claramente la participación de cada integrante. Su actuación sería de forma libre y espontánea de una situación clínica, de un caso de Alcalosis Respiratoria, revisada previamente en clase. Se incorporaron otros miembros del grupo que participarían en la elaboración de las escenografías, en la conformación de las porras de cada equipo, asumiendo cada uno los papeles del caso, con el objeto de que pudiera ser comprendida y tratada por el grupo, tanto por los participantes como por el resto del grupo que actuaría como observador. Los participantes de cada equipo se vistieron en forma adecuada a su personaje, montaron su escenografía, llevándose a cabo el sociodrama por los tres equipos.

Resultados

Se inicia en un estadio deportivo de fútbol en donde por la excitación causada por lo emocionante del juego un espectador cae en alcalosis con desvanecimiento y es atendido por dos estudiantes de la carrera de nutrición. Cuando están prestando atención al accidentado son interrumpidos violentamente por un sujeto influyente que haciendo gala de su ignorancia y su poder los hace detener por la autoridad y van a parar a una delegación de policía donde ante los agentes del ministerio público y un perito se esclarecen las cosas, los alumnos son exonerados y felicitados por su acción

Reparto en orden de aparición
TERESA Estudiante que se ve involucrada
LIC. BRIONES Influyente
AGENTE DE POLICIA Policía del ministerio público
LIC. SANTOYO Agente del ministerio público
DR. HERNÁNDEZ Perito médico legista
FRANCISCO Espectador que sufre el accidente
JUANITA Acompañante de Francisco
ELENAEstudiante que se ve involucrada
ESCENA I Se inicia en un estadio de fútbol

FRANCISCO Bravo....vamos ahí equipo.....duro con ellos **¡¡gol!!!** Porra…Porra.....Porra

(Todo esto hiperventilándose estando de pie) se sienta y se a garra de la butaca.

JUANITA ¿Qué te pasa **Paco**? ¿Te sientes mal????

FRANCISCO Si me siento muy mareado (continúahiperventilándose). Se desvanece y cae al suelo.

JUANITA **Paco, Paco**, qué te pasa, auxilio, quién sabe qué le pasa a **Paco.**

ELENA ¿Qué pasa **Juanita**? (se acerca)

JUANITA No sé, **Paco** estaba muy excitado, se mareó y parece que se desmayó.

ELENA Sí, esta desmayado, qué **¿Estaba gritando mucho?** (Tomándole el pulso)

JUANITA

Si ya vez como se aloca cuando va ganando su equipo

ELENA Teresa,

ven ayúdame, parece ser que **Paco** está en **ALCALOSISRESPITARORIA** (llamando a **Teresa**)

TERESA

Vamos a hacer que respire su propio aire, toma, aquí tengo una bolsita (le colocan la bolsa de plástico en la nariz y boca)

LIC. BRIONES

¿Qué pasa? ¿**Por qué lo quieren asfixiar a este joven?**, **¡policía!, ¡policía!** (aventando a las chicas). Se acerca el **policía** al **Lic. Briones**, el Lic. muestra algunas credenciales.

POLICÍA ¿Qué pasa señor?

LIC. BRIONES

Mire yo soy muy influyente, estas muchachas querían asfixiar al joven, véalo está muerto, pida una ambulancia y llévese a estas asesinas (el agente se las lleva).

ESCENA II El policía las presenta ante el agente del ministerio público.

POLICÍA

Aquí traigo a estas, las manda el **Lic. Briones** dijo que estaban ahogando a un muchacho en el juego de fútbol.

LIC. SANTOYO Tu viste lo que pasó???

POLICÍA No pero ese **Briones** tiene chapa y dice que es muy influyente, ¿Qué usted no lo conoce?

LIC. SANTOYO No sé ni de quién se trata, a ver ustedes que fue lo que pasó.

ELENA Y TERESA Mire es que **Paco** entró en alcalosis respiratoria

LIC SANTOYO Momento una por una, haber agente, llévese a esta (el **policía** se lleva a **Teresa**)

LIC. SANTOYO Usted .....¿Cómo se llama?

ELENA Elena

LIC. SANTOYO Haber **Elena** ¿Qué es lo que sucedió?, ¿Por qué iban a estrangular a ese sujeto?

ELENA Mire Lic. ni íbamos a estrangular a nadie y lo quesucede es que todos son unos ignorantes.

LIC. SANTOYO Deje de insultar a la autoridad y dígame que pasó.

ELENA

Estábamos en el juego de fútbol entre los equipos de la carrera de medicina y los de la carrera de nutrición y acababan de meter un gol. **Juanita** me gritó porque **Paco** se desmayó entonces yo que soy estudiante de la carrera de medicina del CICS-UMA, descubrí que **Paco** estaba en alcalosis respiratoria, entonces le hablé a **Teresa** y le pusimos una bolsa de plástico en la nariz y la boca, porque al respirar su propio CO_2 **Paco** se mejoraría. Entonces llegó ese viejo loco, nos aventó y le dijo al policía que lo estábamos asfixiando, pero el policía que es un naco cree que asfixiar y estrangular es lo mismo y luego.....

LIC SANTOYO Momento yo no le entendí nada, déjeme ver que dice su amiguita ¡**Policía!**

POLICÍA Si señor agente

LIC. SANTOYO Llévese a ésta y tráigame a la otra

ELENA Esta, pos que se cree

LIC. SANTOYO Haber usted ¿Cómo se llama?

TERESA **Teresa Chavarría Flores** para servir a usted mi Lic.

LIC. SANTOYO Por lo menos es usted más educadita que su compañera, haber dígame que sucedió.

TERESA Pues mire estábamos en el juego de fútbol y cuando el equipo de la carrera de medicina anoto un gol y alguien grito auxilio y después **Elenita** me llamo y dijo que **Paco** estaba en **alcalosis**, yo le di una bolsita que le pusimos en la boca y nariz para que respirara el CO2 y aumentará el ácido carbónico que estimula la respiración y antes de que **Paco** se recobrará, el influyente ese apantalló al policía y dijo que **Francisco** estaba muerto, por eso nos trajeron aquí.

LIC. SANTOYO No entiendo nada, ¿Qué es eso de calambrosis? **¡Policía!** Enciérrenlas y háblele al **Dr. Hernández** y vaya a averiguar qué pasó con ese **Lic. Briones** y con ese muchacho.

ESCENA III **Se encuentran en una audiencia de averiguaciones.**

LIC. SANTOYO

Señores: estamos aquí para aclarar este crucigrama. Presentaron a estas dos jovencitas por intento de asesinato, pero no hay ni acusador ni aparece la víctima, sin embargo, ellas declararon que estando en un juego de fútbol un espectador se desmayó y ellas lo estaban atendiendo, vamos a pedirle al **Dr. Hernández** que es una eminencia como Perito Médico Legista de esta delegación. ¿Qué interrogue a las jóvenes para deslindar responsabilidades?

Dr. HERNÁNDEZ por favor.....

DR. HERNÁNDEZ Haber **Teresa**, no mejor **Elena** quién fue la se enteró de más, qué fue lo que sucedió

ELENA

Mire doctor en el juego de fútbol, según me comento Juana la acompañante de **Paco**, este estaba muy emocionado y según parece se estaba **hiperventilando** con o que estaba **eliminando mucho CO_2**, como usted debe de saber, cuando se elimina mucho CO_2 por la ventilación disminuye el ácido carbónico de la sangre con lo que se pierde la relación **20/1** que debe de existir entre la base bicarbonato y el ácido carbónico cuando esto sucede los individuos presentan un cuadro de alcalosis respiratoria que se manifiesta con aturdimiento, confusión y puede haber perdida de postura con desvanecimiento, esto fue lo que le paso a Paco, bien cuando esto sucede en un sujeto el organismo dispara mecanismos que permitan recuperar el equilibrio ácido-básico, lo puede hacer de dos maneras, quiere que Tere se lo explique o ya lo sabe.

DR. HERNÁNDEZ

No yo ya lo sé, sin embargo, nunca me imaginé que dos estudiantes lo pudieran explicaran bien, haber **Tere** explíqueme esas dos maneras de corregir un desequilibrio ácido-básico.

TERESA

Mire **Dr. HERNÁNDEZ**, si como dijo **Elena** se ha perdido la relación 20 a 1 entre base bicarbonato y ácido carbónico porque ha disminuido el ácido carbónico, para regresar a tener la misma relación o disminuimos también la base bicarbonato o aumentamos el ácido carbónico. La base bicarbonato principalmente es manejada por el Riñón que la retiene o la elimina según lo necesite el organismo, pero que en una emergencia difícilmente podemos manejar. Por otro lado, el ácido carbónico es principalmente manejado por el aparato respiratorio ya que gracias a una enzima anhidrasa carbónica el ácido carbónico se transforma en agua y CO_2 yeste último es fac9lmente eliminado o retenido con la ventilación.

Lo que le paso a **Paco** fue que al estar respirando muy agitado eliminaba mucho CO_2 y disminuyo su ácido carbónico, por eso lo que nosotras hicimos era obligarlo a respirar dentro de una bolsa para que respirara su propio CO_2 que estaba eliminando, con eso el organismo hace la reacción inversa es decir agua más CO_2 igual a ácido carbónico y rápidamente recuperaba su equilibrio ácido-básico.

DR. HERNÁNDEZ

Muy bien, me dejaron definitivamente asombrado, yo pensaba que quizás sabían que hacer, pero no porqué hacerlo así y positivamente acepto que me equivoqué, **¡¡Sr. agente!!¡En lugar de tener aquí a estas jovencitas en calidad de detenidas debería usted de felicitarlas!** ya que muy por el contrario de lo que pensaba ellas pueden salvar vidas y creo que nunca quitarlas.

El policía le dice algo al oído al Agente del Ministerio Público.

LIC. SANTOYO

Pues después de la cátedra que nos han dado, de que ya apareció **Paco**, que está bien y muy agradecido con usted, solo les pido que me disculpen, pero yo cumplí con mi deber.

¿¿Policía!!! Vaya y busque al tal **Lic. Briones** a ese si lo voy a encerrar.

Al finalizar los tres equipos se llevó a cabo una sesión de preguntas y respuestas para llevar a cabo la retroalimentación de los contenidos a tratar en clase.

Conclusiones

Se pudo implementar un sociodrama para representar una problemática clínica de los contenidos de la Unidad de Aprendizaje Bioquimica de la Unidad de aprendizaje Fundamentos de Nutrición Clinica II del Ap. respiratorio, sirvió para llevar a cabo una retroalimentación del tema seleccionado. Los alumnos mostraron mucho entusiasmo y empatía con el docente y sus compañeros y que al final resulto hasta divertido para todos y que al final sirvió para establecer una dinámica participativa de discusión de los contenidos abordados y se llevó a cabo una conclusión por parte del docente y el grupo.

Referencias

García V.A. (2017). El sociodrama, taller de vídeo y taller Balint desde la perspectiva del médico-docente. Alcances y limitaciones. *Rev. Esp. Méd. Quir.*;22:61-70.

Imbernon F.M., Medina, M.J.L. (2008) Metodología participativa en el aula universitaria. la participación del alumnado, 1ª Ed. Ediciones Octaedro. ISBN: 978-84-8063-934-7, https://www.octaedro.com/appl/botiga/client/img/16504.pdf

León U. A. y Col (2018) Investigaciones sobre prácticas pedagógicas de maestros en formación de instituciones de educación superior. Recibido: 31/05/2018 • Aprobado: 15/07/2018 • Publicado: 11/11/2018, http://www.revistaespacios.com/cited2017/cited2017-07.pdf

Un nuevo modelo educativo para el IPN. (2004). Instituto Politécnico Nacional. Dirección de Publicaciones. 1ª. Ed. México, D. F. ISBN 970-36-0077

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Propuesta de enseñanza: validación de métodos analíticos cualitativos

López Santiago Norma Ruth*, Gavilán García Irma C. y Flores Avila Carolina

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

*Autor para correspondencia: nruthls@yahoo.com

Recibido:
20/julio/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Validación de métodos analíticos, métodos cualitativos

Keywords:
Validation of analytical methods, qualitative methods

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de una propuesta de la enseñanza de validación de métodos analíticos cualitativos, probada con éxito durante 3 semestres en la materia Analítica experimental III que se imparte en la FQ-UNAM. Los estudiantes al término de curso cuentan con un aprendizaje significativo sobre la validación de métodos analíticos cualitativos, son capaces de generar documentos y registros científicos y técnicos, documentar estrictamente los registros experimentales y de cálculos (en bitácora dura y/o electrónica) y, sobre todo, de integrar y aplicar sus conocimientos cuando están a un paso terminar la carrera.

ABSTRACT

This work presents the results of a proposal for the teaching of validation of qualitative analytical methods, successfully tested for 3 semesters in the subject Experimental Analytical III taught in the FQ-UNAM. Students at the end of the course have significant learning on the validation of qualitative analytical methods are able to generate scientific and technical documents and records, strictly document experimental and calculations (in hard and/or electronic logs), and above all of the integrate and apply of their knowledge when they are one step away from obtaining the degree.

Introducción

En los laboratorios de rutina es habitual contar con una primera etapa de análisis cualitativo para determinar si uno o más analitos están presentes/ausentes en una muestra y, de ser así, avanzar a la segunda etapa de cuantificación. La información que se puede obtener con los resultados de análisis cualitativo va desde autenticar una sustancia/ producto o verificar si está presente por encima o por debajo de un nivel de concentración (valor de corte), proporcionan una respuesta binaria (positiva/negativo) que podría ser suficiente para la toma de decisiones (López et al., 2015) y, bajo esta mirada, los resultados proporcionados por un método cualitativo son de suma importancia. Adicionalmente, se puede decir que tiene la versatilidad de poder aplicarse en el laboratorio, en campo, o en situaciones que requieren que se tomen decisiones inmediatas, por lo que cada vez es más frecuente su aplicación en diferentes áreas, como la forense, medicina clínica, criminalística, ambiental, alimentaria, polímeros y recubrimientos, biológicas y químicas, ya que son una alternativa atractiva al análisis cuantitativo y requieren de una menor inversión en dinero y/o tiempo (Trullols et al., 2004; López et al., 2015).

Sumado a eso, en la actualidad los laboratorios deben asegurarse de la calidad de los resultados que emiten, por lo que es fundamental su validación para garantizar la fiabilidad, trazabilidad o comparabilidad de los mismos (López et al., 2015), sin embargo, la validación de métodos analíticos se ha enfocado principalmente a métodos cuantitativos (Trullols et al., 2004; López et al., 2015).

Varios autores y organizaciones (como la Eurachem, IUPAC, AOAC) han elaborado propuestas o directrices sobre diversos aspectos de la validación de métodos cualitativos utilizando la información disponible en la literatura, sin embargo, todavía no hay consenso sobre el protocolo y la terminología que debe usarse para este tipo de métodos (Trullols et al., 2004, Ellison y Fearn, 2005, López et al., 2015).

Atendiendo a esta necesidad creciente de los laboratorios y al compromiso universitario de formar profesionistas preparados, que sean capaces de evaluar, optimizar y normalizar los métodos de análisis utilizados en los sectores productivos, educativos y de servicio del área química y de generar resultados confiables, en este trabajo se presenta una propuesta de la enseñanza de validación de métodos analíticos cualitativos dentro del marco de la materia Analítica Experimental III, que se imparte en la FQ-UNAM y que tiene como objetivos introducir al alumnos en el desarrollo y validación de métodos analíticos, incluyendo el manejo del vocabulario propio del tema, y la integración de las herramientas analíticas para resolución de problemas particulares, desde el momento del muestreo hasta la interpretación de resultados(FQ-UNAM, 2019).

Metodología

La estrategia seguida para la elaboración de la propuesta de enseñanza fue:

- Revisión en la literatura de los aspectos fundamentales y terminología para la validación de un método analítico cuantitativo.
- Selección de métodos cualitativos aplicados en distintas áreas.
- Generación de la propuesta de enseñanza
- Enseñanza frente a grupo.

La propuesta de enseñanza se ha probado, de forma interactiva, con estudiantes de octavo semestre de la carrera de Química en la materia Analítica Experimental III de la FQ-UNAM, en los semestres 2018-2, 2019-1 y 2019-2

Resultados y discusión

Aspectos fundamentales y terminología para la validación de un método analítico cualitativo

La validación de un método analítico es el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas mediante la evaluación del desempeño de un método (Morrillas, 2016).

La validación de un método cualitativo debe seguir el mismo rigor que la de un método cuantitativo. En la tabla 1 se resumen los principales parámetros de desempeño y las estrategias utilizadas para su establecimiento (Trullols et al, 2004; López et al, 2015; Morillas, 2016). En cada prueba cualitativa se debe definir la respuesta o cualidad buscada para asociarla con un resultado "positivo" de la prueba, así mismo, la ausencia de esta cualidad se asocia con un resultado "negativo"; la relación entre estas respuestas permitirá calcular los parámetros de desempeño de cada método.

Selección de métodos cualitativos aplicados en distintas áreas

Para la elección y generación de los protocolos experimentales, se seleccionaron métodos de las áreas de alimentos, polímeros, textiles y forenses, que fueran plausibles de adaptar a un laboratorio de enseñanza, para lo cual se tomaron en cuenta las siguientes directrices: a) tiempos de realización e infraestructura disponible en el laboratorio y b) habilidades y conocimientos previos requeridos. Finalmente se seleccionaron las pruebas mostradas en tabla 2.

Tabla 1. Parámetros de validación de métodos cualitativos.

Parámetro	*Ecuaciones de cálculo*
Precisión	*Índice de falsos positivos (IFP)* $IFP = \frac{Falsos\ positivos\ (100)}{Total\ positivos\ conocidos}$
	Índice de falsos negativos (IFN) $IFN = \frac{Falsos\ negativos (100)}{Total\ negativos\ conocidos}$
Sensibilidad diagnóstica (SD)	$SD = \frac{Num.\ muestras\ verdaderas\ positivas}{Num.\ muestras\ total\ con\ la\ condición}$
Especificidad Diagnóstica (ED)	$ED = \frac{Num.\ \ muestras\ verdadeas\ negativas}{Num.\ muestras\ total\ sin\ la\ condición}$
Límite de corte (límite de detección de la prueba)	Probabilidad de respuestas positivas, P(x) y probabilidad de respuestas positivas más no concluyentes versus los niveles de concentración probados

Tabla 2. Metodología para el desarrollo de los protocolos.

Prueba	Área de aplicación
Identificación sustancias[1] controladas	Forense y criminalística, educación
Identificación cualitativa de fibras textiles[1]	Textil, forense, educación
Identificación cualitativa de polímeros[1]	Polímeros y recubrimientos, ambiental (reciclado), forense, educación
Identificación de metanol en bebidas alcohólicas[2]	Alimentaria y educación

[1]Los protocolos completos con un enfoque para el área forense y criminalística se pueden consultar en (Fragoso Lugo, 2019), 2 (Secretaría de Economía, 2017) y tesis en proceso.

Propuesta de enseñanza y aplicación frente a grupo

Al inicio del semestre se plantean a los estudiantes los escenarios de laboratorios que tienen como objetivo validar un método analítico cualitativo y por equipo de trabajo, seleccionan uno de los métodos mostrados en ela tabla 2. Para el desarrollo del proyecto se cuenta con el semestre completo, durante el mismo, deben generarla documentación del proceso completo de la validación.

Las actividades en clase incluyen sesiones donde se revisa con los estudiantes los aspectos teóricos fundamentales la validación de métodos analíticos cualitativos y cuantitativos y se lleva a cabo un taller de manejo de datos experimentales generados en una validación.

Como se trata de un proyecto que ellos deben desarrollar y validar para resolver un problema analítico plausible, no se les proporcionan los protocolos como tal, solo se les da a conocer los documentos normativos, o bien, la literatura pertinente aplicable a su proyecto que en este caso particular se enfoca a métodos cualitativos.

La estrategia completa se compone de 5 actividades que incluyen las etapas esenciales para la completa comprensión de la validación de un método analítico cualitativo y su documentación, de acuerdo con la normatividad o necesidades que se desean satisfacer. A continuación, se describen dichas actividades.

Protocolos normalizados de trabajo (PNT).

Un punto esencial para la poder llevar a cabo la validación de un método analítico es contar con un protocolo de trabajo establecido con claridad y que cumpla con los puntos requeridos.

Para esta actividad se creó la platilla AEIII-PTA-PNT "Protocolo normalizado de trabajo", donde los estudiantes moldean el protocolo normalizado del método que van a validar, figura 1.

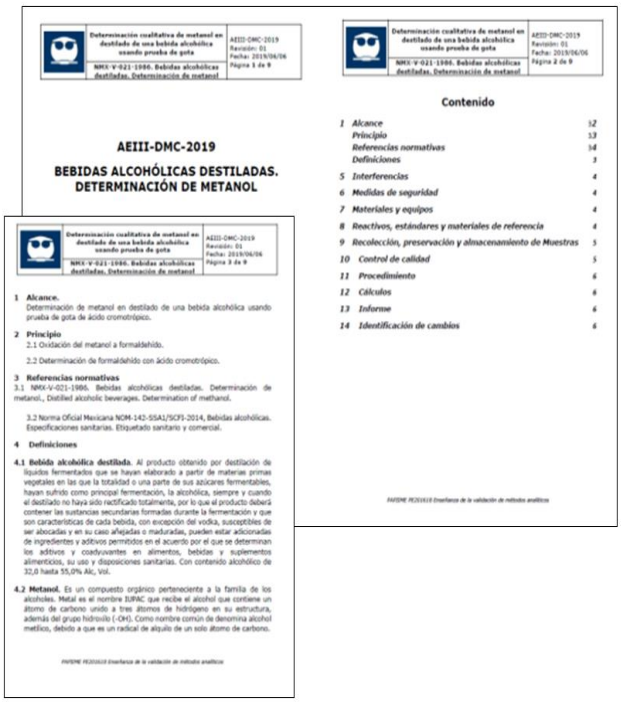


Figura 1. Ejemplo de PNT, primeras hojas, semestre 2019-2

Plan de validación (PV)

Otro punto esencial es contar con un plan de validación, para apoyar la adquisición de conocimiento en cuanto a los parámetros que deben obtener, para lo cual se creó la plantilla AEIII-PTA-PV "Plan de validación" donde los estudiantes colocan de forma sucinta los parámetros a obtener, la experimentación, los cálculos estadísticos a efectuar y los criterios de aceptación, figura 2.

	Plan de validación NMX-V-021-1986. Bebidas alcohólicas destiladas. Determinación de metanol.	AEIII-PV Revisión: 01 Fecha: 2019/06/06 Página **2** de **1**

Parámetro	Experimentación realizada	Ecuaciones de cálculo	Cualidad observable
Concentración de corte	Se prepararon disoluciones de metanol de distintas concentraciones a partir de un reactivo de grado analítico. Se realizó la prueba 10 veces.	Se trazó gráfico % positivos vs. log [MeOH] con los resultados de diferentes disoluciones estándar.	Pruebas positivas presencia de coloración violeta
Tasa de falsos Positivos	Se midieron muestras de blanco con una concentración menor a la concentración de corte. Se realizó la prueba 30 veces.	$T.F.P. = \frac{\#\ de\ muestras\ positivas\ por\ debajo\ de\ la\ C.C.}{\#\ total\ de\ muestras\ por\ debajo\ de\ C.C.}$	
Tasa de falso negativos	Se midieron muestras de blanco con una concentración mayor a la concentración de corte. Se realizó la prueba 30 veces.	$T.F.N. = \frac{\#\ de\ muestras\ negativas\ por\ encima\ de\ la\ C.C.}{\#\ total\ de\ muestras\ por\ encima\ de\ C.C.}$	
Sensibilidad diagnóstica	Se consideró el número total de verdaderos positivos, a partir de la tasa de falsos negativos.	$S.D. = \frac{\#\ de\ verdaderos\ positivos}{total\ de\ muestras\ con\ condición}$	
Especificidad diagnóstica	Se consideró el número total de verdaderos negativos, a partir de la tasa de falsos positivos.	$E.D. = \frac{\#\ de\ verdaderos\ negativos}{Total\ de\ muestras\ sin\ condición}$	

Figura 2. Ejemplo de un plan de validación.

Manejo de resultados experimentales

Se solicita que los estudiantes elaboren su hoja de cálculo y la validen (tal como lo solicitan los criterios de las entidades acreditadoras en México), con la que manejarán sus resultados, figura 3.

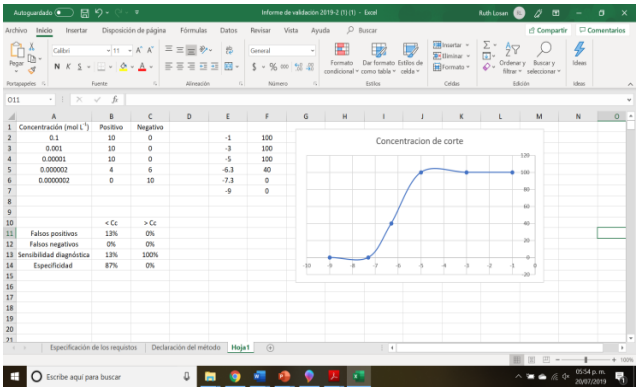


Figura 3. Ejemplo de HC 2018-2

Informe de validación (IV)

Al final de semestre los estudiantes han completado su proyecto y el resultado es un método validado. Los resultados de la validación se plasman en el formato AEIII-FTO-IVV "Informe de validación", el cual incluye apartados que permiten dejar claro el alcance, los parámetros evaluados y la conclusión, esto de acuerdo con la normatividad o necesidades, previamente fijas, que se desean satisfacer, figura 4a.

Informe de aplicación a muestras (IP)

Una vez que los estudiantes han concluido, la docente les entrega muestras para que lleven a cabo el análisis de las mismas y generen un informe técnico de resultados, de acuerdo al formato AEIII-FTO-IP" Informe de prueba".

Cabe mencionar que estas actividades están enfocadas para cubrir ampliamente las necesidades de un laboratorio que cuente con certificación (como ISO 9000) o acreditación (IS0 17025).

a.

Informe de validación AEIII-IVV Revisión: 00 Fecha: 2018-11-05 Página 1

Fecha de Actualización: 2019-06-09

Clave y nombre del procedimiento validado: FQ - AEIII - 19II - 001
Determinación cualitativa de metanol en bebidas alcoholicas destiladas

Referencias normativas: NOM-142-SSA1/SCFI-2014 NMX-V-021-1968

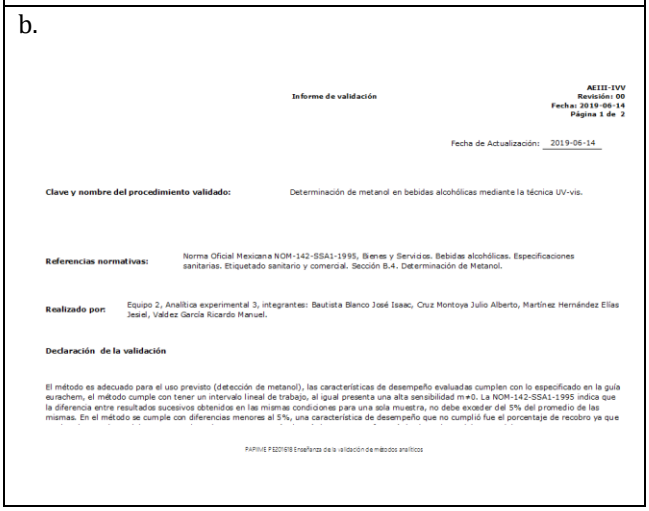
Realizado por: Bedoya Guerrero Karen Lizeth Hernández García Jorge Daniel
Navarro Espino Montserrat Olmedo Flores Montserrat

Especificación de los requisitos

Se determina el metanol presente en bebidas alcoholicas destiladas por medio de una prueba a la gota en la que el analito se oxida con permanganato de potasio. Se detecta el metanol por el cambio de color que presenta la disolución al añadir ácido cromotropico que reacciona con formaldehido obtenido de la oxidación.

PAPIME PE201618 Enseñanza de la validación de métodos analíticos

b.


Informe de validación AEIII-IVV Revisión: 00 Fecha: 2019-06-14 Página 1 de 2

Fecha de Actualización: 2019-06-14

Clave y nombre del procedimiento validado: Determinación de metanol en bebidas alcohólicas mediante la técnica UV-vis.

Referencias normativas: Norma Oficial Mexicana NOM-142-SSA1-1995, Bienes y Servicios. Bebidas alcohólicas. Especificaciones sanitarias. Etiquetado sanitario y comercial. Sección B.4. Determinación de Metanol.

Realizado por: Equipo 2, Analítica experimental 3, integrantes: Bautista Blanco José Isaac, Cruz Montoya Julio Alberto, Martínez Hernández Elías Jesiel, Valdez García Ricardo Manuel.

Declaración de la validación

El método es adecuado para el uso previsto (detección de metanol), las características de desempeño evaluadas cumplen con lo especificado en la guía eurachem, el método cumple con tener un intervalo lineal de trabajo, al igual presenta una alta sensibilidad m≠0. La NOM-142-SSA1-1995 indica que la diferencia entre resultados sucesivos obtenidos en las mismas condiciones para una sola muestra, no debe exceder del 5% del promedio de las mismas. En el método se cumple con diferencias menores al 5%, una característica de desempeño que no cumplió fue el porcentaje de recobro ya que

PAPIME PE201618 Enseñanza de la validación de métodos analíticos

Figura4. Ejemplo de del informe de validación.
a) Requisitos y b) Declaración de la Validación

Entre los puntos que consistentemente les cuestan más trabajo a los estudiantes se pueden mencionar la elaboración de la hoja de cálculo, la aplicación e interpretación de los estadísticos en el manejo de los datos enfocado a química analítica, integrar los conocimientos adquiridos en otras áreas de la química y de las materias previamente cursadas, así como apegarse a generar documentos que exigen una estructura determinada.

La propuesta de enseñanza presentada se ha probado con éxito durante los semestres 2018-2, 2019-1 y 2019-2, es posible hacer esta afirmación dada la

retroalimentación recibida por parte de los estudiantes en cuanto al aprendizaje adquirido o reafirmado, la lectura de documentos científicos, la documentación estricta de los registros (en bitácora dura y/o electrónica) y a la integración y aplicación de conocimientos cuando están a un paso terminar la carrera. Así mismo, queda prendida en ellos una pequeña llama del empleo y versatilidad de la química analítica cualitativa.

Conclusiones

La propuesta de enseñanza presentada se ha probado con éxito durante los semestres 2018-2, 2019-1 y 2019-2 ya que los estudiantes al término del cursos cuentan con un aprendizaje significativo sobre la validación de métodos analíticos cualitativos, son capaces de generar documentos y registros científicos y técnicos, de documentar estrictamente los datos experimentales y cálculos (en bitácora dura y/o electrónica) y, sobre todo, de integrar y aplicar sus conocimientos cuando están a un paso terminar la carrera.

Agradecimientos

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por el financiamiento otorgado a través de los proyectos PAPIME PE201618 Enseñanza de la validación de métodos analíticos y PE204718 Estrategia de enseñanza de la química forense experimental.

A los estudiantes del grupo 06 de los AE III de los semestres los 2018-2, 2019-1 y 2019-2, a Jannette A. Lugo Fragoso y Luis E. Alcántara Manjarrez.

Referencias

Ellison S., Fearn, T. (2005). Characterising the performance of qualitative analytical methods: Statistics and terminology. *Trends in Analytical Chemistry,, 24*(6), 468-476.

Fragoso Lugo J.A. (2019). *Propuesta de protocolos experimentales para la enseñanza de Química Forense a Químicos.* Ciudad de México: FQ-UNAM.

López M., Callao M., Ruisánchez I. (2015). A tutorial on the validation of qualitative methods: From the univariate to the multivariate approach. *Analytica Chimica Acta,* 891, 62-75.

Morrillas P.P. (2016). *La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos. Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados.* Recuperado jun 8 de 2018, https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf

Secretaría de Economía (2017). Norma Oficial Mexicana NOM-199-SCFI-2017, Bebidas alcohólicas-Denominación, especificaciones fisicoquímicas, información comercial y métodos de prueba. *Diario Ofical del la Federación*.

Trullols E., Ruisánchez I., Riu F. (2004). Validation of qualitative analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry , 23*(2), 137-145.

Secuencia didáctica propuesta para la asignatura Química Conceptual, dirigida a estudiantes de licenciaturas en Ciencias Sociales y Humanidades

Morales Cortés Miguel Angel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.

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

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Química, método, aprendizaje

Keywords:
Chemistry, method, learning

RESUMEN

En este trabajo se revisa el contenido de la materia Química Conceptual, asignatura optativa dirigida a estudiantes de licenciaturas de Ciencias Sociales y Humanidades, de la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa. Se analizan las ideas previas y expectativas que tienen los alumnos en términos de los objetivos de aprendizaje del curso. Se propone una secuencia didáctica para el desarrollo de los objetivos de manera que, partiendo de conocimientos y experiencias previos puedan construir nuevos conocimientos y adquieran una visión de la química como ciencia, que eventualmente sea de utilidad en su vida diaria e incluso en su práctica profesional. La secuencia didáctica presentada incluye diversas lecturas y discusiones de la Química y el Método Científico, presentaciones de conceptos y procedimientos químicos y actividades que les permitan conectar los conceptos teóricos con su aplicación. Los resultados señalan que la secuencia didáctica permite una mejor comprensión y un aprendizaje significativo.

ABSTRACT

In this paper the content of Conceptual Chemistry is reviewed as an optional subject aimed at students of Social Science and Humanities from the Autonomous Metropolitan University-Iztapalapa. The previous ideas and expectations of students towards this subject are analyzed in terms of the learning objectives of the course. A didactic sequence is proposed for the development of the objectives so that, based on previous knowledge and experience, they can build new knowledge and acquire a vision of chemistry as a science, which will eventually be useful in their daily lives and even in their professional practice. The didactic sequence presented includes various readings and discussions about Chemistry and the Scientific Method, presentations of chemical concepts and procedures and activities that allow them to connect theoretical concepts with their application. The results indicate that the didactic sequence allows better understanding and meaningful learning.

Introducción

Vivimos una época caracterizada por la abundancia de información y de constantes innovaciones tecnológicas que hace pocos años solo pertenecían a la ciencia ficción y que nos presenta nuevos y constantes retos (Sánchez y Araya, 2012; Molinar, 2018).

Esto obliga a tener un conocimiento científico mínimo que nos permita entender el mundo que nos rodea y tomar mejores decisiones. La Química es un componente importante de la Ciencia moderna que se hace presente en la infinidad de materiales extraordinarios que nos rodean, pero también en constantes amenazas a nuestro entorno y nuestra salud.

En este contexto, una unidad de enseñanza aprendizaje (uea) optativa de Química dirigida a estudiantes no especializados en Química adquiere pertinencia y es un reto mayor y una oportunidad cuando se trata de estudiantes avanzados especializados en Ciencias Sociales y Humanidades. Se trata de que los estudiantes se acerquen con gusto y enriquezcan su formación con conocimientos y conceptos de la Química que les permitan apreciar los recursos materiales existentes en nuestro país y en el mundo y la importancia de conocer sus propiedades y su capacidad de transformación que permite satisfacer las múltiples necesidades de la población (Garritz, 2010).

En la División de Ciencias Sociales y Humanidades de la Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa (CSH-UAMI), las siguientes 9 licenciaturas incluyen a la Química Conceptual como uea optativa a cursar, preferentemente, en el último año de estudios.

Administración
Antropología Social
Letras Hispánicas
Filosofía
Economía
Sociología
Historia
Lingüística
Geografía Humana

Esta uea cubre 9 de un mínimo de 32 créditos optativos extra divisionales a cursar (solamente las licenciaturas en Ciencia Política y Psicología Social no incluyen esta optativa).

La inclusión de este tipo de optativas responde a lo indicado en las Políticas Operativas de Docencia que guian el desarrollo docente en nuestra unidad. Dichas políticas marcan la necesidad de que las carreras impartidas tengan como una característica fundamental la *flexibilidad curricular*.

Esto significa que los planes y programas de estudio

(…) se diseñarán de modo que conjuguen universalidad del conocimiento, profundidad en un campo específico y responsabilidad ante los problemas sociales y ámbitos profesionales. Los alumnos se formarán, en consecuencia, en un campo disciplinario y el plan de estudios al que se inscriban deberá incluir contenidos académicos, prácticas profesionales y enfoques de otras disciplinas

Políticas Operativas de Docencia, UAM-I, 2003

En las 9 licenciaturas mencionadas existen también como optativas las uea: Transformaciones Químicas y Estructura de la Materia, las cuales tienen contenidos tradicionales de Química relacionados con la estequiometría y la descripción de la teoría atómica y molecular, sin un enfoque que se dirija a aprovechar aportaciones de otras disciplinas por lo que resultan cursos muy poco demandados por los estudiantes.

Los cursos optativos mencionados no se encuentran seriados, se ofrecen todos los trimestres y comprenden 6 horas de clase por semana impartidas a lo largo de 11 semanas de clase más 1 semana de evaluaciones globales.

La uea Química Conceptual tiene como objetivos generales:

- Resolver problemas químicos básicos
- Conocer algunas técnicas básicas de química
- Traducir información a través de los dominios gramatical, matemático, químico y gráfico
- Comunicar claramente en forma oral y escrita los resultados obtenidos en la solución de problemas

La extensión de los contenidos y la amplitud de los objetivos hacen necesario establecer estrategias que permitan cubrir los contenidos en los tiempos, profundidad y enfoque adecuados.

Estos contenidos incluyen:

Método científico
Modelos en la Química
Técnicas básicas de la Química experimental
Información Química
Química de Frontera
Los retos de la Química en el siglo XXI

Estos contenidos están dirigidos a desarrollar en los alumnos la capacidad de reconocer y aplicar los elementos del método científico como herramienta para el avance del conocimiento y de la solución de problemas. En este proceso de solución, es necesario conocer los modelos existentes (representaciones conceptuales) que enmarcan los conocimientos acerca de las propiedades y la reactividad de átomos y molécula y que permiten que

la Química sea mucho más que un conjunto abundante de datos.

Por último, esta asignatura tiene como un propósito particularmente estimulante identificar los descubrimientos químicos más recientes y los retos que enfrenta la química en el futuro cercano.

Desarrollo

De acuerdo a Díaz-Barriga (2013), "… el alumno aprende por lo que realiza, por la significatividad de la actividad llevada a cabo, por la posibilidad de integrar nueva información en concepciones previas que posee, por la capacidad que logra al verbalizar ante otros la reconstrucción de la información". En este sentido es importante establecer una serie de actividades de aprendizaje que (considerando los contenidos del curso) recuperen los conocimientos previos de los estudiantes acerca de hechos y problemáticas en contextos reales cercanos a su experiencia, de modo que la información que se presente (conceptos, modelos, leyes,…), tenga sentido, estimule su curiosidad y detone el proceso de aprendizaje.

Las actividades de aprendizaje suponen el establecimiento de una estrategia docente diseñada para resolver problemas identificados en la práctica educativa. En esta estrategia se plantea una serie de actividades que de manera flexible deben orientarse hacia el logro de los objetivos de aprendizaje propuestos (Montes de Oca y Machado, 2011).

La secuencia didáctica está dirigida a grupos heterogéneos de 30 alumnos del último año de las licenciaturas mencionadas de CSH-UAMI, a los cuales se les aplicó un cuestionario para conocer las expectativas respecto a la asignatura. Este cuestionario incluía una revisión no explícita de los objetivos del curso. Luego de aplicado el instrumento diagnóstico, se analizaron los resultados, y se encontró que los estudiantes no tenían una idea clara de los objetivos y contenidos de curso. Con fundamento en este análisis, los estudiantes solicitaron una realimentación con la finalidad de conocer el programa a detalle y comprometerse en su desarrollo.

La secuencia didáctica propuesta está dirigida a identificar, de acuerdo con el contenido sintético de la asignatura, a la Química como una ciencia, con un método y una historia que se ubica en diferentes contextos y que puede ejemplificarse en la formulación de la Tabla Periódica de los elementos y su uso como un compendio de información y un marco de referencia para la comprensión de la reactividad química.

Tabla 1. Secuencia didáctica

Actividad propuesta	Propósito
Actividad 1. Evaluación diagnóstica.	Conocer las ides previas de los estudiantes acerca de los objetivos y contenidos del curso.
Actividad 2. Presentación del tema. El método científico. ¿Qué elementos conforman al método y al pensamiento científico?	Recuperar el conocimiento e interés que despierta la ciencia y las aportaciones que ha dado a nuestra forma de vida en la actualidad, más allá del ámbito académico.
Actividad 3. La Química como Ciencia. ¿Cuándo surge la Química como una Ciencia?	Reconocer a la Química no como a la colección de sustancias y datos conocidos, sino como una Ciencia con un método para acercarse a la solución de los problemas.
Actividad 4. Personajes científicos en su contexto. Realización de presentación.	Conocer las aportaciones de diversos científicos, en épocas y lugares concretos, que han contribuido al conocimiento y pensamiento científico actual.
Actividad 5. Un día sin Química. ¿Cómo está ligada la Química con la sociedad? Ensayo.	Identificar las aportaciones de la Química a nuestra forma de vida actual y las consecuencias de su hipotética desaparición.
Actividad 6. Formulación histórica de la Tabla Periódica. Debate en torno a los hechos más relevantes del proceso.	Conocer los hechos y razonamientos que llevaron a la formulación de la Tabla Periódica de los elementos como la conocemos actualmente.
Actividad 7. Linea del tiempo. La ciencia en los últimos años.	Construir un gráfico que ilustre el avance reciente de la ciencia en el que los estudiantes se ubiquen como testigos y beneficiarios de este proceso.
Actividad 8. La importancia de cada elemento. Ensayo.	Conocer las propiedades de los diferentes elementos de la Tabla Periódica y su diferentes aplicaciones.

La secuencia didáctica anterior tiene como tarea principal involucrar a los estudiantes en la construcción de su aprendizaje, haciéndolos partícipes reflexivos de éste, con la finalidad de construir puentes entre lo aprehendido y la vida cotidiana. Al hacer esto, se dan cuenta de las aportaciones de la Ciencia y de la Química en particular.

Como parte de la evaluación diagnóstica se presentan las siguientes preguntas:

- ¿Qué sentido tiene dividir el conocimiento en disciplinas? ¿Qué problemas implica dicha división? ¿Qué criterios se han empleado para su diferenciación?
- ¿A qué profesión te gustaría dedicarte si tuvieras que elegir dentro del campo de las ciencias básicas y la ingeniería? Enumera las disciplinas científicas y las tecnologías relacionadas con la profesión elegida.
- Explica en qué consiste el método científico. ¿Qué aspectos o contenidos de ciencias recuerdas haber estudiado en cursos anteriores? ¿Realizaste algún trabajo práctico en el laboratorio? ¿Qué experimentos recuerdas?
- ¿Qué problemas o preguntas te gustaría abordar en este curso?

Lo anterior sirve de base al desarrollo de los contenidos del curso y es una referencia constante al discutir la cercanía de nuestra propia experiencia con los temas tratados.

Cada una de las actividades propuestas proporciona evidencias (presentación de ensayos, ejercicios sobre situaciones concretas, así como ejercicios y examenes) que se utilizan para integrar la evaluación final (sumativa).

La evaluación de las actividades anteriores se vincula a los objetivos del curso y forma parte integral de la secuencia didáctica. La evaluación tiene una función didáctica pues, si se realiza oportunamente, retroalimenta el aprendizaje del estudiante y proporciona al profesor elementos para mejorar su práctica docente.

Conclusiones

La actitud entusiasta de los estudiantes para enfrentar y desarrollar temas en los que no son expertos, sino que surgieron a lo largo del desarrollo de la secuencia didáctica, siguiendo sus propias inquietudes, se tradujo en el compromiso y dedicación que imprimieron a las actividades realizadas, así como al clima de confianza que se estableció en el aula.

La secuencia de aprendizaje se desprende de los objetivos del curso y se enriquece con los resultados del diagnóstico realizado. La evaluación formativa a lo largo del desarrollo de las actividades realimenta la secuencia de aprendizaje y evita que la evaluación se reduzca a la tradicional aplicación de exámenes.

La evaluación sumativa toma en cuenta las evidencias acumuladas y proporciona al estudiante una medición de los logros alcanzados que, al transparentarse desde el inicio, permiten un desarrollo del curso sin sobresaltos.

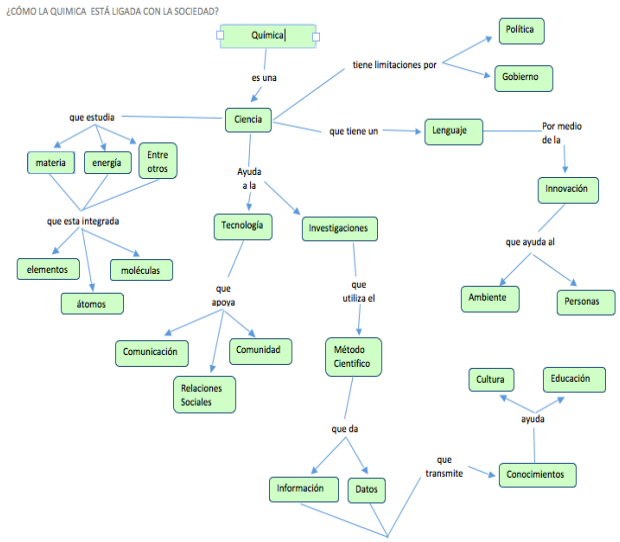


Figura 1. Ejemplo de evidencia correspondiente a la actividad 5.

Las actividades propuestas fueron evaluadas utilizando rúbricas específicas comunicadas previamente.

Durante la exposición de los ensayos y presentaciones realizados por los estudiantes, como parte de la evaluación formativa, se establece un proceso de coevaluación que fortalece el proceso de aprendizaje.

De la información obtenida en la evaluación diagnóstica se desprende que la mayor parte de los estudiantes tienen una buena disposición a profundizar en sus conocimientos de Química, a partir de la limitada exposición que tuvieron en secundaria y preparatoria. Sin embargo, es limitado el conocimiento previo que tienen de los objetivos y contenido de la asignatura a la que se inscribieron.

Al finalizar el curso los resultados muestran una mejor percepción de los estudiantes respecto a las aportaciones de la Química y a los beneficios de la existencia de un Método Científico cuyos elementos son de utilidad más allá del ámbito científico, reconociendo que constituyen una herramienta poderosa para medir la validez de conceptos y juicios que pueden encontrarse en su vida diaria.

La sistematización de la práctica docente a través de una secuencia didáctica permite al docente anticipar situaciones que motiven al estudiante a construir su aprendizaje fortaleciendo el desarrollo de habilidades conceptuales, procedimentales y actitudinales a través de tareas específicas (lectura, escritura, análisis crítico y reflexión de los conceptos, procesos, modelos e historias descritas). Todo esto con la finalidad de alcanzar en los alumnos una formación integral y una visión amplia del mundo en el que viven y en el que se desarrollarán profesionalmente.

Referencias

Díaz-Barriga A. (2013). Guía para la elaboración de una secuencia didáctica. UNAM. Recuperado jun 15 del 2019, http://www.prepa6.unam.mx/dominop6/assets/propuestas/DiazBarriga_Guia-secuencias-didacticas.pdf

Garritz, A. (2010). La enseñanza de la química para la sociedad del siglo XXI, caracterizada por la incertidumbre. *Educación Química*, 21, (1), 2-15.

Molinar, M (2018). La educación que necesitamos ante los retos del futuro. Observatorio de Innovación Educativa. Tecnológico de Monterrey. Recuperado el 15 de junio de 2019 de https://observatorio.tec.mx/edu-bits-blog/educacion-ante-retos-del-futuro

Montes de Oca R. N. y Machado R, E. F. (2011). Estrategias docentes y métodos de enseñanza-aprendizaje en la Educación Superior. *Humanidades Médicas*, 11(3), 475-488

Políticas Operativas de Docencia de la Unidad Iztapalapa. (2003) UAM. Recuperado el 9 de junio del 2019 de http://www.izt.uam.mx/index.php/politicas/

Sánchez M.C., Araya R.G. (2012). Desafíos de la educación en la sociedad actual. *Diálogos educativos*, (24), 55-69.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Uso de software de química cuántica para estudiar los conceptos en los mecanismos de reacción

Alvarez Valencia Lucia[1], Hernández Pérez Isaías[2], Domínguez Soria Víctor[3], González Torres Julio[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, CBI, Área de Física Atómica Molecular Aplicada, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, CBI, Área de Química Aplicada, CBI, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, CBI, Área de Química de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: vdds@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
06/noviembre/2019

Palabras clave:
Aprendizaje con apoyo de software, Teoría del estado de transición, Química computacional

Keywords:
Multidisciplinary learning, Transition State Theory Computational Chemistry

RESUMEN

Este trabajo presenta una forma multidisciplinaria de estudiar los conceptos abstractos de las materias de química orgánica y cinética y catálisis; a través del uso de software científico– ORCA, gnuplot, wxmacmolplt – y de lenguajes de programación – bash y awk–. Se estudian los conceptos de estado de transición, coordenada de reacción y superficies de energía potencial en moléculas. Las herramientas visuales dinámicas y los modelos 3D, sin duda mejoran el entendimiento de la estructura molecular y de las reacciones químicas, dando lugar a un mejor aprendizaje de la química. Además, la metodología está diseñada para que los alumnos que cursan el tercer año de la carrera en ingeniería (o licenciatura) en química, puedan desarrollar estos conocimientos, que servirán más allá de su aprendizaje universitario ya que involucran una parte de alfabetización computacional.

ABSTRACT

In this work a multidisciplinary study to grasp the most abstract concepts in organic chemistry is presented. With the use of state-of-the-art software's – ORCA, gnuplot, wxmacmolplt – and programming languages – bash and awk – concepts like: the transition state, reaction coordinate, and potential energy surface are studied. There is no doubt that 3D visualization tools, and dynamic molecular modelling, enhance and optimize the learning of molecular structure and reaction pathways theory, easing the chemistry knowledge. Moreover, the present methodology is designed so that undergraduate students in their third year in the curricula of a chemical engineering or chemical sciences, could develop these technical skills which will be useful beyond their bachelor studies because they involve computer literacy.

Introducción

La enseñanza de la química recae inherentemente en el uso de modelos – tanto geométricos como matemáticos – para representar a los átomos y moléculas. El objetivo es comprender cómolas propiedades electrónicas y geométricas en su conjunto guían los cambios químicos fenomenológicos de las moléculas(Bennie et al., 2019). Para muchos estudiantes, sobre todo aquellos que no tienen intenciones de profundizar en el aspecto molecular de las reacciones, la química y la ciencia de materiales, son temas difíciles, ya que se enfrentan al reto de armar un modelo mental a escala humana, que les permita intuir cómo los átomos y las moléculas se relacionan conlosfenómenos macroscópicos.

Una pieza importante en el desarrollo del aprendizaje de la químicaes desarrollar la capacidad de abstraer a los átomos y moléculas, esto se puede obtener generando modelos de visualización dinámicos, que permitan observar las propiedades geométricas y electrónicas de átomos y las relaciones que hay entre moléculas(Grushow Reeves, 2019; Ochterski, 2014). La importancia de visualizar dichos modelos recae en el hecho de que los cambios moleculares no son usualmente observables directos(Bennie et al., 2019).

El diseño de modelos visuales para conceptos abstractos en química, ha demostrado que facilita a los estudiantes la captación y retención del significado. Propiciando que tengan una comprensión más completa de los términos y que realicen con mayor facilidad conexiones entre conceptos afines. Por lo tanto, el modelado molecular junto con el desarrollo de conceptos químicos permite mejorar las habilidades de razonamiento crítico además de perfeccionar la intuición química de los estudiantes (Gasyna & Rice, 1999; Hessley, 2009).

La química computacional se ha convertido, en una herramienta importante para el avance de la ciencia química. Desde 1998 cuando Walter Kohn y John Pople ganaron el premio nobel por su trabajo en la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), los métodos computacionales empleando química cuántica han tenido un boom a nivel mundial en el desarrollo de la investigación química(Jain, Shin, & Persson, 2016). Debido al incremento en las aplicaciones de esta rama de la química, muchas universidades – Oxford University(Oxford, 2019), Illinois Institute of Technology(IIT), University of Chicago(Gasyna & Rice, 1999) – han incorporado dentro de su plan de estudios la enseñanza de la química computacional.

La capacidad de utilizar las computadoras para resolver miles de ecuaciones en un abrir y cerrar de ojos hace posible realizar cálculos virtualmente difíciles que generan resultados significativos en poco tiempo. Ya sea que esos cálculos sean de mecánica cuántica, mecánica estadística o que se examine la dinámica molecular, el mayor poder de la química computacional moderna es la posibilidad de visualizar los resultados de estos cálculos de manera que proporcionen una visión química más conceptual. Transformando así la manera en que se analizan muchos de los problemas de química, haciendo posible la simulación y diseño de procesos que de otra manera sería imposible.(Gasyna & Rice, 1999; Grushow & Reeves, 2019).

Otro motivo por el cual la química computacional está siendo incorporada en estas universidades, es que los alumnos hacen uso pleno, y además generan, códigos y metodologías computacionales, poniendo en práctica los conocimientos en programación, algebra lineal, física y química que se han adquirido en los primeros años de la licenciatura. Estos conocimientos se diferencian de las simulaciones en procesos ingenieriles, ya que la mayoría del software que se usa para conocer las propiedades electrónicas de las moléculas no tiene una interfaz gráfica (GUI por sus siglas en inglés). Por lo que el uso de código y de algoritmos de procesamiento de datos se debe hacer por cuenta del alumno.

Hasta hace unos años, uno de los impedimentos que presentaba la química cuántica computacional, evitando que se expandiera hacia otras universidades, era que el tiempode cálculo que teníanlos códigosque se utilizaban era alto(Esselman & Hill, 2016), además la capacidad de las computadoras no permitía que se utilizara por más de tres alumnos. El factor económico era otro punto de presión, el hardware que se necesitaba era muy costoso (rondando los $150,000.00 MXN al 2019), además el sistema operativo donde funcionaban los paquetes, al igual que los paquetes mismos, eran emitidos con licencias que superaban los presupuestos de universidades pequeñas.

¿Qué es lo que ha cambiado? La evolución que ha tenido la ideología del desarrollo de código libre (*open source*) ha hecho que los programas computacionales y los sistemas operativos que los contienen – Linux en cualquiera de sus versiones – sea en la mayoría de los casos libre y gratuito(O'Reilly, 1999). El *open source* es una ideología de desarrollo de *software*, la cual involucra a cientos (en algunos casos miles) de personas de cualquier parte del mundo que se involucran en el desarrollo y mantenimiento de software. Estas comunidades de *open source* se componen por voluntarios trabajando, sin ninguna remuneración económica, para que el código que escriben sea libre – es decir cualquiera puede modificar el código fuente –, y gratis, aunque en ocasiones hay un cobro pequeño(Stewart & Gosain, 2006).Este tipo de estructura organizacional hace que los involucrados en el proyecto realicen sus actividades con una gran calidad y

disposición que evita las ineficiencias que ocasiona los proyectos cuya propiedad intelectual es restringida. Estos últimos son obsoletos rápidamente, y los procesos de prueba, reparaciones de errores y liberación de nuevas versiones ocurren muy lento y con costo extra al usuario(Kogut & Metiu, 2001).

En este trabajo sepresenta una metodología que permite calcular y visualizar la estructura electrónica y geométrica de compuestos químicos, facilitando la comprensión de los conceptos: mecanismo de reacción, estado de transición y distribución electrónica, utilizando únicamente software gratuito y en su mayoría libre.

Al utilizar estas herramientas computacionales, los estudiantes no solo incrementarán su compresión de la estructura química, sino que, además, adquirirán fluidez en el uso de software sofisticado, proveyendo un beneficio en la forma de habilidades matemáticas y de alfabetización computacional, el cual será de uso práctico más allá de su educación universitaria.

Metodología

El diseño de la enseñanza de la química computacional, recae intrínsecamente en la habilidad y conocimientos del profesor que impartirá la clase, y no del material y recursos con los que cuente la institución. El hardware y software que se utilizan en este trabajo son comunes en cualquier institución de educación superior.

Requerimientos para el desarrollo de los cálculos

Hardware

Se necesita el uso del laboratorio de cómputo de la institución, debido a que los programas están en un servidor externo, cualquier computadora se ajusta a los requerimientos. Todas ellas deben tener conexión a internet lo cual es un requisito fácil de cumplir en prácticamente cualquier laboratorio de cómputo moderno.

El servidor al cual estarán conectados los alumnos debe por lo menos tener los siguientes requerimientos para que las prácticas puedan realizarse en un intervalo de hora y media:

- Computadora con dos discos HDD de 1 TB.
- Procesadores multicores (AMD Opteron, Intel i5 o superior)
- Memoria RAM de 8 GB o superior.

Los demás requerimientos, como por ejemplo tarjeta de internet, video y fuente de poder se pueden considerar como estándar a cualquier computadora con estos elementos.

Software

El sistema operativo que debe tener el servidor externo es Linux en cualquiera de sus versiones. Los siguientes programas gratuitos – y en algunos casos libres – son necesarios para hacer la práctica:

- ORCA(Neese, 2012), es un programa de química cuántica que es desarrollado en el Instituto Max Plank, y que es utilizado en la investigación de avanzada.
- Gnuplot (Thomas & Kelley, 2013), es un programa de graficación de datos creado por la comunidad *open source*, produce gráficas de gran calidad y se especializa en la graficación de gran cantidad y de arreglos complejos de datos.
- Macmolplt (Bode & Gordon, 1998), es un programa de visualización de moléculas y algunas propiedades, el cual es desarrollado por el departamento de química de la Universidad Estatal de Iowa.
- Cmdr (Vasko, Kempt, & Staneck, 2016), es un emulador de la terminal de bash de Linux, que se puede instalar en los sistemas operativos windows.

Arreglo del sistema

Las computadoras de este laboratorio, suponiendo que tienen Windows como sistema operativo, deben tener instalado los programas cmdr y macmolplt, el primero le permitirá conectarse de manera remota al servidor y realizar las tareas necesarias. En el servidor, que está bajo el control del profesor, se encuentra instalado el programa de química cuántica ORCA y gnuplot bajo el ambiente Linux. Dentro del servidor se crearán cuentas para cada uno de los estudiantes, por lo que se podrá operar de manera simultánea los cálculos a realizar. La figura 1, ilustra la arquitectura que tendrán las computadoras.

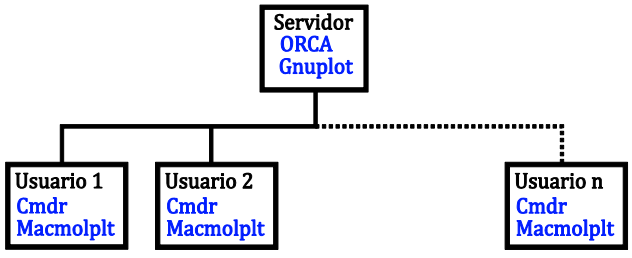


Figura 1. Esquema que representa el arreglo que deben tener las computadoras y los programas internos, laslíneas indican que hay una conexión a través de internet.

Otra de las ventajas de este arreglo es que las computadoras se pueden conectar al servidor no importando donde se encuentre el alumno. Es decir, si los

alumnos quieren revisar sus avances, o realizar prácticas más avanzadas, no es necesario estar en el laboratorio de cómputo, sino que desde su casa podrán desarrollar las mismas actividades.

Detalles computacionales

Los cálculos de estructura electrónica se realizarán con el programa orca-3.0.1, el cual tiene implementado DFT y los algoritmos de optimización de geometría. Para representar la estructura electrónica de los átomos en juego utilizaremos las bases TZVP(Schäfer, Huber, & Ahlrichs, 1994). Para obtener la energía del sistema en estudio se utiliza el funcional de intercambio – correlación electrónica PBE, el cual toma en cuenta los gradientes electrónicos presentes en la molécula mediante el gradiente aproximado generalizado (GGA)(Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996).

Los cálculos de optimización de energía se hicieron sin ninguna restricción geométrica, mientras que, en los mecanismos de reacción, se siguió una ruta específica congelando una coordenada de reacción: el ángulo de giro en el caso del etano. El criterio de convergencia para la energía es de $1X10^{-5}$ eV.

Los cálculos se realizaron en la computadora fismol8 del Laboratorio de Física Atómica Molecular Aplicada (LabFAMA) de la Universidad Autónoma Metropolitana, la cual cuenta con un procesador AMD Athlon II a 800 MHz y seis núcleos los cuales pueden trabajar en paralelo, además tiene una memoria RAM de 8 GB, todo esto bajo el sistema operativo CentOS.

La molécula seleccionada como caso de estudio es el etano, con el cual realizaremos un diagrama de Newman (Figura 2) y generaremos una gráficade energía versus ángulo de rotación.

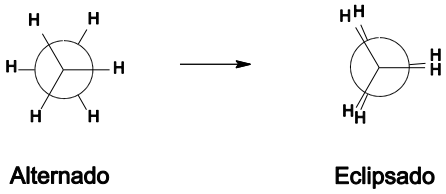


Figura 2. Modelo para el caso de estudio. Se muestran los diagramas de Newman para la molécula de etano.

Detalles técnicos para la realización

Los alumnos deberán instalar los programas en la computadora asignada. Luego, podrán seguir los pasos que se encuentran de manera gratuita en la página del LabFAMA https://www.molphys.org(Gonzalez, Neria, & Cipriano, 2019). Con estos tutoriales, los alumnos solo deberán descargar los archivos que contienen la información para realizar los cálculos y la graficación.

Metodología

Diseño de la molécula

La estructura geométrica de una molécula está relacionada con los fenómenos de atracción y repulsión que existen entre los átomos que la conforman. A nivel atómico las fuerzas que gobiernan la estructura de la molécula son: i) las atracciones eléctricas que existen entre los electrones y núcleos, ii) las repulsiones núcleo–núcleo y electrón–electrón. Además, debido a que los electrones son cargas en movimiento se tienen que tomar los efectos magnéticos tantoiii) el momento magnético orbital como el ocasionado por la naturaleza intrínseca del electrón el iv) momento magnético espín electrónico. Este último genera fuerzas que no tienen un análogo en el mundo macroscópico y se relacionan directamente con el principio de exclusión de Pauli y el principio de incertidumbre de Heissenberg. A pesar de todas estas fuerzas atómicas, no es imposible utilizar la intuición que se nos ha legado (nuestra atracción por la simetría) y en ciertos casos, hacer una aproximación de la geometría del sistema. La geometría presupuesta se encuentra alejada de las distancias y ángulos de enlace del estado de mínima energía, pero servirá como arranque para que el programa pueda iniciar la búsqueda de la geometría de mínima energía.

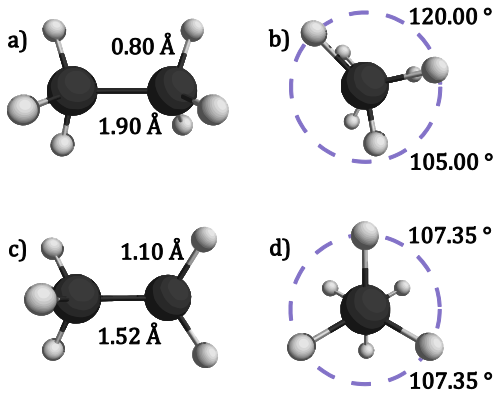


Figura 3. Modelos visualizados con el programa Macmolplt, las esferas grises y blancas representan al carbono e hidrógeno, respectivamente. La primera columna muestra lageometría de arranque con la vista a) lateral y b) de los carbonos eclipsados. La segunda contiene los modelos con la geometría ya optimizada por el programa en las mismas orientaciones.

El alumno utilizará el programa Macmolplt y utilizando las herramientas que vienen en el programa, diseñará la geometría de arranque del programa. La figura 3, ilustra la diferencia entre la geometría de inicio construida y la geometría final obtenida con el programa.

Después para encontrar el estado fundamental de la molécula, los siguientes pasos son necesarios para la optimización de geometría:

- Generar y guardar, con Macmolplt el archivo *.xyz con la geometría de inicio.

- Descargar, en el servidor, utilizando el software *cmdr* el script con las instrucciones pre-escritas para calcular con ORCA, el comando:

$wget www.molphys.org/orca_tutorial/text_info/inputs/geometry_optim.inp

- Copiar las nuevas coordenadas en el archivo *geometry_optim.inp* y enviar a calcular.

$qsub orca-3.0.0.sh

El cálculo tomará entre dos y tres minutos dependiendo de la computadora y entregará la geometría optimizada que se muestra en la figura 3c y d. Con el programa de visualización podemos obtener el modelo 3D dinámico y calcular las distancias y ángulos de enlace entre los átomos de las moléculas.

Superficie de energía potencial del etano

La geometría que se obtiene es el arreglo de los átomos que arroja la menor energía. En otras palabras, con esta distribución de los átomos, la molécula está en su estado de equilibrio. Sin embargo, a nivel macroscópico, los fenómenos como la temperatura, la presión y la energía cinética, pueden sacar del equilibrio a las moléculas cambiando su estructura. Por ejemplo, el efecto del pH puede cambiar de confórmero a una molécula aparentemente estable.

La energía externa que recibe la molécula modifica la estructura electrónica, y por lo tantola geometría (o viceversa), haciendo posible que los átomos tomen otras posiciones, lo cual sacaría del equilibrio a la molécula. Cada movimiento de los átomos en la molécula, traza una línea en un espacio que se le conoce como superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). Así el alejamiento de un hidrógeno en el etano, traza una trayectoria creciente en la PES del etano, al igual que la elongación del enlace C–C, pero en direcciones diferentes. Cada movimiento y rotación de los átomos es un punto en la PES, a la trayectoria de una serie de puntos se le conoce como coordenada de reacción; la Figura 4 representa la PES para una molécula compleja.

Cuando la molécula, o reactivos, se encuentran en equilibrio, cualquiera de las modificaciones en la estructura hará que la energía del sistema crezca.

Existe una coordenada de reacción que conecta a dos mínimos – pueden ser productos y reactivos o distintos confórmeros – en la PES, la cual se diferencia de cualquier otro camino por requerir la menor energía posible. Esta coordenada de reacción, debido al principio de mínima energía, tiene la mayor probabilidad de ocurrencia. Al punto máximo de energía de esta coordenada se le conoce como estado de transición, y se caracteriza por que solo hay una trayectoria en el cambio de la geometría que minimiza la energía, cualquier otromovimiento en la estructura hará que la energía aumente, como se muestra en la figura 4.

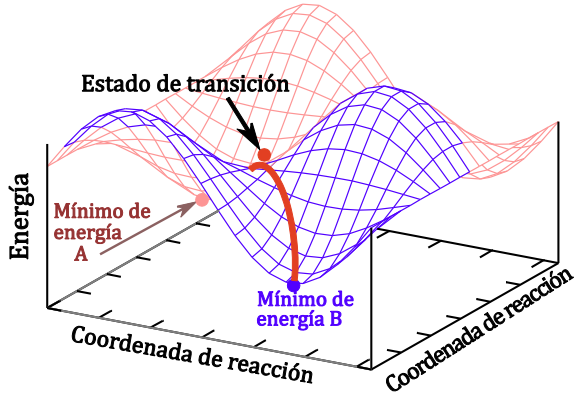


Figura 4. Superficie de energía potencial. Las coordenadas de reacción pueden ser diferencias de distancias [Å] o ángulos de rotación.

En la sección anterior obtuvimos la geometría de mínima energía del etano, la posición de los hidrógenos en la molécula es tal que se encuentran lo más alejados posible (alternada). El archivo de coordenadas *xyz* que arroja el programa contiene la información de la posición de los átomos de manera vectorial como se observa en la ecuación (1),

$$R = \begin{pmatrix} C & x_1 & y_1 & z_1 \\ H & x_2 & y_2 & z_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ Átomo & x_n & y_n & z_n \end{pmatrix} \qquad (1)$$

Luego utilizando la matriz de rotación

$$G_z = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad (2)$$

donde θ es el ángulo en que se va a rotar los vectores (las posiciones atómicas), en este caso solo los primeros cuatro elementos de la matriz de posiciones atómicas se rotarán, manteniendo fijas las siguientes,

$$R(\theta) = R_{i<5}G. \qquad (3)$$

La ecuación (3) genera las nuevas coordenadas para las rotaciones que requiramos, con esto podremos seguir la energía respecto de la coordenada de reacción que es el ángulo que forman los hidrógenos en la proyección de Newman, y con esto encontrar el estado de transición.

La tarea del alumno será generar un script con el lenguaje awk, que realice esta multiplicación, el programa no toma más de nueve líneas de código y no utiliza conocimientos que excedan el primer año de la licenciatura.

Una vez que se generan todas las geometrías de los átomos rotados, se procede a calcular la energía con el programa orca, cada una de las geometrías estará en una carpeta diferente como se ilustra en la figura 5.

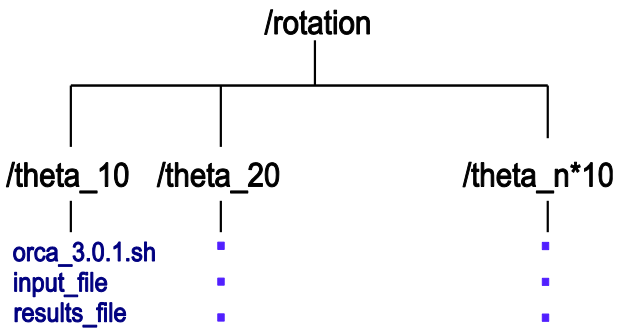


Figura 5. Ilustración de la distribución de las carpetas para todos los cálculos a realizar. Cada uno contendrá los mismos archivos, solo cambia en el archivo de entrada la geometría rotada.

Esto genera una serie de puntos en la curva de energía potencial que se graficará usando gnuplot.

Pero primero para capturar toda la información se hará uso del lenguaje *bash*, lo cual ahorra tiempo y contribuye al desarrollo del lenguaje computacional del alumno.

Para obtener los datos a graficar se deben ejecutar los siguientes comandos:

$find –name 'results' | xargs grep –A3 'TOTAL SCF' | ,

grep 'Total Energy' > data.dat

$sed –i s/\/theta_//g data.dat

$colrm 3 49 data.dat

Estos comandos entregarán los resultados generados en forma de columnas, ya listos para graficar.

Cuál es la ventaja, los alumnos generan curiosidad por el lenguaje de cómputo y observan como incrementan sus capacidades cognitivas y su eficiencia para manejar los datos.

El primer comando busca los resultados de entre todos los archivos generados, los filtra y los entrega a al archivo *data.dat*.

El segundo y el tercer comando limpian las cadenas de caracteres que nos son inútiles y solo conserva la información que deseamos.

Por último, para obtener la gráfica de la curva de energía potencial es necesario bajar el archivo *plantilla. p* de la página de molphys.org y con el archivo de datos que ya procesamos obtendremos la curva de la figura 6.

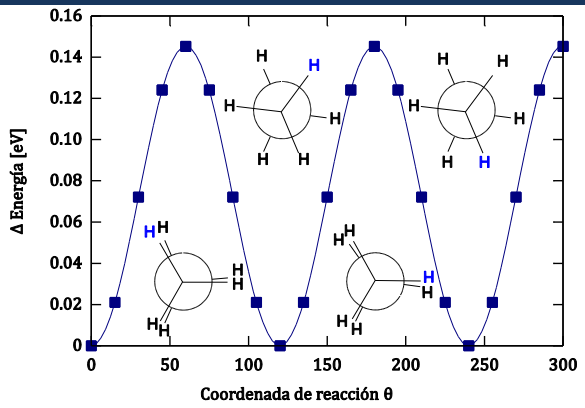


Figura 6. Curva de energía potencial generada con el software gnuplot. La coordenada de reacción es el ángulo que se genera desde la proyección de Newman de la posición de los hidrógenos.

La Figura 6 muestra la coordenada de reacción de mínima energía – la línea gruesa en la PES de la figura 4. Cada rotación de la posición de equilibrio del etano incrementa la energía del sistema hasta llegar a un punto máximo, que corresponde a la geometría donde los hidrógenos, en el diagrama de Newman, se encuentran eclipsados. Este punto es el estado de transición de esta coordenada de reacción, la repulsión eléctrica que sienten los hidrógenos en esta posición se maximiza, si la parte superior de la molécula sigue rotando, su energía comienza a disminuir hasta llegar a otro mínimo en la PES. En este caso, debido a que la molécula es altamente simétrica, las rotaciones generarán una curva tipo sinusoidal, lo cual indica que existen diferentes estados de transición con la misma energía. Si a la geometría eclipsada se comenzara a aumentar o disminuir la distancia C–C, la energía del sistema aumentaría, generando el paso de silla que se observa en la Figura 4.

Conclusiones

Se explicaron los conceptos de superficie de energía potencial, coordenada de reacción y estado de transición, haciendo uso de programas de química computacional, software *open source* y lenguajes de programación. Con esta metodología de trabajo se espera que los estudiantes de las carreras afines a la química profundicen y retengan estos conceptos abstractos y a la vez fundamentales en la ciencia química.

El aprendizaje con apoyo de software incrementa las capacidades cognitivas y de desarrollo laboral del estudiante. En este trabajo se hizo uso de los conocimientos adquiridos en las materias como: estructura atómica y enlace químico, química orgánica, álgebra lineal, electricidad y magnetismo, programación. Con esto se espera que el alumno genere una amplia curiosidad por el uso y desarrollo de herramientas computacionales, que mejoren su desarrollo académico y

lo diferencien de manera sustancial haciéndolo más competitivo y capaz para sus actividades posteriores, ya sea en la industria o en la academia.

El uso de software libre hace que este tipo de prácticas y materias no incrementen el costo para dar una clase, lo cual hace que se pueda desarrollar en cualquier universidad con cualquier tipo de presupuesto. Lo único que se requiere es que el profesor y el alumno estén dispuestos a cambiar de ideología y que no sientan que el desarrollo y utilización de este tipo de software está por encima de las capacidades con las que se cuentan en el segundo año de su carrera.

Referencias

Bennie S.J., Ranaghan K.E., Deeks H., Goldsmith H.E. O'Connor, M.B., Mulholland A.J., Glowacki D.R. (2019). Teaching Enzyme Catalysis Using Interactive Molecular Dynamics in Virtual Reality. *Journal of Chemical Education*, *1*(1), 3. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00181

Bode, B. M., & Gordon, M. S. (1998). Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, *16*(3), 133–138. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9

Esselman B.J., & Hill, N.J. (2016). Integration of Computational Chemistry into the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory Curriculum. *Journal of Chemical Education*, *93*(5), 932–936. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00815

Gasyna Z.L., & Rice S.A. (1999). Computational Chemistry in the Undergraduate Chemistry Curriculum: Development of a Comprehensive Course Formula. *Journal of Chemical Education*, *76*(7), 1023. https://doi.org/10.1021/ed076p1023

Gonzalez J., Neria O., & Cipriano L. (2019). Laboratorio de Fisica Atomica Molecular Aplicada. Retrieved July 30, 2019, from https://molphys.org

Grushow A., & Reeves M.S. (2019). Using Computational Methods To Teach Chemical Principles: Overview. In *Using Computational Methods To Teach Chemical Principles* (pp. 1–10). https://doi.org/10.1021/bk-2019-1312.ch001

Hessley R.K. (2009). A Computational-Modeling Course for Undergraduate Students in Chemical Technology. *Journal of Chemical Education*, *81*(8), 1140. https://doi.org/10.1021/ed081p1140

Jain A., Shin Y., & Persson K.A. (2016). Computational predictions of energy materials using density functional theory. *Nature Reviews Materials*, *1*, 15004. Retrieved from https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.4

Kogut B., & Metiu A. (2001). Open-Source Software Development and Distributed Innovation. *Oxford Review of Economic Policy*, *17*(2), 248–264. https://doi.org/10.1093/oxrep/17.2.248

Neese F. (2012). The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *2*(1), 73–78. https://doi.org/10.1002/wcms.81

O'Reilly T. (1999). Lessons from Open-Source Software Development. *Communications of the ACM*, *2*(4), 32–37. https://doi.org/10.1145/299157.299164

Ochterski J.W. (2014). Using Computational Chemistry Activities To Promote Learning and Retention in a Secondary School General Chemistry Setting. *Journal of Chemical Education*, *91*(6), 817–822. https://doi.org/10.1021/ed300039y

Oxford U. (2019). Computational curricula. Retrieved July 29, 2019, from https://www.ox.ac.uk/admissions/graduate/courses/msc-theoretical-and-computational-chemistry-stand-alone?wssl=1

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, *77*(18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. (1994). Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, *100*(8), 5829–5835. https://doi.org/10.1063/1.467146

Stewart K.J., Gosain S. (2006). The Impact of Ideology on Effectiveness in Open Source Software Development Teams. *MIS Quarterly*, *30*(2), 291–314. Retrieved from http://www.jstor.org/stable/25148732

Technology I.I. of. (n.d.). Chemistry curricula. Retrieved July 26, 2019, from https://science.iit.edu/chemistry/courses

Thomas W., & Kelley C. (2013). Gnuplot: an interactive plotting program. Retrieved from http://gnuplot.sourceforge.net/

Vasko S., Kempt M., & Staneck B. (2016). Cmdr: Console emulator. Retrieved from https://github.com/cmder dev/cmder.git

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Las hojas de cálculo y la enseñanza de la termodinámica aplicada a la ingeniería química en la UAM-A

Sandoval Cardoso David*, Lara Valdivia Araceli, Morales Gómez Juan R.

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
*Autor para correspondencia: dsc@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Enseñanza,
Termodinámica,
Hojas de Cálculo

Keywords:
Education,
Thermodynamics,
Spreadsheets

RESUMEN

Durante años como profesores de ingeniería termodinámica a nivel licenciatura, hemos tenido la oportunidad de aprovechar el software disponible en el mercado para preparar mejor a nuestros estudiantes. Hemos hallado que una hoja de cálculo es una herramienta económica, capaz de efectuar la mayor parte de los cálculos que se realizan en un curso de termodinámica aplicada a la ingeniería, en especial los que requieren de iteraciones. Este tipo de cálculos se presentan con frecuencia, y para el proceso enseñanza-aprendizaje son una desventaja porque consumen mucho tiempo y pueden aburrir o distraer al estudiante. El uso de las hojas de cálculo permite: a) lidiar con esta desventaja, b) aprovechar todos los beneficios de los métodos numéricos que requieren de cálculos iterativos, y c) profundizar más durante el curso. Para ilustrar los últimos puntos presentamos un sencillo ejemplo, y posteriormente discutimos de manera más amplia las ideas presentadas en este resumen.

ABSTRACT

Along many years of teaching engineering thermodynamics at undergraduate level we have had the chance to take advantage of the software available in the market to give our students a better education. We have found that spreadsheets are an economical tool with the capacity to perform most of the typical calculations required in a course of thermodynamics applied to chemical engineering, particularly the calculations which require iterative procedures. This kind of procedures show up frequently during the course, and they are a disadvantage for the teaching-learning process because they can consume a lot of time and the student can be bored or distracted by them. The use of spreadsheets allows to a) cope with this disadvantage, b) take benefit of the numerical methods which require iterative calculations, and c) take a deeper look at the matter of the engineering applications of thermodynamics. To exemplify this last three points we show a solution to a simple problem, and then we discuss further all the ideas addressed in this abstract.

Introducción

En la enseñanza de la termodinámica para la ingeniería química uno de los temas principales es la aplicación práctica de los principios termodinámicos para ladeterminación cuantitativa de variables termodinámicas de interés para la industria química.

Con el paso de los años, para la realizaciónde los cálculos requeridos se han usado diferentes clases de programas de computadora, desde programas escritos en FORTRAN, BASIC o MATLAB, hasta hojas de cálculo de MATHCAD o EES, y simuladores como CHEMCAD y ASPEN.

Las hojas de cálculo (por ejemplo, EXCEL) son programas relativamente baratos en comparación con los softwares mencionados, y eso los hace más asequibles para los estudiantes de ingeniería química a nivel licenciatura. Con las hojas de cálculo se puedenrealizar la mayoría de los cálculos requeridos en los cursos universitarios de termodinámica para la ingeniería química. De hecho, en la actualidad existen libros de texto y artículos que tratan sobre el uso de las hojas de cálculo en los cursos mencionados.

En este trabajo sehablade las ventajas de usar hojas de cálculo durante el proceso enseñanza-aprendizaje de la termodinámica aplicada a la ingeniería química. Se hace hincapié en que las hojas de cálculo sonmuy útiles para aligerar la carga de trabajo de los estudiantes y profesores a la hora de hacer cálculos termodinámicos repetitivos, y que estaclase de cálculos se presentan incluso en las situaciones más simples. También nos interesa resaltar que no se requiere que el estudiante de ingeniería termodinámicasepa programación para sacar provecho de las hojas de cálculo. Este hecho facilita la labor del profesor a la hora de explicar al alumno la forma en que se pueden hacer los cálculos repetitivos.

Metodología

A continuación, se presentan un sencillo ejemplo de cálculos iterativos, el cual muestra: a) que este tipo de cálculos son necesarios para resolver incluso problemas muy elementales; b) las ventajas de usar EXCEL. Con esta base, después abordaremos el tema del uso de EXCEL como una herramienta para facilitar y potenciar el proceso enseñanza-aprendizaje, tema que es la parte medular de este trabajo.

Ejemplo

Enunciado del problema

Dado el estado inicial y la presión final de una sustancia pura, determinar la temperatura final para un proceso isentrópico considerando que la sustancia se comporta como gas ideal y que la capacidad térmica específica es función de la temperatura. Construya una hoja de EXCEL que se pueda utilizar para cualquier sustancia.

Las ecuaciones necesarias son las siguientes:

$$\frac{T}{T_0}=\left(\frac{P}{P_0}\right)^{\left(\frac{R}{\left\langle C_P^{ig}\right\rangle_S}\right)} \tag{1}$$

$$\frac{\left\langle C_P^{gi}\right\rangle_S}{R}=A+\left[BT_0+\left(CT_0^2+\frac{D}{\tau^2T_0^2}\right)\left(\frac{\tau+1}{2}\right)\right]\left(\frac{\tau-1}{\ln\tau}\right) \tag{2}$$

$$\tau=\frac{T}{T_0} \tag{3}$$

Solución

A continuación, en la figura 1 se muestra la tabla de EXCEL propuesta para resolver el problema.

	A	B	C	D	E
1	Constantes para el calor			Datos conocidos	
2	específico de gas ideal				
3	A	3.47		T_0/K	308.15
4	B	1.4500E-03		P_0/kPa	5.66
5	C	0.0000E+00		P/kPa	475.12
6	D	12100.000		P/P_0	83.93
7	ITERACION	τ	$(<Cp^{gi}>_S)/R$	T/K	%error
8	0	1.10	4.05	918.83	
9	1	2.98	4.33	856.74	-6.76E+00
10	2	2.78	4.30	862.90	7.18E-01
11	3	2.80	4.31	862.28	-7.16E-02
12	4	2.80	4.30	862.34	7.18E-03
13	5	2.80	4.30	862.33	-7.20E-04
14	6	2.80	4.30	862.33	7.23E-05
15	7	2.80	4.30	862.33	-7.25E-06
16	8	2.80	4.30	862.33	7.27E-07
17	9	2.80	4.30	862.33	-7.29E-08
18	10	2.80	4.30	862.33	7.31E-09

Figura 1. Hoja de cálculo propuesta para el problema 1.

Las constantes para el calor específico de gas ideal son para agua (estas se pueden cambiar después para la sustancia de interés) y las temperaturas y presiones propuestas como datos conocidos son valores arbitrarios que se pueden alterar según convenga.

El valor de tau en la iteración cero es un valor semilla arbitrario que debe ser diferente de uno para evitar problemas a la hora de aplicar la Ec. (2). El error porcentual se calcula restando la temperatura del paso i de la temperatura del paso i+1 y dividiendo el resultado entre la temperatura del paso i.

Como puede verse, en vez de utilizar el solver las iteraciones se efectúan de forma explicita. La ventaja de este procedimiento es que al cambiar los valores conocidos o las constantes del calor específico la hoja de cálculo recalcula todo de forma automática, haciendo innecesario reusar el solver cada vez que se modifican estas cantidades.

Resultados y discusión

Como puede verse, este tipo de tabla de EXCEL se puede reutilizar las veces que se quiera, lo que puede ahorrar muchas horas de trabajo. Si un cálculo requiere de varios bloques iterativos, para cada bloque se puede construir una tabla semejante en la que se efectúen un número suficientemente alto de repeticiones para obtener un grado de convergencia satisfactorio. Esta simple técnica la hemos probado varias veces y nos ha rendido resultados aceptables.

Lo interesante del asunto es que hemos podido realizar cálculos relativamente complicados con estemétodo sin necesidad de programar. En un principio lo que buscábamos era obtener aproximaciones algo burdas, pero nos encontramos con aproximaciones bastante mejores a las esperadas.

Lo anterior nos permite, sin recurrir a la programación, hacer simulaciones de sistemas simples, mismas que se pueden usar para analizarlos comportamientos de esos sistemas de una maneramás dinámica, incluso durante la impartición de clases.

La simplicidad de la técnica la pone al alcance de muchos estudiantes, incluso aquellos que previamente no han estudiado programación o métodos numéricos, y les permite diseñar sus propias hojas de cálculo para realizar cálculos iterativos por su cuenta.

Al hacer estos comentarios estamos asumiendo que se conoce el esquema iterativo que se debe aplicar. En el caso del ejemplo mostrado, el esquema iterativo que se uso es el sugerido por Smith et al. (2007).

Conclusiones

Poder utilizar cálculos iterativos de la manera explicada amplía en gran manera la gama de casos que se pueden discutir en clase, y hace que sea posible el manejo de modelos matemáticos más complejos que representen ya sea sistemas más complicados o mejores aproximaciones a la realidad.

Aparte de ser fácil de manejar a nivel básico, EXCEL es un programa que en la actualidad se encuentra instalado en un gran número de computadoras, lo que mejora las probabilidades de que los alumnos puedan tener acceso a él, y lo puedan emplear para hacer sus ejercicios para casa, cosa que no ocurre con los paquetes de software más especializados (como los antes mencionados).

Gracias a otros congresos a los que hemos asistido, o a conversaciones que hemos tenido con compañeros profesores, sabemos que otros académicos han trabajado durante años de forma aislada para encontrar diferentes maneras de usar EXCEL. Quizás es ya momento de tratar de sumar esfuerzos y conjuntar resultados. Tal vez se pueda crear en México un sitio WEB especializado en aplicaciones de EXCEL a la ingeniería, en el que se puedan poner al alcance de la comunidad académica ejemplos y explicaciones proporcionados por todos los profesores del país que han trabajado en el tema.

Referencias

SmithJ. M., Van NessH. C., Abbott M. M. (2007). Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 7ª Ed. McGraw-Hill/Interamericana, 171–172.

Percepción del docente sobre la tecnología digital en la docencia e investigación. Caso: profesores-investigadores UAM-A, México, adscritos a Química

Fernández Sánchez Lilia*, Loreto Gómez Carmen Estela, Espínola Sánchez José Martín

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

*Autor para correspondencia: lfs@uam.azc.mx

Recibido:
12/septiembre/2019

Aceptado:
06/noviembre/2019

Palabras clave:
Percepción,
Profesor-Investigador,
Tecnología Digital

Keywords:
Perception,
Professor-Researcher,
Digital Technology

RESUMEN

Este trabajo presenta la percepción del profesor-investigador de la UAM-A sobre la Tecnología Digital TD en la docencia teórica, experimental y la investigación, enel área de la química, con un estudio descriptivo-cuantitativo de caso. Los datos adquiridos de un cuestionario-encuesta, se analizan mediante la estadística descriptiva. Los resultados indican que la investigación es favorecida en el uso de la TD y la menos favorecida es la docencia experimental. La infraestructura tecnológica y las políticas son reconocidas en la investigación y en la docencia teórica. Con base en el análisis se establece la Teoría del Bienestar Financiero.

ABSTRACT

This paper studies UAM-A professor-researcher's perceptions about Digital Technology in theoretical, experimental teaching and research, in chemistry. With a descriptive - quantitative case study. The data acquired from a questionnaire-survey are analyzed using descriptive statistics. The results indicate that research is favored in the use of TD and the least favored is experimental teaching. Technological infrastructure and policies are recognized in research and theoretical teaching. Based on the analysis, the Financial Well-Being Theory is established.

Introducción

La sociedad del conocimiento (Didriksson, 2007; Guzmán; Larios y Chaparro, 2010; Liaw, 2002; Martínez, 2007; Oppenheimer, 2011; Ruiz y Martínez, 2007; Ruiz, Martínez, Noguera y Valladares, 2009; Sangra y González, 2004:22; UNESCO, 2005) y la revolución de la Tecnología Digital TD impactan a la sociedad a nivel global y local, a la educación en general y a la universidad en particular, prioritariamente en los campos de la docencia, la investigación y la difusión de la información. Este desarrollo humano lleva al uso de TD (TIC, plataformas, redes teleinformáticas, y equipos digitales de punta) que propicia la innovación, la creatividad y la competitividad (Torres, Barona y García, 2010) y debido a que a nivel mundial la educación se ve presionada a dar calidad en sus procesos de enseñanza-aprendizaje e investigación, la TD es un medio para intentarlo (Cid, Andrés-Pérez y Zabalza, 2009; Hativa y Goodyear, 2002; Quintero et al. 2010).

Organizaciones internacionales y nacionales en materia de educación cuentan con políticas de apoyo a la profesionalización del docente-investigador en materia de uso de la TD, financiamiento de infraestructura tecnológica y equipamiento (Banco Mundial, 2016; Comisión Europea. 2018[l]; OECD, 2017; UNESCO, 2017[b]). Para el Banco Interamericano de Desarrollo BID (Arias y Cristia, 2014), las nuevas tecnologías abren oportunidades para incrementar los aprendizajes de los estudiantes y reducir brechas entre grupos socioeconómicos. Los gobiernos han invertido fuertemente en aumentar el acceso de los estudiantes a computadoras e internet. Sin embargo, la evidencia sugiere que la infraestructura y la tecnología son necesarias, pero no suficientes, y deben orientarse de manera específica (a través del diseño e implementación de programas efectivos de tecnología) a mejorar los aprendizajes (Arias y Cristia, 2014).

La Asociación Nacional de Universidades e Instituciones de Educación Superior ANUIES. En torno al uso de la TD establece redes de colaboración para una mejora continua de la calidad educativa. (ANUIES, 2000:7, citada en López de la Madrid y Flores, 2011).

Una de las principales necesidades del Sistema Educativo Nacional Mexicano es la de contar con recursos humanos altamente capacitados (PND, 2013; SEP, 2007). Se requiere que el docente se capacite en conocimientos, formación pedagógica; una interacción colaborativa con los alumnos y pares además de un manejo adecuado de la TD.

CONACyT-INFOTEC ha contribuido en el *e-Gobierno*, en la creación de portales ciudadanos y al desarrollo de Ciudades digitales. En actividades de investigación y docencia, INFOTEC está considerado como un centro estratégico en TD.

Las Instituciones Mexicanas de educación superior están inmersas en la era digital (UNAM, IPN, U de G, UV, etc.) y la TD ha sido estudiada como herramienta de enseñanza-aprendizaje y de investigación en estas universidades. (Castillo et al, 2010; Lagunes-Domínguez et al., 2015; Torres, et al., 2010). Así también en universidades extranjeras de América, Europa, África, etc. (Bruenjes, 2001; Jacobsen, 1998; Jimenez, Eliecer y Vivas, 2011; K-12 Wright, 2013; Mosley, 2014; Mwalongo, 2011; Quintero, 2010).

Planteamiento del problema a nivel mundial los sistemas de educación superior están siendo sometidos a fuertes presiones para elevar la calidad de su enseñanza (Cid *et al.,* 2009; Hativa & Goodyear, 2002) e investigación y la TD es un medio para desarrollar dicha calidad A lo largo de las últimas tres décadas las universidades han experimentado el uso de TD en la administración, área académica, de gestión y de investigación, sin objetivos claros de cómo utilizarlas. Además, los profesores no utilizan los recursos tecnológicos en su práctica docente (prefieren el confort de la clase tradicional) o bien las herramientas sólo las usan para actividades básicas como el procesamiento de texto, aunque se cuente con infraestructura, recursos tecnológicos y políticas de uso, necesarios para soportar la TD (Bruenjes, 2001; Castillo et al, 2010; Jimenez, 2011; Lagunes, 2015; Mosley, 2014; Mwalongo, 2011; Torres, et al., 2010). En un estudio realizado en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (Guerrero, 2005), se pone de manifiesto la resistencia de los profesores, para utilizar la TD. Las razones dadas se referían a la necesidad de capacitación en el uso de dichos medios, por un lado y por el otro, a que los profesores mayores de edad mencionaban que seguirían con sus formas de enseñanza sin incorporar la TD (resistencia al cambio) (Rogers, 1995). De ahí la preocupación de las universidades por mejorar sus formas de enseñanza, utilizando la TD; reconociendo la escasez de trabajos acerca de cómo hacerlo y agravado por el hecho de que en las universidades se valora más la investigación que la enseñanza (Cid et al., 2009, UAM-A, 2003), Los investigadores utilizan ampliamente la TD pero en su práctica docente la ignoran.

Enunciado del problema en la UAM-A, institución de educación superior e investigación, en sus áreas de química es necesario indagar el número de profesores en docencia y de investigación que usan o no herramientas tecnológicas en el proceso de enseñanza e investigación.

El propósito de la investigación se plantea a través de la pregunta ¿Cuál es la percepción de los profesores-investigadores de la UAM-A adscritos a química, acerca

de la frecuencia, beneficios, infraestructura tecnológica y políticas; del uso de la TD como apoyo en la docencia y en la investigación en química? La comparación del uso de TD en los ámbitos de la química teórica, práctica e investigación implica saber hacia dónde se inclina el mayor uso y aplicar o construir una teoría que explique los hallazgos (Glaser y Strauss, 1967; Grounded theory en; Guerrero, 2005; Guillemette 2006; Hunt y Ropo, 1995; Mahtani-Chugani, 2009; Páramo, 2015; Pauleen, Corbitt y Yoong, 2007).

Por tanto, el objetivo del trabajo es analizar en la percepción de los profesores-investigadores de química de la UAM-A, acerca de la frecuencia, beneficio, infraestructura, y políticas; de uso de la TD como apoyo en la docencia teórica, experimental y en la investigación científica.

Metodología

Es de corte cuantitativo, con un enfoque descriptivo. La percepciónde l profesor-investigador acerca del uso de la TD se investiga en 4 ejes de análisis o dimensiones frecuencia, beneficios, infraestructura y políticas; de uso. Figura 1.

Figura 1. Describe la variable dependiente (percepción) y las 4 dimensiones de la investigación (variables independientes).

La unidad de análisis es un estudio descriptivo de caso basado en la técnica de cuestionarios-encuestas y un tratamiento estadístico de datos para su análisis. La dimensión espacial es la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco UAM-A, México (institución de carácter público). La muestra se seleccionó por conveniencia entre la población de profesores-investigadores de química, la mayoría con estudios de posgrado y de tiempo completo que imparten clases y/o que realizan investigación: 10 profesores-Investigadores de docencia, 10 de laboratorio y 10 de las áreas de Investigación. El instrumento para medir la percepción es la respuesta a preguntas cerradas.

Los datos proporcionados por los cuestionarios USOHTD (para la docencia teórica, la experimental y la investigación) fueron tratados en una hoja de cálculo Excel con una escala Likert (Matriz uso HTD), obteniéndose la media de las respuestas por docente y por dimensión (4 dimensiones).

Las categorías empleadas en los cuestionarios-encuestas son ordinales y numéricas Tabla 1.

Tabla 1. Categorías empleadas en los cuestionarios USOHTD.

CATEGORÍA ORDINAL	CATEGORÍA NUMÉRICA
Nada / Muy en desacuerdo	1
Poco / En desacuerdo	2
Regular / De acuerdo	3
Aceptable / Aceptablemente de acuerdo	4
Muy aceptable / Completamente de acuerdo	5

Fuente; Elaboración propia.

Las siguientes figuras muestran las preguntas de cada dimensión que se repiten con adecuaciones para los tres ámbitos de estudio.

La figura 2 corresponde a la dimensión frecuencia de uso de TD con 8 preguntas.

La figura 3 a la dimensión beneficios con 2 preguntas, la figura 4 corresponde a la infraestructura tecnológica con 8 preguntas y la figura 5 a la dimensión de las políticas con 6 preguntas.

Los cuestionarios (3) constan de un total de 31 preguntas o ítems tomando en cuenta los datos del profesor y las preguntas anidadas en los ítems 8 y15.

Frecuencia de uso HTD 8 preguntas El ítem 8 consta de 16 HTD	7-14	7. Usa HTD en su práctica docente 8. Qué tanto utiliza las siguientes HTD.... 9. Si su aula cuenta con medios tecnológicos ¿Desarrolla sus clases utilizándolos? 10. La UAM-A ofrece cursos para que los profesore aprendan a usar las HTD 11. Asiste a talleres y cursos de manera virtual para actualizarse 12. Usar HTD requiere invertir más tiempo en la preparación de clases 13. Usar HTD, como redes sociales y plataformas implica más dedicación del docente para revisa el trabajo del alumno 14 Usar HTD implican un gasto extra Para contestar las preguntas de este eje se estableció cinco opciones de respuesta: a) nada, b poco, c) regular d) aceptable y, e) Mucho.

Figura 2. Eje de análisis: Frecuencia de uso

Fuente: Elaboración propia. HTD Herramienta TD

Beneficios El ítem 15 consta de 9 beneficios	15-16	15. Usar HTD trae beneficios a la enseñanza 16. Las HTD propias o de la UAM-A han contribuido a mejorar la impartición de sus clases Para contestar las preguntas de este eje se estableció cinco opciones de respuesta: a) muy desacuerdo, b) en desacuerdo, c) ni de acuerdo ni en desacuerdo, d) de acuerdo y, e) muy de acuerdo.

Figura 3. Eje de análisis: Beneficios

Infraestructura tecnológica 8 preguntas Para contestar las preguntas de este eje se estableció cinco opciones de respuesta: a) nada, b) poco, c) regular d) aceptable y, e) Mucho.	17-25	17. ¿Cuenta con computadora en su casa? 18. ¿Cuenta con internet en su casa? 19. ¿Cuenta con computadora de uso personal en cubículo? 20. ¿Cuenta con internet en su cubículo? 21. Es conveniente invertir en infraestructura tecnológica 22. Es importante contar con una computadora en cubículo 23. El aula tiene las condiciones tecnológicas digitales para una clase 24. La institución le brinda el apoyo para utilizar las tecnologías HTD 25. La infraestructura tecnológica es suficiente para los profesores de tiempo completo

Figura 4. Eje de análisis: Infraestructura

Fuente: Elaboración propia. HTD Herramienta TD.

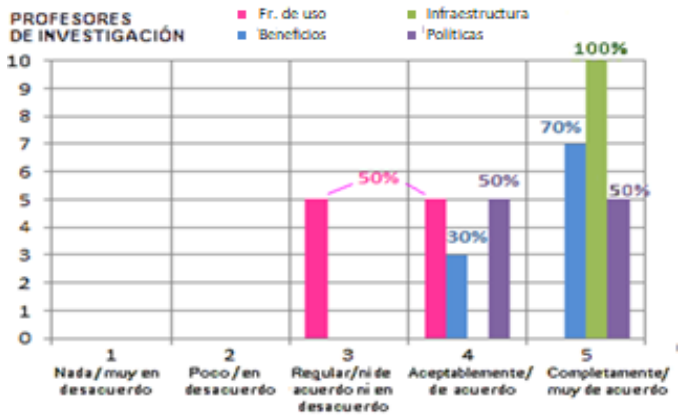
Percepción de políticas 6 preguntas	26-31	26. Es importante el uso de las tecnologías o HT la enseñanza y el aprendizaje 27. La tecnología genera cambios en el modo de enseñanza 28 Poseo los conocimientos necesarios para ut las HTD en mi práctica docente. 29 Es importante invertir en capacitación de las orientada a los recursos humanos 30 Existe difusión en el uso de HTD en la enseñanza y aprendizaje 31 Se cuenta con personal capacitado en el uso las HTD y que apoya al profesorado Para contestar las preguntas de este eje se estableció cinco opciones de respuesta: a) nada poco, c) regular d) aceptable y, e) Mucho.

Figura 5. Eje de análisis; Políticas

Resultados y discusión

La gráfica 1 muestra en forma de barras los resultados de la encuesta USOHTD aplicada a los investigadores de química.

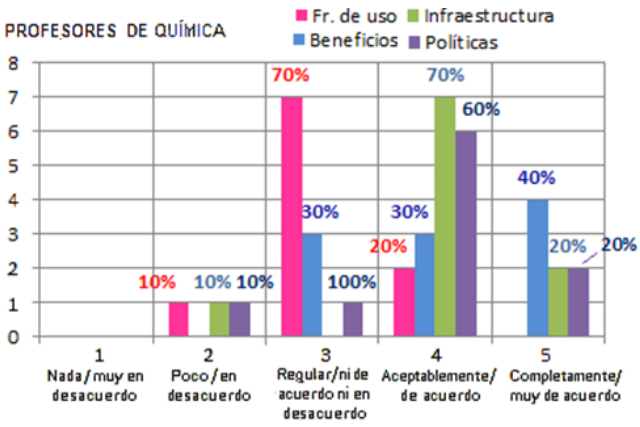
Las dimensiones beneficios, infraestructura y políticas están bien establecidas en este ámbito. la frecuencia de uso de la TD se encuentra en un 50% de respuestas iguales de la muestra en la categoría" Aceptablemente"



Gráfica 1. Resultados porcentuales de los profesores en su percepción del uso de TD en su labor de investigación.

Fuente: Gráfico elaborado con datos obtenidos de las respuestas del cuestionario USOHTD. Ámbito de investigación.

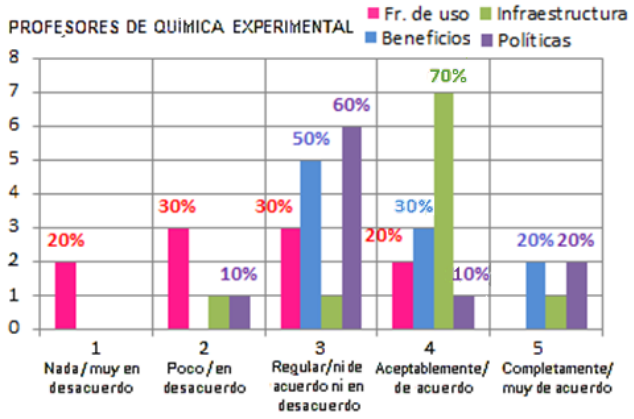
La grafica 2 muestra en forma de barras los resultados del análisis del cuestionario USOHTD aplicado a los profesores de la docencia teórica en química. El 40% de los profesores están completamente de acuerdo que usar TD trae beneficios a la enseñanza, pero solamente el 70% la usa regularmente. A diferencia del ámbito de la investigación los docentes de la teoría bajan una categoría en el uso o conocimiento de la infraestructura, aceptablemente el 70%, y aceptablemente el 60% conoce de políticas.



Gráfica 2. Resultados porcentuales de los profesores en su percepción del uso de TD en su labor de la docencia teórica en química.

Fuente: Gráfico elaborado con datos obtenidos de las respuestas del cuestionario USOHTD. Ámbito de la teoría.

La Gráfica 3 muestra los resultados del cuestionario-entrevista uso HTD el ámbito de la docencia experimental en forma de barras. A diferencia de los resultados anteriores estos docentes usan menos la TD, sólo el 20% está de acuerdo en usarla, aunque el 70% conoce o tiene infraestructura. En cuanto a conocimiento de políticas el 60% y el 50% en beneficios conoce regularmente.



Gráfica 3. Resultados porcentuales de los profesores en su percepción del uso de TD en su labor de la docencia experimental en química.

Fuente: Gráfico elaborado con datos obtenidos de las respuestas del cuestionario USOHTD. Ámbito experimental.

Análisis de los gráficos. -El ámbito de la Investigación no presenta profesores-investigadores en las categorías 1 y 2 es decir, ellos no están en desacuerdo en usar HTD en su labor científica de investigación. Un 50% está de acuerdo en usarlas, no obstante que el 100% están completamente de acuerdo que hay infraestructura, el 70% está completamente de acuerdo que usar HTD trae beneficios y un 50% está completamente de acuerdo de que hay políticas.

- En el ámbito de la docencia teórica en química a simple vista se observa que no hay profesores en la categoría 1 de no usar HTD, aunque si hay un 10% de profesores que caen en la categoría 2 es decir que las usan poco, la mayor frecuencia de uso cae en la categoría 3, es decir que un 70% las usan regular (ni mucho ni poco) no obstante que el 40% de profesores están completamente de acuerdo en que usar HTD trae beneficios, el 70% están de acuerdo que hay infraestructura y un 60% están de acuerdo en que hay políticas.

- En el ámbito de la docencia experimental en química se observa que existen profesores en la categoría 1 y 2 es decir 20% de los profesores no las usan en el laboratorio de química, 30% las usan poco, el 30% las usa regular (ni mucho ni poco) solo el 20% está de acuerdo en usarlas.

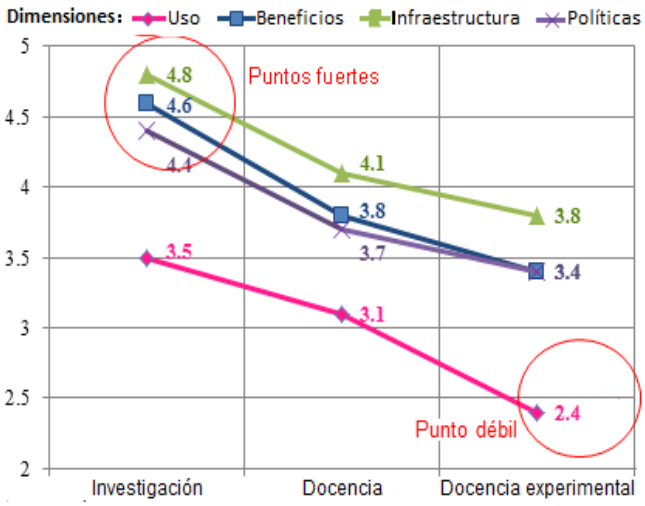
Media aritmética. La siguiente Tabla 2 compara los resultados de las medias aritméticas obtenidas para cada ámbito en las cuatro dimensiones estudiadas acerca de la percepción sobre la utilización, concepción y creencias de los profesores con relación a las HTD en su práctica docente y de investigación.

Tabla 2. Medias aritméticas obtenidas de los datos del cuestionario USOHTD en los ámbitos de Investigación y Docencia en Química.

Ámbitos de Química	Fr. de uso	Benefi-cios	Infraestruc tura	Políticas
Investigación	**3.5**	**4.6**	**4.8**	**4.4**
Docencia	**3.1**	**3.8**	**4.1**	**3.7**
Docencia Experimental	**2.4**	**3.4**	**3.8**	**3.4**

Fuente: elaboración propia.

El grafico 4 resultante de la representación de los datos de la Tabla 2 que tiene como marcadores o etiquetas las medias aritméticas por dimensión o eje de análisis: Frecuencia de uso de HTD, beneficios al usar HTD, Infraestructura tecnológica y políticas muestra que en todos los ámbitos (Investigación, docencia y laboratorio de química) la infraestructura, las políticas y los beneficios están por encima del uso de las TD. Lo que confirma que por alguna razón en la docencia (medias de 3.1 y 2.4) los profesores no tienen las habilidades y conocimientos para hacer uso de la TD en sus actividades de enseñanza.



Gráfica 4. Medias aritméticas por Dimensión en los ámbitos de Investigación, Docencia y Docencia experimental.

Fuente: Elaboración propia

El gráfico 5 tiene como etiquetas las medias aritméticas por Ámbito. Otra vez se observa que el docente en su labor de investigación tiene una actitud más positiva a usar HTD que el docente en el ámbito de la docencia teórica y una actitud negativa en el ámbito de la docencia experimental de química. Todos presentan conocimiento de beneficios al usar HTD, cuentan con infraestructuray saben de políticas.

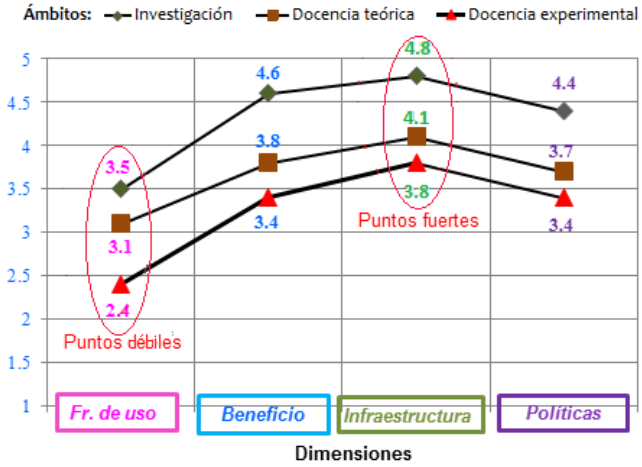


Figura 5. Medias aritméticas por Ámbito en las Dimensiones: Uso, Beneficios, Infraestructura y Políticas en la TD.

Fuente: Elaboración propia

Las gráficas 4 y 5 nos muestran los puntos fuertes y débiles de la percepción del profesor-investigador de la UAM-A en el uso, beneficios, infraestructura y políticasen el área de la química:

- Puntos Fuertes: Hay Infraestructura en la UAM-A, se sabe que hay Beneficios y Políticas en los tres ámbitos.

- Puntos débiles: Hay menos Infraestructura en los laboratorios de docencia en química (media = 3.8) y un Uso deficiente de HTD (media = 2.4)

Por tanto, la Dimensión que debe ser atendida para lograr mejoras, es el uso de TD es la Docencia experimental (en los laboratorios de química).

El ámbito que mejores medias o actitudes positivas presenta en las cuatro dimensiones es el Ámbito de la Investigación.

Fundamentación de una teoría. Con base en los hallazgos, en donde la investigación presenta una percepción positiva mayor que los ámbitos de la docencia, se propone una teoría para explicarlos (Grounded Theory) y es la del *Bienestar financiero,* es decir los profesores que se dedican a la Investigación ven en esta actividad un mejor ingreso económico, una mejor calidad de vida y un poco (o mucho) de felicidad. Además de ser reconocidos como investigadores.

La figura 1 compara la percepción de los profesores investigadores acerca de la utilización de las TD como en la docencia teórica, en la docencia experimental y en la investigación en química, obteniéndose que el porcentaje mayor se encuentra en los profesores que hacen investigación 86.5%, seguido por los profesores que imparten la Teoría en química 73.5% y finalmente los profesores de Laboratorio de química (Docencia experimental) 65% como se muestra en la Figura 6

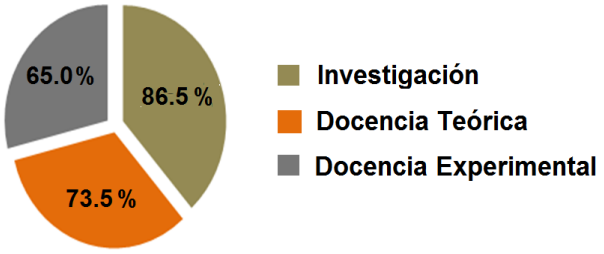


Figura 6. Porcentajes de la percepción del profesor investigador acerca de la utilización, concepción y creencias de la TD como herramienta de apoyo en la Investigación, la docencia y la docencia experimental en química.

Fuente: Elaboración propia

Conclusiones

El Ámbito de la Investigación se encuentra favorecido en la utilización, concepción y creencias en relación a las HTD.

El Ámbito más desfavorecido es el de la Docencia Experimental

La Dimensión más favorecida es la Infraestructura Tecnológica. La menos favorecida es el uso de las HTD.

Los profesores en la docencia seguirán con el confort de la clase tradicional a pesar de los esfuerzos de la UAM-A de mantener una buena Infraestructura tecnológica y Políticas pertinentes para el uso de las HTD

La UAM-A, Institución inteligente. La Universidad Autónoma Metropolitana en su Unidad de Azcapotzalco revisa y establece currículas que contemplan la inclusión de las nuevas tecnologías y nuevos procesos de enseñanza aprendizaje basados en la moda de la globalización. Planea en el colectivo con los órganos colegiados los apoyos de la tecnología digital en la Docencia y en la Investigación.

Limitaciones: La UAM-A puede enfrentarse a recortes presupuestales para mantener y/o fortalecer la Infraestructura tecnológica, y a los estímulos y becas a la docencia e Investigación que en lo individual repercutiría en la falta de interés ya no se diga en la participación de la construcción de una nueva identidad de ciudadanos competentes en la tecnología digital como lo demanda las sociedades del conocimiento y la globalización, sino también en su diario quehacer de Investigación y Docencia, mayormente en esta última y simplemente optar por el confort de lo mínimo cotidiano en su quehacer docente y de investigación (Teoría de la resistencia).

Perspectivas. Se realizarán estudios que relacionen la edad del profesor, el género, el tipo de posgrado (en educación o en ciencias) con su percepción haciael uso de la TD. Mejorar la valoración de las Comisiones Dictaminadoras de Área a los productos de trabajo de la docencia. Considerar que la organización de la docencia sea acompañada, para su mejor cumplimiento, de una revisión de la estructura de gestión académica administrativa (Políticas Operativas de la Docencia, 2017).

La problemática de la docencia requiere que la Universidad procure revisar y actualizar la estructura de gestión académica administrativa, para poder apoyar la actuación de las Dictaminadoras de becas, estímulos y promoción. Es necesario y conveniente otorgar estímulos económicos mejores a los profesores por buen desempeño en su labor docente.

Agradecimientos

A la Mtra. Maribel Castillo Díaz y al Dr. Agustín Lagunes Domínguez por compartirme sus conocimientos que fueron pieza clave para la realización de mi tesis doctoral y de la elaboración de éste artículo.

Referencias

Arias E., Cristia, J. (2014). El BID y la tecnología para mejorar el aprendizaje: ¿Cómo promover programas efectivos?: 1-75. Banco Interamericano de Desarrollo. Div. De Educación. Disponible en: https://publications.iadb.org/bitstream/handle/11319/6550/El%20BID%20y%20la%20tecnolog%C3%ADa%20para%20mejorar%20el%20aprendizaje%3A%20%C2%BFC%C3%B3mo%20promover%20programas%20efectivos%3F.pdf?sequence=1ANUIES, 2000:7

Banco Mundial. (2016). Tecnologías digitales: Su enorme potencial de desarrollo aun escapa a los 4000 millones de personas que no tienen acceso a Internet. Disponible en: http://www.bancomundial.org/es/news/press-release/2016/01/13/digital-technologies-huge-developmentpotential-remains-out-of-sight-for-the-four-billion-who-lack-internet-access

Bruenjes L. (2001). A multi-case study investigating the disposition of faculty use of technology as a theaching and learning tool in the higher education classroom. Tesis doctoral, Universidad de Massachusetts Lowell.

Castillo M., Larios V., Omar P. (2010). "Percepción de los docentes de la utilización de las Tecnologías de la Información y la Comunicación", *Revista Iberoamericana de Educación, 53*(6) 1-10.

Cid A., Andrés-Pérez A. & Zabalza M. (2009). Las prácticas de enseñanza declaradas de los mejores profesores' de la Universidad de Vigo, *Relieve,15*(2) 1-29, Disponible en: http://www.uv.es/RELIEVE/vl5n2/RELIEVE vl5n2_7.htm

Comisión Europea. (2018). Contribución de los fondos estructurales a las capacidades digitales. Unión Europea.

Didriksson A. (2007). Universidad y las sociedades del conocimiento. UNESCO-México, p. 32.

Glaser B., Strauss A. (1967). *The discovery of grounded theory*. Chicago: Aldine Press.

Guerrero P. (2005). Estudio de las Resistencias de los Profesores a una Estrategia Para el Desarrollo de la Creatividad en Tres Unidades Educativas. *Psykhe (Santiago), 14*(1): 31-45. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-22282005000100003

Guillemette F. (2006). L'approche de la Grounded Theory; pour innover? *Recherches qualitatives, 26*(1), 32-50

Guzmán T., Larios V., Chaparro Liaw arro R. (2010). De la sociedad de la información a la sociedad del conocimiento: la restructuración de la universidad rumbo a la virtualización. *Revista de Educación y Desarrollo, 15.* Disponible en http://www.cucs.udg.mx/revistas/edu_ desarrollo/anteriores/15/015_Guzman.pdf

Hativa N., Goodyear P. (2002). *Teacher Thinking, Beliefs and Knowledge in Higher Educati*on, Dordrecht/Boston/Londres, Kluwer Academic Publishers

Hunt J. G., Ropo A. (1995). Multi-level leadership: Grounded theory and mainstream theory applied to the case of general motors. *Leadership Quarterly, 6*(3), 379-412.

Jacobsen, D.M. (1998). Adoption Patterns of Faculty who Integrate Computer Technology for Teaching and Learning in Higher Education. Social Sciences and Humanities Research Counci of Canada, Ottawa (Ontario). https://www.researchgate.net/publication/234774180_Adoption_Patterns_of_Faculty_Who_Integrate_Computer_Technology_for_Teaching_and_Learning_in_Higher_Education

Jimenez J., Eliecer J., Vivas M. (2011). *Percepciones* de los Docentes Universitarios sobre las Tecnologías de la Información y la Comunicación. Acción pedagógica, 20, pp. 74–90

K-12 Education Team. (2015). What Educators Want from Digital Instructional Tools 2.0 - Report, Bill y Melinda Gates foundation. Disponible en: k12education.gatesfoundation.org_download__Num=2333&filename=Teachers-Know-Best - 2.0-1

Lagunes-Domínguez A., Torres-Gastelú C., Flores-García M., Rodríguez-Figueroa A. (2015). Comparativo del uso de tecnologías de la información y comunicación (TIC) por Profesores de dos universidades públicas de México. *Scielo8* (2) 11-18.

Liaw S.S. (2002), An Internet survey for perceptions of computers and the World Wide Web; relationship, prediction, and difference, *Computers in Human Behavior, 18*(1), 17-35. Disponible en; https://ai2-s2-

pdfs.s3.amazonaws.com/b0d8/799c0dbd944ea7809d0323e2a9a2dedae6ba.pdfhttps://pdfs.semanticscholar.org/b0d8/799c0dbd944ea7809d0323e2a9a2dedae6ba.p

López de la Madrid María Cristina; Katiuzka Flores Guerrero. (2010). Las TIC en la Educación Superior de México. Políticas y acciones. Módulo: La universidad en la sociedad del conocimiento. DIsponible en: http:// reposital.cuaed.unam.mx:8080/jspui/bitstream/123456789/1507/1/Las%20TIC%20en%20la%20educaci%C3%B3n%20superior%20de%20M%C3%A9xico.doc.

Mahtani-Chugani V. (2009). Estudio cualitativo sobre la *percepción* del beneficio y el riesgo de ansiolíticos y antidepresivos en los usuarios. (Tesis de doctorado inédita). Universidad de la Laguna. Provincia de Santa Cruz de Tenerife, Canarias España. Disponible en: ftp://tesis. bbtk.ull.es/ccppytec/cp321.pdf

Martínez F. (2007). La sociedad de la Información. La tecnología desdede estudios CTS. En CABERO, J. (coordinador): *Tecnología Educativa.* Madrid: Mc-GrawHill.

Mosley S. (2014). *The Overlooked Faculty: A qualitative case study of adjunct instructors' perspective on using educational technology tools in traditional classrooms*. PhD in Philosophy, Capella University.

Mwalongo A. (2011). Teachers' perceptions about ICT for teaching, professional development, administration and personal use. *International Journal of Education and Development using Information and Communication Technology (IJEDICT),* 2011, *Vol. 7*, Issue 3, pp. 36-49.

OECD (2017), *La educación a distancia en la educación superior en América Latina*, Estudios del Centro de Desarrollo, OECD Publishing, Paris. Disponible en:https: //doi.org/10.1787/9789264277977-es

Oppenheimer A. (2011). *¡Basta de historias! La obsesión latinoamericana con el pasado y las 12 claves del futuro.* España. DEBATE

Páramo D. (2015). La teoría fundamentada (Grounded Theory). Pensamiento & gestión, 39. Universidad del Norte, 119-146.

Pauleen D.J., Corbitt B., Yoong P. (2007). Discovering and articulating what is not yet known Using action learning and grounded theory as a knowledge management strategy. *The Learning Organization, 14*(3), 222- 240.

Políticas Operativas de la Docencia. (2017). Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. En: (https://www.azc.uam.mx/coord_general/docencia/08politicas_operativas.pdf

Quintero D.M., Avila G.P., Riascos S.C. (2010). Inclusión de las TIC en la Educación Superior-Estudio de casos. Universidad del Valle, Colombia. En Zoloamati (UAM-A) o disponible en: http://www.academia.edu/11527759/inclusi%c3%93n_de_las_tic_en_la_educaci%c3%93n_superior_estudio_de_casos

PND H. (2013). Importancia de la formación de docentes en las instituciones educativas. Ciencia Huasteca. Boletín Científico de la Escuela Superior de Huelutla. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México. https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/huejutla/n9/e2.html

Rogers E.M. (1995). Diffusion of innovations.4th ed. New York: Free Press

Ruiz R., Martínez R.M. (2007). La renovación de las políticas de educación superior, ciencia y tecnología: una tarea estratégica para la construcción de las sociedades del conocimiento. *Transatlántica de educación3*(3):18-31.

Ruiz R., Martínez R., Noguera R., Valladares L. (2009). "La educación superior en las sociedades del conocimiento" en Suárez R. (Coordinador) Sociedad del conocimiento: propuestas para una agenda conceptual, México, Coordinación de Humanidades, UNAM. pp. 209-236

Sangra A., González M. (2004). *La transformación de las universidades a través de las TIC: discursos y prácticas.* Barcelona: UOC

SEP. (2007: 11). Programa Sectorial de Educación 2007 – 2012 de los Estados Unidos Mexicanos. Disponible en: https://www.oei.es/historico/quipu/mexico/programa_sectorial_educacion_mexico.pdf

Torres, S., Barona, C., García, O. (2010). Infraestructura tecnológica y apropiación de las TIC en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Estudio de caso. *Perfiles Educativos 32*(127). IISUE-UNAM, México. En: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:MWQobm6CnewJ:www.scielo.org.mx/scielo.php%3Fscript%3Dsci_arttext%26pid%3DS0185-26982010000100006+&cd=1&hl=es-419&ct=clnk&gl=mx

UAM-A. (2003). Políticas operativas de Docencia Unidad Azcapotzalco 2017. Disponible en: https://www.azc.uam.mx/coord_general/docencia/08politicas_operativas.pdf

UNESCO. (2017). ICT policies and Educational Transformation. Disponible en: http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/ED/ICT/pdf/ICTpoliedtran.pdf

UNESCO. (2005). Hacia las sociedades del conocimiento, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. París. Disponible en:

http://unesdoc.unesco.orUNESCOg/images/0014/001419/141908s.pdf

Procesos de evaluación educativa

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Diagnóstico de infraestructura de cómputo en la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE IPN

Morales Sánchez Virginia[1],Morales Sánchez Leticia Andrea[2*], Hernández Flores Humberto[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional UPIICSA, Departamento de Estudios Profesionales Genéricos, Té 950, Col. Granjas México, Iztacalco, Ciudad de México. C.P. 08400. México.
[2]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.

*Autor para correspondencia: vmoraless31@outlook.com

Recibido:
16/septiembre/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Analisis, infraestructura, computacional

Keywords:
Analysis, computing, resources

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue conocer el estado actual de los recursos de cómputo, que se ponen a disposición de los estudiantes que cursan la carrera de Ingeniería Química Industrial en la ESIQIE-IPN**.** Se hizo un estudio diagnóstico, con diseño transversal, prospectivo y univariado. El cuestionario fue de 9 ítems, entre los que se evalúan, equipos y programas en las aulas. Seis ítems, medidos mediante la escala de Likert y tres son preguntas abiertas. La muestra fue de 110 alumnos de nueve semestres, no probabilística. Los datos se procesaron en el programa IBM SPSS Statistics versión 25. El análisis estadístico se realizó por medio de frecuencias, porcientos y tablas estadísticas. Los resultados arrojaron que los equipos son insuficientes y una cantidad considerable no se encuentran en buenas condiciones.

ABSTRACT

The objective of this work was to know the current state of computing resources to Industrial Chemical Engineering bachelor´s degree of ESIQIE-IPN. There was a diagnostic study, with prospective and cross-sectional design, univariate analysis. The questionnaire was 9 items, among which is assessed of equipment and software in the classroom. Six items are measured using the Likert scale and three are open questions. The sample was of 110 students from nine semesters, not probabilistic. Data were processed in the program IBM SPSS 25. Statistical analysis was making used frequency, percent and statistic table. Results showed that the computing resources are insufficient in quantity and they are in bad conditions.

Introducción

La llamada cuarta revolución industrial o industria 4.0 exige una transformación inmediata de todas las instituciones de educación superior. El Instituto politécnico Nacional (IPN) la contempla como una oportunidad para transformarse (IPN, 2019). Para el IPN significa la oportunidad de actualizar su compromiso para continuar respondiendo a los requerimientos actuales y los retos que conllevan las herramientas de la Educación 4.0. "El Instituto Politécnico Nacional, está comprometido con la transformación y ha iniciado su implementación en todas sus carreras. Esto conducirá a que el IPN sea más pertinente e incremente la calidad de sus programas académicos (IPN, 2019)". En la Escuela Superior de Ingeniería Química Industrial e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), es prioritario facilitar el aprendizaje en todas las áreas del conocimiento (IPN, 2003). Los requerimientos tecnológicos mundiales de nuestra época, experimentan vertiginosos cambios, en donde apenas en dos décadas se ha transitado de las Tecnologías de la Información y la Comunicación (TIC) a la segunda generación de las TIC, ahora basadas en sistemas completamente integrados, interconectados, colaborativos, inteligentes y autónomos, capaces de proporcionar computación y comunicación, monitoreo y/o control de procesos o componentes físicos, en muy diversos ámbitos de aplicación (Joyanes, 2018).

Es por lo anterior que las escuelas a nivel superior tienen el compromiso de establecer las medidas de disposición técnica y de organización, necesarias para garantizar la infraestructura e instalaciones necesarias para enfrentar la transformación digital que demanda la cuarta revolución industrial. En esta, los equipos de cómputo, sistemas de información, redes y los servicios asociados a ellos, son prioritarios para el cumplimiento de la metas de aprendizaje de los estudiantes, y su carencia, obsolescencia, insuficiencia o mal estado, impacta la calidad de la educación, ya que limita el desarrollo de las competencias digitales necesarias en los futuros profesionistas que egresaran de nuestra institución (Rocío, Joaquín, & Alarcón, 2017).

Para efectos de nuestro estudio consideramos que la infraestructura de cómputo, comprende: los dispositivos de cómputo con software (computadoras, laptops, tabletas, computadoras personales), accesorios (teclado, mouse, bocinas para aula), y software (programas de uso general, de uso específico, de desarrollo, sistemas operativos, para mantenimiento y sistemas de información).

Metodología

La investigación tiene como objetivo: diagnosticar el estado actual de los recursos asociados con los procesos de digitalización, como son los equipos de cómputo, el servicio de red y los programas con los que cuenta el plantel para dar servicio a los alumnos que cursan la carrera de Ingeniería Química Industrial en la ESIQIE - IPN. La operacionalización de la variable se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. De operacionalización.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Infraestructura de cómputo	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal

La investigación es diagnóstica y descriptiva pues solo se describe y estiman parámetros de una sola variable. El tipo de investigación es observacional – cuantitativo y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable infraestructura de cómputo, ya que los datos fueron recabados en un solo periodo, 2019. Es un diseño de tipo transversal, debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2019 y únicamente 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, dado que los datos se recogieron a propósito de la investigación, por lo que no se tiene control sobre su medición.

El análisis estadístico es univariado ya que se analizó solo una variable. La unidad de estudio son los alumnos de la ESIQIE que cursan la carrera de Ingeniería Química Industrial.

El instrumento utilizado para medir la variable es un cuestionario con 9 ítems, seis de ellos se miden 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)", y tres son preguntas abiertas.

Validez y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 7.1 mediante el SPSS 25.0 (Statistical Package for the Social Sciences). Este valor expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hernández R, 2010), que para este caso es considerado regular.

La muestra es no probabilística a criterio y conveniencia del investigador y a propósito de la investigación, ya que la elección de la muestra fue de manera informal y condicionada. El cuestionario se aplicó a 110 alumnos aleatoriamente de los nueve semestres de la carrera de Ingeniería Química Industrial.

Resultados y discusión

Resultados de las características de la muestra

Edad de los alumnos

Los resultados de la edad de los alumnos encuestados se expresaron en porcentaje, obteniéndose el siguiente valor: 9.1% de los alumnos encuestados tiene 18 años, 7.3% tiene 19 años, 7.3% es de 20 años, mientras que el 20.9% tiene 21 años, 11.8% cuenta con 22 años, 9.1% tienen 23 años, 7.3% es de 24 años, 10% tiene 25 años, 6.4% cuenta con 26 años, 7.3% tienen 27 años, y el 0.9% tienen 27, 28, 29, 30 y 31 años respectivamente Como se puede observar el 96% de la población, oscila entre los 18 y 27 años.

Género de los alumnos

En la población encuestada de estudiantes el 56.3% son del sexo masculino y 43.7% son del sexo femenino.

Turno en que cursan los alumnos

38.2% de los alumnos cursan sus estudios en el turno matutino el 46% de los alumnos cursan en el turno vespertino y finalmente el 20% cursa en turno mixto.

Resultados de la descripción de la variable infraestructura de cómputo

En la tabla 2 y figura 1, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje de la pregunta: ¿Los equipos y medios audiovisuales de las aulas son adecuados para la enseñanza? Como se puede observar sólo el 67.3% de los alumnos considera que los equipos y medios audiovisuales de las aulas son adecuados para la enseñanza**,** mientras que el 32.7% considera que no son adecuados. Es de resaltar que la respuesta positiva para el cuestionamiento respecto de, si los equipos y medios audiovisuales de las aulas son adecuados para la enseñanza, fue de 63.7%**.** El porcentaje de los alumnos que consideran que no son adecuados está muy cercano al 33%. Aunque es bajo se tiene que tomar en cuenta, ya que esto disminuye la calidad de la enseñanza.

Tabla 2. Muestra los resultados en porcentaje referidos a, si equipos y medios audiovisuales de las aulas son adecuados para la enseñanza.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido	Positiva	74	67.3	67.3	67.3
	Negativa	36	32.7	32.7	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

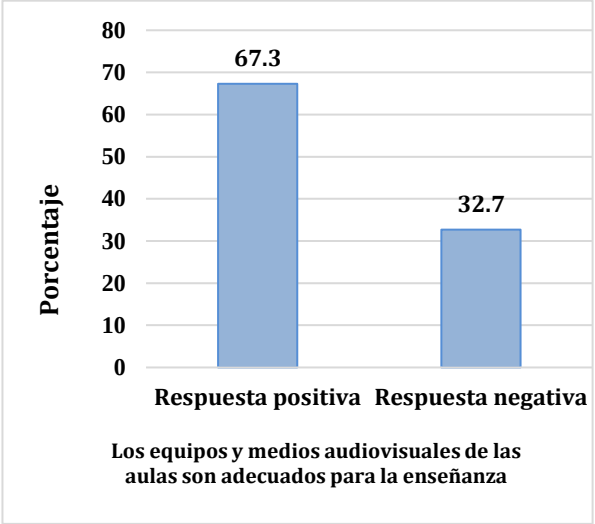


Figura 1. Muestra los resultados en porciento de la respuesta de los alumnos referente a, si los equipos y medios audiovisuales de las aulas son adecuados para la enseñanza.

En la tabla 3 y figura 2, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje respecto de, si los equipos y medios audiovisuales de las aulas están en buen estado y funcionamiento. Como se puede observar únicamente el 54.5% de los alumnos considera que los equipos y medios audiovisuales de las aulas están en buen estado y funcionamiento, mientras que 45.5% considera que no están en buen estado y funcionamiento. Es de destacar que es muy bajo el porcentaje de respuesta positiva para este rubro, porque significa que 46% de los encuestados han encontrado fallas en los equipos de las aulas y eso ha impactado negativamente en su actividad académica y afectado negativamente el nivel de la enseñanza que recibe.

Con estos resultados, se hizo necesario indagar acerca de cuáles son los motivos por los qué, los alumnos consideran que los equipos y medios no se encuentran con un funcionamiento idóneo para su uso en el proceso de enseñanza aprendizaje, obteniéndose los resultados que se muestran a partir de la tabla 4 y figura 3.

Tabla 3. Muestra los resultados en porcentaje de si los equipos y medios audiovisuales de las aulas están en buen estado y funcionamiento.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido	Positiva	60	54.5	54.5	54.5
	Negativa	50	45.5	45.5	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

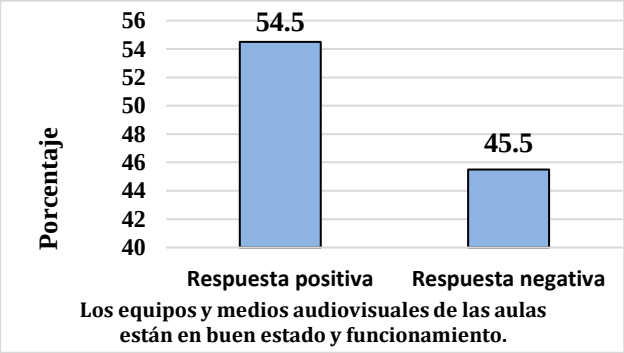


Figura 2. Muestra los resultados en porciento de la respuesta de los alumnos referente a, si los equipos y medios audiovisuales de las aulas están en buen estado y funcionamiento.

Los resultados de la frecuencia y el porcentaje de si existen suficientes equipos en las aulas de cómputo para que un alumno ocupe un equipo y no lo comparta se muestran en la tabla 4 y figura 3.

Tabla 4. Muestra los resultados en porcentaje de si existen suficientes equipos en las aulas de cómputo, para que un alumno ocupe un equipo y no lo comparta.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido	Positiva	56	50.9	50.9	50.9
	Negativa	54	49.1	49.1	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

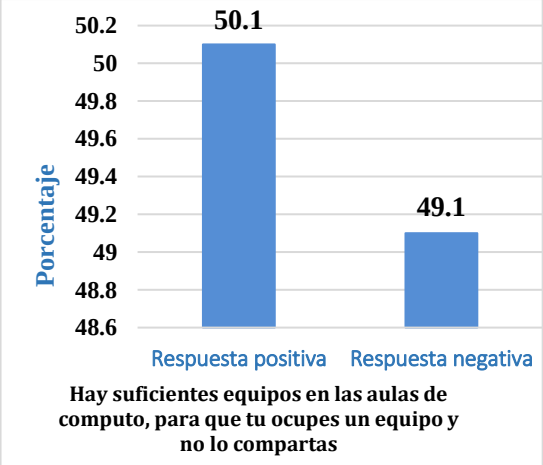


Figura 3. Muestra los resultados en porciento de la respuesta de los alumnos referente a, si existen suficientes equipos en las aulas de cómputo, para que tu ocupes un equipo y no lo comparta

Como se hecha de ver 50.9% de los alumnos considera que existen suficientes equipos en las aulas de cómputo, para que ocupe un equipo y no lo comparta, mientras que el 49.1% considera que no existen suficientes equipos en las aulas de cómputo, y que tiene que compartir el equipo. Es de destacar que 50.1% de respuesta positiva, indica que casi el 50% de alumnos han tenido que compartir equipo de cómputo en la clase, lo que disminuye la calidad de la enseñanza.

En la tabla 5 y figura 4, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje de la pregunta respecto a sí los teclados, ratones y tarjetas para dispositivos de almacenamiento externo, están en buen estado siempre. Se revela que 60% de los alumnos considera que estos dispositivos están en buen estado, mientras el 40% creen que no tienen buenas condiciones. Es relevante que el porcentaje de respuesta negativa en cuanto a que los alumnos consideran que los teclados ratones y tarjetas para dispositivos de almacenamiento externo, no están en buen estado siempre, por que indica que 40% de los alumnos han tenido experiencias negativas a la hora de utilizar esos dispositivos. Lo anterior muestra que la experiencia de aprendizaje de habilidades digitales se ha visto alterada por esta razón en el 40% de los estudiantes, impactando la calidad de la enseñanza.

Tabla 5. Muestra los resultados en porcentaje de los teclados ratones y tarjetas para dispositivos de almacenamiento externo, están en buen estado siempre.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido	Positiva	**66**	**60.0**	**60.0**	**60.0**
	Negativa	**44**	**40.0**	**40.0**	**100.0**
	Total	**110**	**100.0**	**100.0**	

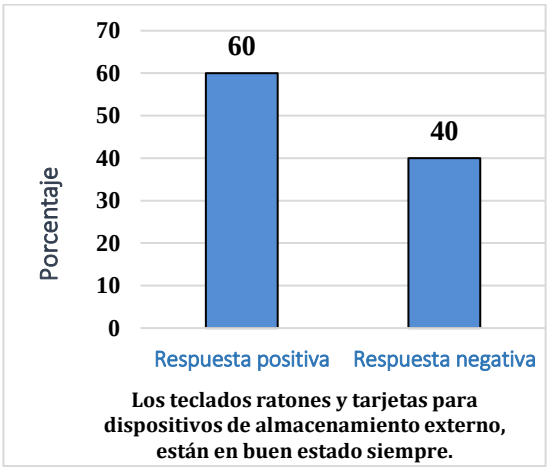


Figura 4. Muestra los resultados en porciento de la respuesta de los alumnos referente a, si los teclados ratones y tarjetas para dispositivos de almacenamiento externo, están en buen estado siempre.

En la tabla 6 y figura 5, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje acerca de, si los equipos de cómputo cuentan con los programas, que utilizan los alumnos para sus trabajos escolares y sus tareas. Lo que se observa es que 70.9% de los alumnos considera que los equipos de cómputo cuentan con los programas, que

utilizan para sus trabajos escolares y sus tareas. Mientras que el 29.1% considera que no. Se destaca que aún y cuando la respuesta positiva tiene un valor alto, el 30% de las respuestas negativas indican que, casi un tercio de los alumnos consideran que no cuentan con los programas adecuados para su trabajo escolar, lo cual en el contexto de los cambios que sobrevienen en materia digital este es un punto de alerta.

En la tabla 7 y figura 6, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje referente a la existencia de programas de cómputo en sus últimas versiones y su ejecución correcta en los equipos de las salas de cómputo.

Tabla 6. Muestra los resultados en porcentaje de si los equipos de cómputo cuentan con los programas, que utilizan los alumnos para sus trabajos escolares y sus tareas.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido	Positiva	78	70.9	70.9	70.9
	Negativa	32	29.1	29.1	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

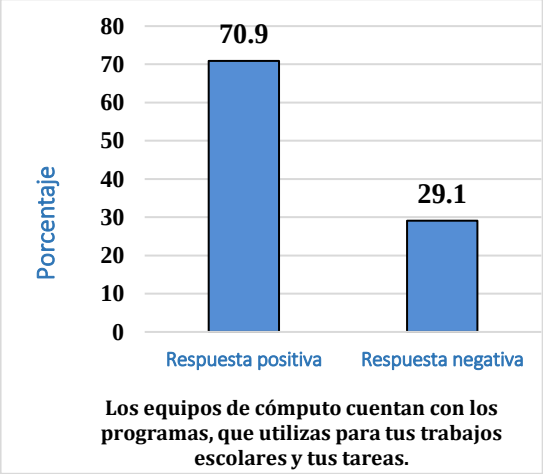


Figura 5. Muestra los resultados en porciento de la respuesta de los alumnos referente a, si los equipos de cómputo cuentan con los programas, que utilizan para sus trabajos escolares y sus tareas los alumnos.

Se aprecia que 56.4% de los alumnos considera que si existen los programas de cómputo de las últimas versiones y ejecutándose correctamente en los equipos de las salas de cómputo; mientras, que el 43.6% considera que no.

Esto da cuenta de que la ESIQIE no cuenta con los programas en las versiones más actualizadas y que existen programas que utilizan los estudiantes en sus labores escolares y que no están instalados en los equipos de cómputo de las aulas. Lo anterior es un asunto delicado, porque indica que 43.6% de los alumnos encuestados en algún momento de su trayectoria escolar se ha hallado imposibilitado para realizar tareas escolares lo cual impacta directamente su desempeño escolar, y desde luego la calidad de su educación.

Tabla 7. Resultados en porcentaje de la existencia de programas de cómputo en su última versión y ejecutándose correctamente en los equipos de las salas de cómputo.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido	Positiva	62	56.4	56.4	56.4
	Negativa	48	43.6	43.6	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

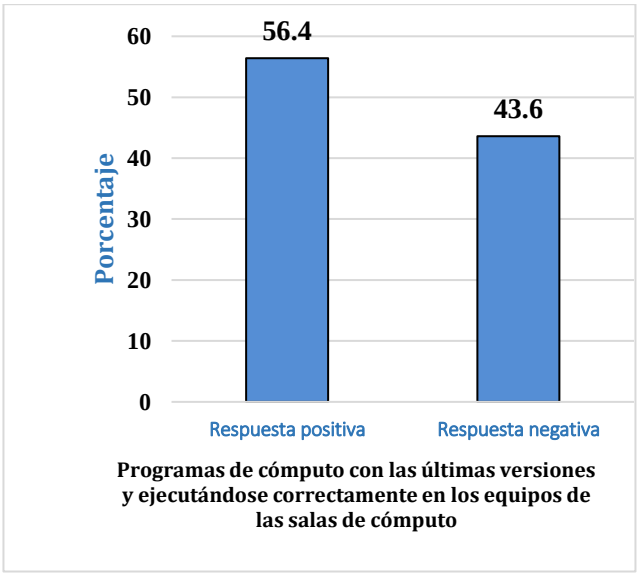


Figura 6. Muestra los resultados en porciento de la respuesta referente a si existen los programas de cómputo de las últimas versiones y ejecutándose correctamente en los equipos de las salas de cómputo.

La tabla 8 y figura 7, muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje de las respuestas a la pregunta abierta: desde tú punto de vista, ¿qué es lo que tiene que cambiar en equipos de cómputo en la ESIQIE? Los resultados son: 61% de los alumnos considera que se deberían tener más equipos; 21.8% considera que se deben mejorar los equipos y actualizarlos; 3.6% que se deben de actualizar los programas; 4.5% que se debe de mejorar la conexión de WI FI; 4.5% que se debe de mejorar los teclados y cuidar que los equipo estén en buen estado; 0.9% de los alumnos opinan que dar mantenimiento a los equipos; y 4.5% consideran que lo que hay que cambiar son los equipos de cómputo.

Tabla 8. Resultados del porcentaje a la pregunta abierta, desde tu punto de vista, ¿qué es lo que tiene que cambiar en equipos de cómputo en la ESIQIE?

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Valido	Tener más equipos	66	61	61	61.0
	Mejorar los equipos y actualizarlos	24	21.8	21.8	81.8
	Actualizar los programas	4	3.6	3.6	85.5
	Mejorar la conexión de WI FI	5	4.5	4.5	90.0
	Teclados y equipo en buen estado	5	4.5	4.5	94.5
	Dar mantenimiento a los equipos	1	.9	.9	95.5
	Los equipos de computo	5	4.5	4.5	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

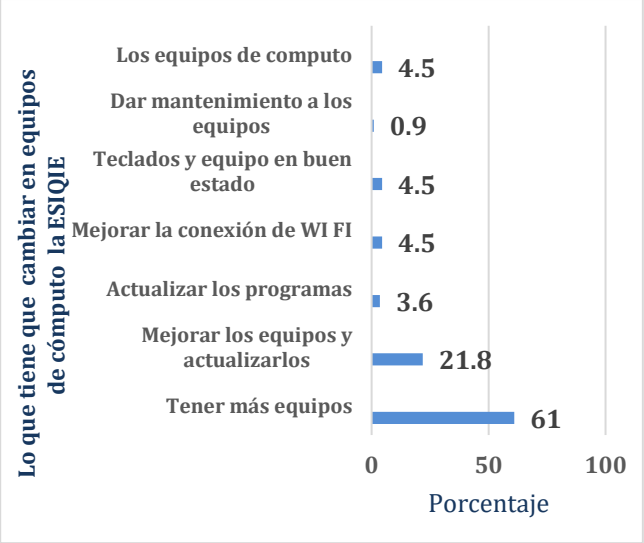


Figura 7. Muestra los resultados en porciento de los cambios en los equipos de cómputo en la ESIQIE

En la tabla 9 y figura 8, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje a la pregunta abierta: ¿qué es lo mejor que tiene en equipos de cómputo en la ESIQIE?

Tabla 9. Muestra los resultados en porcentaje de Lo mejor que tiene la ESIQIE en equipos de cómputo.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Valido					
	El Internet	51	46.4	46.4	46.4
	Programas especializados	29	26.4	26.4	72.8
	Equipos Nuevos	30	27.2	27.2	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

Los alumnos opinaron: 46.4% es el Internet lo mejor que tienen la ESIQIE; 26.4% consideran que son los programas especializados y finalmente el 27.2% considera que son los equipos nuevos lo que mejor tienen la ESIQIE, en infraestructura de cómputo.

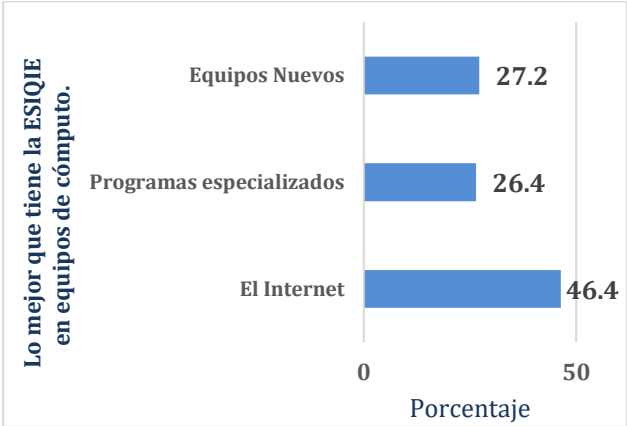


Figura 8. Muestra los resultados en porciento de lo mejor que tiene la ESIQIE en equipos de cómputo, (elaboración propia).

En la tabla 10 y figura 9, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje a la pregunta abierta: ¿qué es lo peor que has vivido en cuanto equipos de cómputo en la ESIQIE? y ¿por qué? Los alumnos consideran con un 60% que las aulas siempre están llenas y no hay suficientes equipos de cómputo para realizar sus tareas; 17.3% que los equipos están muy lentos o no responden; 0.9% lo peor son las fallas eléctricas; 6.4% opinan que lo peor que han vivido es que las computadoras estaban infectadas por un virus; y finalmente el 15.5% consideran que todo está bien.

Tabla 10. Muestran los resultados del porcentaje a lo peor que han vivido los alumnos en cuanto equipos de cómputo en la ESIQIE.

		Frecuencia	Porcentaje	Porcentaje válido	Porcentaje acumulado
Válido					
	En las aulas están llenas y no hay suficientes equipos	66	60	60	60.0
	Los equipos estén muy lentos o no respondan	19	17.3	17.3	77.3
	Fallas eléctricas	1	.9	.9	78.2
	Computadoras infectadas por virus	7	6.4	6.4	84.5
	Todo está bien	17	15.5	15.5	100.0
	Total	110	100.0	100.0	

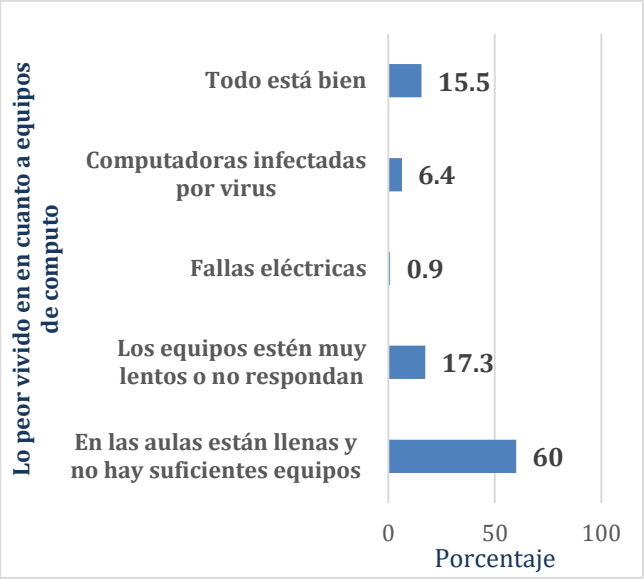


Figura 9. Muestra los resultados en porciento lo peor que han vivido los alumnos en cuanto a los equipos de cómputo en la ESIQIE.

Conclusiones

De los resultados podemos destacar que para dar un servicio de calidad a los estudiantes que cursan la carrera de Ingeniería Química Industrial en la ESIQIE IPN el número de equipos de cómputo que se ponen a disposición en las aulas de cómputo para los alumnos deben incrementarse al menos en un 50%,, pues los existentes son insuficientes para garantizar que cada equipo sea utilizado por solo un alumno durante las clases y lograr la adquisición de las habilidades prácticas y las competencias digitales definidas en las unidades de aprendizaje. De igual manera, es necesario un eficaz programa de mantenimiento que asegure el buen funcionamiento de todos los equipos, tanto en las aulas de cómputo, como los de las aulas de clases.

Los servicios de red deben ser mejorados para garantizar la conectividad dentro de las diferentes áreas del plantel escolar.

Los estudiantes consideran que las versiones de los programas de cómputo deben ser actualizadas, y debe dárseles mantenimiento para que tengan una ejecución adecuada y estén libres de virus.

Con la presente investigación se evidencia la necesidad de un estudio detallado sobre las necesidades de equipos de cómputo, programas y servicios de red que coloquen a la ESIQIE en una posición cómoda para enfrentar los cambios tecnológicos que ya están dándose en nuestra sociedad y le garanticen una alta calidad de la educación que ofrece.

Referencias

Hernández S.R. (2014). *Metodologáa de la investigación* (Sexta edición ed.). México: McGraw-Hill / Intera-mericana Editores, S.A. de C.V. Obtenido de https:// www. uca.ac.cr/wp-content/uploads/2017/10/ Inves-tigacion. pdf

IPN. (2019). *Compromisos de participación del IPN con la SEP para fortalecer la educación en la cuarta transformación de México.* Ciudad de México, México: IPN. Obtenido de: http://www.gestionestrategica. ipn.mx/ Documents/Compromisos2019.pdf

IPN (10 de abril de 2019). *Desde la trinchera de la educación apoyaremos la 4T: MARC*. Obtenido de https://www.repositoriodigital.ipn.mx/retrieve/54237 /C-099%20Desde-la-trinchera-de-la-educacion-apoya-remos-la-4T-MARC.pdf

Joyanes A.L. (2018). Industra 4.0., 1ª Ed. La cuarta revolución industrial. México: Alfaomega.

Rocío G.S., Joaquín R.A., Alarcón, G. G. (2017). Las Tic en la educación superior, innovaciones y retos. *Revista Iberoamericana de las Ciencias Sociales, 6*(12).

Supo J. (2012). *Seminario de Investigación.* Lima, Perú: Amazon. Obtenido de https://kupdf.net/ download/ investigacion-cientifica-jos-eacute-supo-pdf_58f42a6ad c0d60c24cda983e_pd

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Asociación entre metodología docente y satisfacción del alumno en la enseñanza

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, Rusia.

*Autor para correspondencia: lamoraless@outlook.com

Recibido:
17/septiembre/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Satisfacción en la educación, estrategias de enseñanza

Keywords:
Satisfaction of education, teaching strategies

RESUMEN

El trabajo tuvo por objetivo determinar la relación existente entre metodología docente y satisfacción del alumno en la enseñanza, en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y de Materiales de la ESIQIE – IPN. Se hizo un estudio descriptivo relacional, con diseño transversal, prospectivo y bivariado. Se aplicaron dos cuestionarios, el primero mide la metodología que utilizan los docentes en la enseñanza, el segundo mide la percepción de los alumnos respecto a la satisfacción en la enseñanza. Los ítems se miden mediante la escala de Likert con cinco opciones. La muestra fue de 96 alumnos, no probabilística. Los datos se procesaron en el programa IBM SPSS Statistics versión 25. El análisis estadístico se realizó por medio de frecuencias, porcientos y tablas estadísticas y la prueba de Chi cuadrada para la relación. En los resultados se describen las dos variables y posteriormente se establece la relación que existe entre ambas variables.

ABSTRACT

The objective of the work was to determine the relationship between teaching methodology and student satisfaction in teaching, in the Engineering course in Metallurgy and Materials of the ESIQIE - IPN.A relational descriptive study was carried out, with a transversal, prospective and bivariate design. Two questionnaires were applied. The first measures the methodology used by teachers in teaching, the second measures the perception of the students regarding the services that the ESIQIE offers them. The items are measured using the Likert scale with five options. The sample was 96 students, not probabilistic. The data was processed in the IBM SPSS Statistics version 25 program. The statistical analysis was carried out by means of frequencies, percentages and statistical tables and the Chi square test. In the results, the two variables are described and subsequently the relationship between both variables is established.

Introducción

En el Instituto Politécnico Nacional (IPN), al momento de ingresar un docente como parte de la plata docente no es un requisito contar con una formación pedagógica y didáctica formal, ya que éstas pueden ser parte de la experiencia profesional. Si bien, ambos aspectos se evalúan al momento del examen de oposición, esa valoración no ha sido garantía de que los alumnos están totalmente satisfechos con el desempeño del profesor en torno a sus estrategias de enseñanza y de los resultados del proceso enseñanza aprendizaje. Lo anterior no se reduce a los resultados de la evaluación del aprendizaje, sino al aprendizaje mismo, aún y cuando su evaluación haya sido aprobatoria.

Es por esta razón que la presente investigación tiene como objetivo determinar, si existe asociación entre la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza; el estudio se realizó para la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE).

La enseñanza tiene como fin el aprendizaje, y al mismo tiempo es el medio para él. Es un proceso interactivo, es una acción intencional, que conlleva una serie de actividades que quedan concretadas, definidas y delimitadas por la metodología empleada por el docente (Pérez, 2016).

Esas actividades según Zabalza incluyen: planificación del proceso de enseñanza aprendizaje, la manera de abordar los contenidos, las formas de organización del grupo de alumnos, selección y desarrollo de tareas o actividades, la relación entre los actores del acto de enseñar y aprender entre otros, (Zabalza, 2003).

Otra definición de metodología de la enseñanza es la aportada por Biggs, quien afirma que ésta responde a tres cuestiones, que son: la forma de organizar los aprendizajes de los alumnos, la manera de exponerlos y de evaluarlos; con un diseño integrador que tome en cuenta las competencias que se deseen desarrollar (Biggs, 2005).

Para otros autores la metodología de la enseñanza se rige por tres componentes: el organizativo, el procedimental (método) y el evaluativo (estrategias evaluativas) (De Miguel, 2006).

Para De Miguel la metodología de la enseñanza se define como; la serie de decisiones acerca de los procedimientos, el tipo de recursos necesarios para cada una de las fases del plan de acción que, estarán organizados y secuenciados de forma congruente con los objetivos proyectados en cada uno de los momentos del procedimiento que se estableció, todo lo anterior con el fin de que se lleve a cabo la acción del aprendizaje en los alumnos (De Miguel, 2006).

Para el IPN, la metodología de la enseñanza es sinónimo de estrategias de enseñanza centradas en el aprendizaje que tienen como finalidad modificar el trabajo cotidiano en el aula y renovar los procesos formativos que impulsen la calidad y el compromiso de la formación de los alumnos (IPN, 2004).

El Instituto Politécnico Nacional afirma que es prioritaria la calidad y pertinencia en todos los procesos que se llevan a cabo en el instituto, en específico los concernientes a la formación de capital humano. Concibe a la calidad de la enseñanza superior como el eje vertebral que proporciona a los egresados una formación que contribuya a satisfacer las necesidades de la sociedad (IPN, 2004).

Así mismo, el IPN se compromete a mejorar desempeño institucional en la prestación de todos sus servicios educativos, sobre todo en la transmisión y difusión del conocimiento de alta calidad. En el tema de la calidad y de servicios prestados a usuarios es importante conocer la satisfacción del usuario.

La satisfacción de los alumnos en la adquisición del conocimiento entra dentro de los factores que definen la calidad de los servicios ofrecidos por el instituto y es la base en la evaluación de la calidad de la educación, ya que esta refleja la eficiencia de los servicios académicos, de las unidades de aprendizaje y de las interacciones con los profesores y compañeros de clase.

La mirada del estudiante es el producto de sus percepciones, expectativas y necesidades, servirá como indicador para el mejoramiento de la gestión y el desarrollo de los programas académicos.

Para este trabajo entendemos por metodología del docente, la serie de decisiones que el docente toma en función de los objetivos educativos ya previstos por la institución, relacionados con los procedimientos, tareas, roles, recursos o herramientas que, de forma organizada, articulan el proceso de enseñanza-aprendizaje, para llevar a cabo la intervención, participación y compromiso de los alumnos en el proceso de enseñanza.

La definición conceptual para este trabajo de satisfacción en la enseñanza de los conocimientos, que es el cumplimiento de sus expectativas de los conocimientos requeridos para alcanzar el éxito escolar, la permanencia de los estudiantes en la institución, pero, sobre todo, la formación de su propia valoración.

Metodología

Las hipótesis de la investigación son las siguientes:
H_1: Existe asociación entre la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza.
H_0: No existe asociación entre la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza.

En la tabla 1. Se muestra la operacionalización de las variables entre la metodología docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza.

Tabla 1. De operacionalización de las variables e indicadores la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza.

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Metodología docente	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal
Satisfacción personal del alumno	Satisfecho	S	Nominal
	No Satisfecho	NS	Nominal

El nivel de la investigación es descriptiva relacional. El tipo de investigación es observacional – cuantitativo y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de las variables, metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza, en virtud de que los datos fueron recabados en un solo periodo 2019. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2019 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 no se tiene control sobre su medición. El análisis estadístico es bivariado ya que se analizaron dos variables. La unidad de estudio son los alumnos de la ESIQIE que cursan la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Es una investigación analítica porque tiene un análisis relacional entre 2 variables.

El instrumento que se utilizó fue una adaptación del cuestionario de "Estudio de la Satisfacción de los Estudiantes con los Servicios Educativos brindados por Instituciones de Educación Superior del Valle de Toluca", cuyos autores fueron: Álvarez, B. J., Chaparro, S. E., & Reyes, P. D. (2015).

El instrumento utilizado evalúa dos cuestionarios el primero mide la metodología docente y el segundo mide la satisfacción de los alumnos, 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)".

La Valides y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 7.5 mediante el SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versión 25.0. Este valor expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hernández R, 2010), que para este caso es considerado regular.

La muestra, es no probabilística a criterio y conveniencia del investigador y a propósito de la investigación debido a que la elección de la muestra fue de manera informal y condicionada. El cuestionario se aplicó a 96 alumnos que cursan los nueve del semestre de la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Resultados y discusión

Resultados de las características de la muestra

Edad de los alumnos

Los resultados de la edad de los alumnos encuestados se expresaron en porcentaje, obteniéndose lo siguiente: 22.9% de los alumnos encuestados tiene 18 años; el 18.8% de los alumnos tiene 19 años; 30.2% de los estudiantes tiene 20 años; mientras que el 6.2% tiene 21 años; 11.5% tienen 22 años; 2.1% tienen 23años; 2.1% tiene 24 años; 2.1% tiene 25 años; 2.1% tiene 26 años; y 2.1% tiene 27años. Como se puede observar el 89.7% de la población, oscila entre los 18 y 22 años.

Genero de los alumnos

En la población encuestada de estudiantes el 69.8 % son del sexo masculino y el 30.2% son del sexo femenino.

Residencia habitual mientras cursan sus estudios

Los resultados de la residencia habitual mientras cursan sus estudios son las siguientes: el 46.9%, viven con sus padres; 20.8% vive con familiares; y el 32.3% alquila un departamento cercano a la ESIQIE.

Resultados de la descripción de las variables

Resultados de la variable metodología utilizada por el docente en la enseñanza

La tabla 2 y figura 1, muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje, de la metodología utilizada por el docente en la enseñanza. Los resultados a cada ítem son:

Los profesores explican con claridad los temas: 57.3% los alumnos consideran positivamente y el 42.7% lo consideran negativo.

Los profesores muestran interés en que sus alumnos aprenden: 70.8% de alumnos consideran positivamente y 29.2% lo consideran negativo.

alcanzó 76% de respuestas positivas y 24% de negativas.

Tabla 2. Muestra los resultados en porcentaje de la metodología que utilizan los docentes.

Metodología del docente	Frecuencia Positiva	Positiva %	Negativa %
Los profesores explican con claridad los temas.	55	57.3	42.7
Los profesores muestran interés en que sus alumnos aprenden.	68	70.8	29.2
Los profesores tienen en cuenta las diferencias individuales entre los estudiantes.	57	61.7	38.1
Los profesores motivan y facilitan la participación de los estudiantes en clase.	73	76	24
Los profesores tienen relaciones de respeto y cordialidad con los estudiantes.	73	76	24
Los profesores usan la tecnología en el proceso de enseñanza.	61	63.5	36.5
Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar las clases teóricas.	73	76	24
Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar clases prácticas.	74	77.1	22.9
Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar prácticas profesionales.	68	70.8	29.2
Los profesores usan los métodos adecuados para organizar las tutorías.	60	62.5	37.5
Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar el estudio y trabajo autónomo individual.	78	81.3	18.7
Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar el trabajo grupal	66	68.7	31.3
Los profesores atiendan correctamente las dudas del alumnado fuera de clase	52	54.2	45.8

Los profesores tienen en cuenta las diferencias individuales entre los estudiantes, con un 61.7% que consideran positivamente y 38.1% lo consideran negativo.

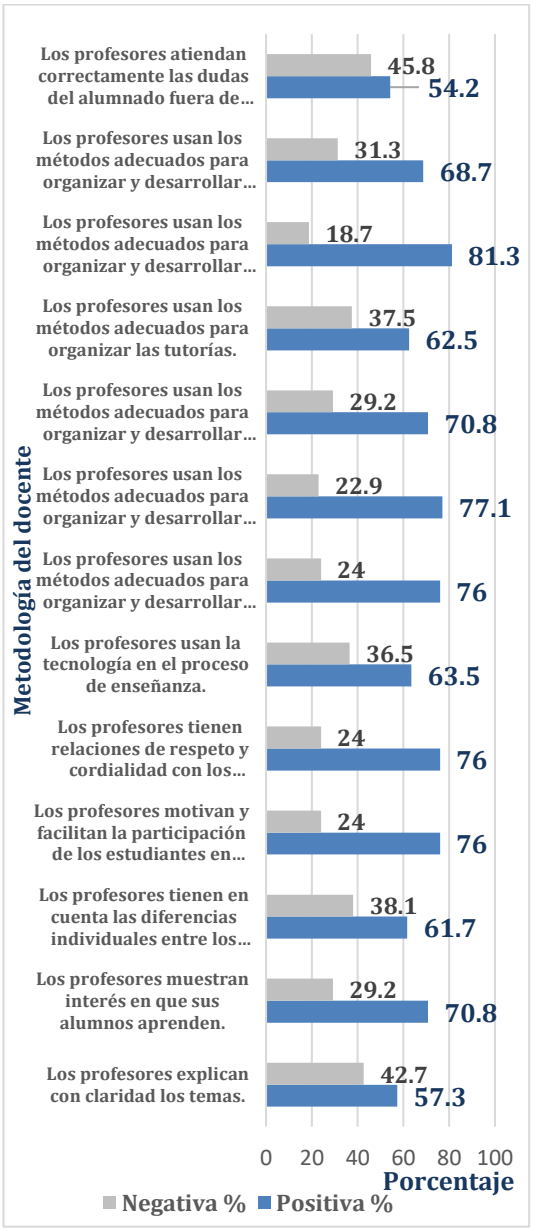


Figura 1. Metodología de los docentes.

Los profesores motivan y facilitan la participación de los estudiantes en clase, con un 76% de alumnos que consideran positivamente y 24% lo consideran negativo.

Los profesores tienen relaciones de respeto y cordialidad con los estudiantes: 76% los alumnos consideran positivamente y 24% lo consideran negativo.

Los profesores usan la tecnología en el proceso de enseñanza: obtuvo 63.5% lo consideran positivamente y el 36.5% lo consideran negativo.

Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar las clases teóricas: Los profesores utilizan los métodos adecuados para organizar y desarrollar clases prácticas: 77.1% de los alumnos responden positivamente y 22.9% negativamente.

Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar prácticas profesionales: 70.8% de los alumnos consideran positivamente y 29.2% lo consideran negativo.

Los profesores usan los métodos adecuados para organizar las tutorías: 2.5% lo consideran positivamente y 37.5% lo consideran negativo. Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar el estudio y trabajo autónomo individual: 81.3% de alumnos respondieron positivamente y 18.7% negativamente.

Los profesores usan los métodos adecuados para organizar y desarrollar el trabajo grupal, con un 68.7% los alumnos consideran positivamente y el 31.3% lo consideran negativo.

Si promediamos el porcentaje de respuestas negativas obtenemos un 31% de inconformidad por parte de los estudiantes en lo general referente a la metodología para la enseñanza que ponen en práctica los docentes.

Es notorio que, en lo específico, los rubros: la explicación clara de los temas, la atención adecuada de dudas, los métodos de organización de las tutorías, el uso de tecnologías para la clase, la consideración de las diferencias individuales de los alumnos, son los que obtienen los más altos porcentajes de respuestas negativas lo que hace pensar qué efectivamente existen deficiencias pedagógicas y didácticas en la formación de los docentes.

Resultados de la variable satisfacción de los alumnos en la enseñanza.

En la tabla 3 y figura 2, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje, de la satisfacción de los alumnos en la enseñanza. Las repuestas fueron las siguientes.

Los alumnos consideran que los servicios académicos que ofrece la universidad se adecuan a sus necesidades tuvo 76% de respuestas positivas, y 24% negativas.

Tabla 3. Muestra los resultados en porcentaje de la satisfacción de los alumnos en la enseñanza.

Satisfacción de los alumnos en la enseñanza	Frecuencia positiva	Satisfecho %	No satisfecho
Los servicios académicos que ofrece la universidad se adecuan a mis necesidades	**73**	**76**	**24**
Estoy satisfecho con los servicios administrativos de la universidad.	**70**	**72.9**	**27.1**
Estoy satisfecho con los recursos materiales y la infraestructura	**69**	**71.7**	**28.3**
Estoy satisfecho con el plan de estudios.	**73**	**76.7**	**23.3**
Estoy satisfecho con la actitud del personal docente	**75**	**78.3**	**21.7**
Estoy satisfecho con el sistema de evaluación utilizado.	**74**	**76.6**	**23.4**
Estoy satisfecho con las competencias adquiridas.	**78**	**81.3**	**18.7**
Estoy satisfecho con la formación académica recibida.	**87**	**90.6**	**9.4**
Estoy satisfecho con el rendimiento académico conseguido.	**86**	**89.6**	**10.4**
Confío en la ESIQIE.	**69**	**71.9**	**28.1**
La enseñanza lo que recibo es de calidad.	**50**	**51.7**	**48.3**

En relación con la actitud del personal docente, 78.3% se consideró satisfecho, mientras que el 21.7% se pronunció insatisfecho.

Estoy satisfecho con los servicios administrativos de la universidad: 72.9% se consideraron satisfechos, mientras que 27.1% se consideraron insatisfechos.
En cuanto a, "Estoy satisfecho con los recursos materiales y la infraestructura"; el 71.1% se consideraron satisfechos, mientras que el 28.3% se consideraron insatisfechos.

Con respecto al plan de estudios el 76.7% de los alumnos se consideraron satisfechos, mientras que el 23.3% se consideraron insatisfechos.

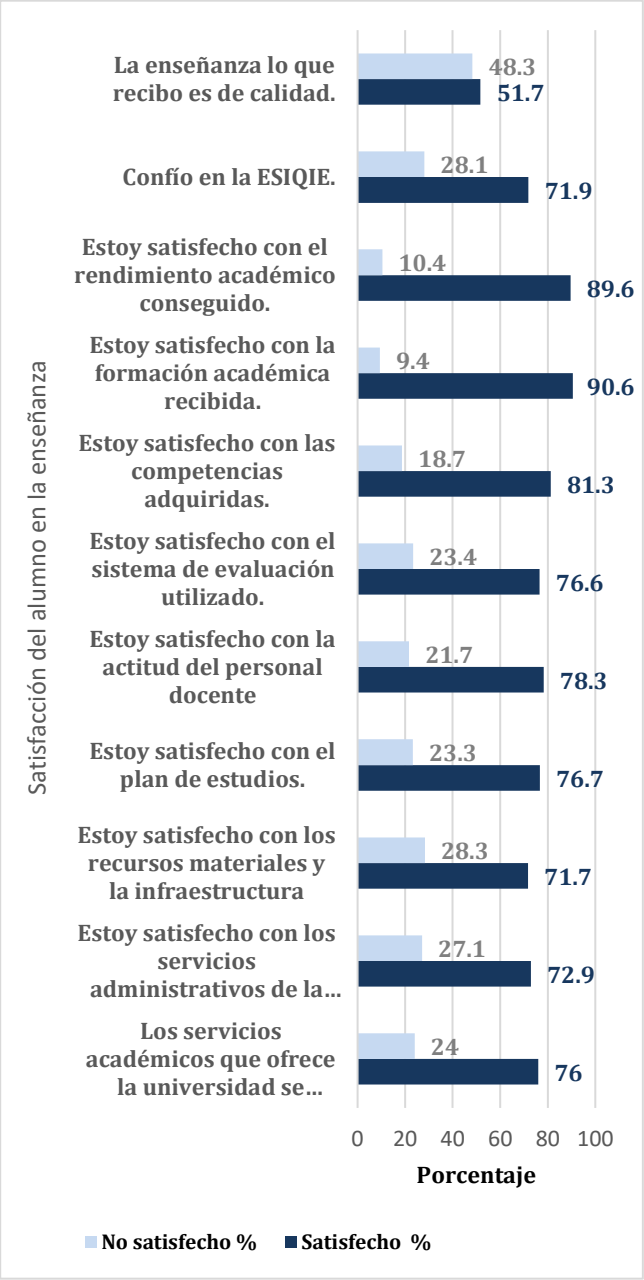


Figura 2. Se muestran los resultados del porcentaje, de la satisfacción de los alumnos en la enseñanza.

Acerca del sistema de evaluación utilizado, 74% se consideró satisfecho y 76.6%, mientras que el 23.45 se consideró insatisfecho.

Con respecto a las competencias adquiridas el 81.3% mientras que el 18.7% se consideró insatisfecho.
Referente a la formación académica recibida el 90.6% se consideró satisfecho, mientras que el 9.4% se pronunció insatisfecho.

Con la formación académica 90.6% se consideró satisfecho, mientras que 9.4% se pronunció insatisfecho. En cuanto al rendimiento académico los alumnos se consideraron con un 89.6% satisfechos, mientras que el 10.4% se reportó insatisfecho.

Los alumnos reportaron que confiaban en la ESIQIE con un 71.9%, sin embargo, el 28.1% de los alumnos se considera insatisfecho.

Por último, los alumnos consideraron que estaban satisfechos con la enseñanza de calidad en un 51.7%, y 48.3% se reportó insatisfecho.

Al sacar el promedio de las respuestas negativas obtenemos 23.8% de insatisfacción por parte de los alumnos en la enseñanza. Si bien este valor promedio no es muy alto, se contradice con la respuesta al ítem que pregunta: si lo que recibe en la enseñanza es de calidad; ya que este obtuvo un porcentaje negativo de 48.3%.

Los resultados de la asociación de las variables: entre la metodología de los docentes y la satisfacción personal de los alumnos.

En la tabla 4 se observan que, al hacer el cálculo de la relación entre la metodología y la satisfacción del alumno, los valores expresan que si hay relación entre las variables. Lo que corroboraremos con la prueba de Chi-cuadrado y el ritual de significancia.

Tabla 4. Muestra los resultados de la tabla cruzada de la metodología docente y la satisfacción de los alumnos.

			Totales Satisfacción del alumno		
			Respuestas Positivo	Respuestas Negativa	Total
Metodología docente	Respuesta Positivo	Recuento	47	1	48
		% del total	49.0%	1.0%	50%
	Respuesta Negativa	Recuento	28	20	48
		% del total	29.2%	20.8%	50%
Total		Recuento	75	21	96
		% del total	78.1%	21.9%	100%

Valor de Chi-cuadrado 22.004[a] p valor =0.000003= 0.0003 %

Pruebas de Chi-cuadrado

Tabla 5. Muestra los resultados de la prueba de Chi cuadrado de la asociación entre las variables, metodología utilizada por el docente y la satisfacción personal del alumno respecto a la enseñanza.

	Valor	df	Significación asintótica (bilateral)	Significación exacta (bilateral)	Significación exacta (unilateral)
Chi-cuadrado de Pearson	22.004[a]	1	.000		
Corrección de continuidad [b]	19.749	1	00		
Razón de verosimilitud	25.938	1	.000		
Prueba exacta de Fisher				.000	.000
N de casos válidos	**96**				

a. 0 casillas (0.0%) han esperado un recuento menor que 5. El recuento mínimo esperado es 10.50.
b. b. Sólo se ha calculado para una tabla 2x2

Ritual de la significancia estadística:

Hipótesis del investigador: **H_1** Existe asociación entre las variables, metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza de la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Hipótesis nula: **H_o** No existe asociación entre de las variables de la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza de la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Resultados de la prueba de Chi cuadrado

Nivel de significancia (alfa) α = 5% (0.05)

El chi-cuadrado de Independencia fue de 22.004

Valor de p= 0.000003 =0.0003 %

Lectura del p-valor, con una probabilidad de error de 0.0003% existe asociación entre la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza de la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Toma de decisiones: existe asociación entre metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza de la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Interpretación: En la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales de la Escuela Superior de Ingeniería Química Industrial E Industrias Extractivas del IPN existe asociación entre metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza de la Carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Conclusiones

Es alta la asociación que existe entre la metodología utilizada por el docente y la satisfacción del alumno en la enseñanza de la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, por la razón de que el valor de Chi-cuadrado es de **22.004** y el p valor =.000003= 0.0003% por lo que el sesgo de la investigación es casi nulo. Lo anterior implica que cualquier mejora que se intente en cuanto a la satisfacción del alumno y por ende en la calidad de la educación en ese programa académico, deberá estar dirigido a la búsqueda de metodologías docentes idóneas para la enseñanza aparejada con un programa de formación pedagógica y didáctica.

Referencias

Biggs J. (2005). Calidad del aprendizaje universitario. España: Narcea. Obtenido de https://barajasvictor.files. word press. com/2014/05/libro-j-biggs.pdf

De Miguel (2006). Modalidades de enseñanza centradas en el desarrollo de competencias. Oviedo, España: Universidad de Oviedo. Obtenido de https://www2.ulpgc.es /hege/ almacen/ down-load/42/42376/modalidades_ensenanza_ competencias _mario_miguel2_documento.pdf

Hernández, (2014). Metodología de la investigación (Sexta edición ed.). México: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V. https://www.uca.ac.cr/wp-content/uploads/2017/10/ Inves tigacion.pdf

IPN. (2004). Un Nuevo Modelo Educativo para el IPN. D.F., México: Instituto Politécnico Nacional. https:// www.ses.unam. mx/curso2015/pdf/28agoipn.pdf

IPN. (2019). Compromisos de participación del IPN con la SEP para fortalecer la educación en la cuarta transformación de México. Ciudad de México, México: IPN. http://www.gestion-estrategica.ipn.mx/Documents/Compro mi sos2019.pdf

IPN, (2019). Desde la trinchera de la educación apoyaremos la 4T: MARC. https://www. Repositorio digital.ipn.mx/retri-eve/54237/C-099%20Desdelatrincheradelaeducacionapoyare mos-la-4T-MARC.pdf

Pérez (2016). Un enfoque de complejidad del aprendizaje. La metodología cooperativa en el ámbito universitario. Tesis doctoral, Universitat de les Illes Balears, Programa de Doctorado en Educación, Palma Mallorca. https://www.tesis enred.net/bitstream/handle/10803/396312/tplp1de1.pdf?se quen ce= 1&isAllowed=y

Rocío (2017). Las Tic en la educación superior, innovaciones y retos. Revista Iberoamericana de las Ciencias Sociales, 6 (12). doi: 10.23913/ricsh. v6i12.135

Supo (2012). Sem.de Investigación. Lima, Perú: Amazon. Obtenido de https://kupdf.net/download/investigacioncienti fica-jos-eacute-supo-pdf_58f42a6adc0d60c24cda983 e_pdf

Zabalza (2003). Competencias docentes del profesorado. España: Narcea.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

La asociación entre el aprendizaje y la orientación del alumno hacia la enseñanza de la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

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:
21/septiembre/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Aprendizaje significativo, orientación de la enseñanza

Keywords:
Significant learning, teaching orientation

RESUMEN

El objetivo del trabajo fue determinar la relación entre el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y de Materiales de la ESIQIE – IPN. Se hizo un estudio descriptivo relacional, con diseño transversal, prospectivo y bivariado. Se adaptaron dos cuestionarios, el primero mide el aprendizaje significativo de los alumnos, y el segundo mide la orientación del alumno hacia la enseñanza. Los ítems se miden mediante la escala de Likert con cinco opciones: “totalmente de acuerdo” hasta “totalmente en desacuerdo”. La muestra fue de 96 alumnos, no probabilística. Los datos se procesaron en el programa IBM SPSS Statistics versión 25. El análisis estadístico se realizó por medio de frecuencias, porcientos, tablas estadísticas y la prueba de Chi cuadrada de independencia. En los resultados, se describen las dos variables y posteriormente se establece la relación estadística que existe entre las dos variables.

ABSTRACT

The objective of the work was to determine the relationship between meaningful learning and student orientation towards teaching in Materialsand Metallurgy Engineering bachelor´s degree of ESIQIE-IPN.A descriptive relational study was made, with cross, prospective and bivariate design. Two questionnaires were adapted, the first measures the significant learning of the students, and the second measures the student's orientation towards teaching. The items are measured using the Likert scale with five options: "totally agree" to "totally disagree". The sample was 96 students, not probabilistic. The data was processed in the IBM SPSS Statistics version 25 program. The statistical analysis was carried out by means of frequencies, percentages, statistical tables and the Chi square test of independence. The results describe, the two variables and then establish the statistical relationship that exists between the two variables.

Introducción

El modelo educativo del Instituto Politécnico Nacional (IPN) refuerza su compromiso de ser un espacio abierto al conocimiento y a la experiencia, donde los estudiantes obtengan oportunidades "para formarse a lo largo de su vida, de recrearse en el conocimiento y sentirse útiles en la sociedad" (IPN, 2004). Así, el IPN tiene el compromiso de ser una institución centrada en el aprendizaje, que coloca al alumno como el eje de la atención e interés del proceso de aprendizaje, considerándolo un individuo que construye a su propio conocimiento (IPN, 2004).

El aprendizaje para algunos autores se entiende como la adquisición de nuevas conductas, si un individuo aprende conlleva que modifica su conducta (Zabalza, 2004). El aprendizaje, para Ausubel (Rodríguez, 2008) surge de la propuesta, de que existe una estructura con la que se integra y procesa la información. A esta le llama estructura cognoscitiva, que es la manera como el individuo organiza el conocimiento precedente a la instrucción. La estructura está conformada de sus creencias y conceptos, estos elementos se deben de tomar en consideración para la planificación de la instrucción. Así también, de alguna forma servirán de anclaje para nuevos conocimientos. De tal forma que puedan ser apropiados o modificados por un proceso de transición cognoscitiva o cambio conceptual. Ausubel centra su atención en el aprendizaje que se lleva a cabo en las aulas, como en la mayoría de las escuelas. Ausubel destaca el conocimiento del que ya es poseedor el alumno (lo que el alumno ya sabe), para asimilar nuevas informaciones susceptibles de ser aprendidas y retenidas en virtud de que ya existan conceptos claros en la estructura cognoscitiva del alumno, que sirvan de enlace con la que se proporcionara. En la teoría de Ausubel el concepto de aprendizaje significativo es un proceso que se efectúa cuando la nueva información se enlaza con las informaciones que ya existen en la estructura cognoscitiva del que aprende e involucra una interacción entre la información nueva (por adquirir) y una estructura específica del conocimiento que tiene el alumno, llamado concepto integrador. El almacenamiento de información en la memoria es un proceso organizado, que se lleva a cabo con una jerarquía conceptual donde el conocimiento se ancla a conocimientos más generales (asimilación). La estructura cognoscitiva es una estructura jerárquica de conceptos, resultado del referente conceptual del individuo.

Los tipos de aprendizajes significativos para Ausubel son:

El primero es el representacional, es el básico, en este se establecen significados a símbolos (principalmente palabras) que se identifican con los referentes del individuo (objetos, eventos, conceptos), en otras palabras, los símbolos pasan a ser parte del referente del individuo.

El segundo tipo son los conceptos, en este aprendizaje los conceptos incorporan regularidades de eventos u objetos. Este aprendizaje constituye, símbolos particulares o categorías que explican abstracciones de atributos esenciales de los referentes.

El tercero es el aprendizaje proposicional, que se produce cuando se aprende lo que significan las ideas expresadas en una proposición, que, a su vez, constituyen un concepto.

En cuanto a la orientación educativa del alumno hacia la enseñanza, esta tiene que ver con el comportamiento hacia la enseñanza y su aprendizaje. Es la acción disciplinaria del alumno, es el autocontrol para realizar actividades resultado de su propio proceso de maduración que conlleva un desarrollo intrínseco y externo, derivado de la disciplina que la propia institución le demande para concluir sus estudios con éxito (Zamudio, 2010).

La orientación educativa del alumno hacia la enseñanza tiene relación con el análisis del comportamiento de los estudiantes. A partir de que un alumno respeta las normas establecidas por el profesor y la institución.

Cuando el estudiante se comporta de acuerdo a las normas establecidas, este se concibe como un estudiante adaptado. De este comportamiento resulta la aceptación social por el apego y respeto a las normas y reglas que se impone para cumplir con las normas personales y sociales que impone la institución, estas lo conducirán a su éxito en sus estudios. La orientación educativa es un apoyo en el proceso de enseñanza-aprendizaje, en virtud que provee de herramientas al docente para organizar eficientemente su labor docente.

También coadyuva al rendimiento académico de los alumnos, y a la eficiencia terminal de su formación profesional (Definición, 2019).

Algunas de las bondades que brinda la orientación del alumno son: que se conozcan a sí mismo, que se relacione, tenga sentido de pertenencia, se integren socialmente a los diferentes grupos, que organicen su actitud ante el estudio y el aprendizaje, que aprenda a resolver las dificultades, dilemas profesionales, conflictos, entre otros, que se les presenten en su formación.

La orientación educativa es la disciplina que estudia y encausa las capacidades pedagógicas, psicológicas y socioeconómicas de los estudiantes, con el objetivo de relacionar su desarrollo personal y profesional con el desarrollo de Institución.

Metodología

El objetivo del trabajo fue determinar la relación entre el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y de Materiales de la ESIQIE – IPN.

Definiciones conceptuales:

Para este trabajo la definición conceptual de aprendizaje significativo se entiende como el cambio en la conducta del individuo, la construcción del conocimiento a partir de la observación y registro de hechos y objetos a través de conceptos que ya se tienen (Rodríguez, 2004).

Para este trabajo la definición conceptual de la orientación educativa hacia la enseñanza, es el conjunto de actividades designadas a los alumnos, los académicos, con el propósito de coadyuvar al desarrollo de sus labores dentro de la institución a la que petrencan.

Las hipótesis de la investigación son las siguientes:

H_1: Existe relación entre el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y de Materiales de la ESIQIE – IPN.

H_0: No existe relación entre el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y de Materiales de la ESIQIE – IPN.

En la tabla 1. Se muestran la operacionalización de las variables: aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza.

Tabla 1. De operacionalización de las variables e indicadores: aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza (Elaboración propia).

Variable	Indicador	Valor Final	Tipo de Variable
Aprendizaje significativo	Positiva	P	Nominal
	Negativa	N	Nominal
Orientación del alumno hacia la enseñanza	Positiva	S	Nominal
	Negativa	NS	Nominal

El nivel de la investigación es descriptiva relacional. El tipo de investigación es observacional – cuantitativo y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de las variables, aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza. En virtud de que los datos fueron recabados en un solo periodo 2019. Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos del periodo 2019 y solo se describen frecuencias, tablas estadísticas y la prueba de Chi cuadrado de independencia. El tipo de investigación es observacional en función de que no hubo intervención del investigador; los datos reflejan la evolución natural de los eventos, ajena a la voluntad del investigador (Supo, 2012).

Es una investigación prospectiva, debido a que los datos se recogieron a propósito de la investigación, por lo que no se tiene control sobre su medición. El análisis estadístico es bivariado ya que se analizaron dos variables. La unidad de estudio son los alumnos de la ESIQIE que cursan la carrera de carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. Es una investigación analítica porque tiene un análisis relacional entre 2 variables. El instrumento que se utilizó fue una adaptación del cuestionario de "Estudio de la Satisfacción de los Estudiantes con los Servicios Educativos brindados por Instituciones de Educación Superior del Valle de Toluca", cuyos autores fueron: Álvarez, Chaparro y Reyes (2015).

El instrumento utilizado evalúa dos cuestionarios el primero mide el aprendizaje significativo y el segundo mide, la orientación del alumno hacia la enseñanza 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)".

La validez y confiabilidad del instrumento: la confiabilidad del instrumento fue medida por el Coeficiente Alfa de Cronbach 7.8 mediante el SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) versión 25.0. Este valor expresa el grado de exactitud, consistencia interna y precisión que posee cualquier instrumento de medición (Hernández, 2010), que para este caso es considerado regular.

Resultados y discusión

Genero de los alumnos

En la población encuestada de estudiantes el 69.8% son del sexo masculino y el 30.2% son del sexo femenino. Como se puede observar la población es mayoritariamente del sexo masculino

Turno en el cursan los alumnos

Los estudiantes encuestados refieren que el 51.8% cursa en el turno matutino, el 30.2% en el turno vespertino y el 18% en el turno mixto, los alumnos del turno mixto están cursando unidades de aprendizaje de dos o más semestres.

Elección de la carrera

En la población encuestada de estudiantes el 21.9% eligieron en primer lugar la carrera Ingeniería en Metalurgia y de Materiales, el 17.7% eligió la carrera en segundo lugar, el 49% la eligieron en tercer lugar y el 11.5% eligieron la carreta por ser una profesión familiar.

Alrededor del 60% de los alumnos encuestados no están estudiando la carrera de su elección principal, hecho que se puede inferir el que los alumnos estén cursando unidades de aprendizaje de dos o más semestres simultáneamente.

Resultados de la descripción de las variables

Resultados de la variable aprendizaje significativo

En la figura 1 y tabla 2, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje, de la variable: aprendizaje significativo.

Figura 1. Se muestran los resultados del porcentaje, del aprendizaje significativo (Elaboración propia).

Como se puede observar los alumnos consideran que están adquiriendo conocimientos generales básicos el 74% lo consideraron positivo, mientras que el 26% lo consideraron negativo. Si están adquiriendo conocimientos básicos de la profesión el 80.2% lo consideraron positivo, mientras que el 19.8% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la habilidad para aplicar los conocimientos a problemas prácticas del campo profesional el 64.6% lo consideraron positivo, mientras que el35.4% lo consideraron negativo. Si están adquiriendo competencias prácticas el 83.3% lo consideraron positivo, mientras que el 16.7% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la habilidad de liderazgo el 84.4% lo consideraron positivo, mientras que el 16.6% lo consideraron negativo. Si están adquiriendo actitudes, valores y cualidades personales específicas para la profesión el 72.9% lo consideraron positivo, mientras que el27.1% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la capacidad para un aprendizaje continuo el 80.2% lo consideraron positivo, mientras que el19.8% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la capacidad de trabajar en equipo el 80% lo consideraron positivo, mientras que el 20% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la capacidad de organizar y planificar el 73.4% lo consideraron positivo, mientras que el 26.6% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la capacidad de comunicación oral y escrita en la propia lengua el 100% lo consideraron positivo. Si están adquiriendo conocimiento de una segunda lengua el 74% lo consideraron positivo, mientras que el 26% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la habilidad de toma de decisiones el 78.1% lo consideraron positivo, mientras que el21.9% lo consideraron negativo. Si están desarrollando capacidad para comunicarme con expertos de otras áreas el 74% lo consideraron positivo, mientras que el 26% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la habilidad de trabajar en un contexto internacional el 72.9% lo consideraron positivo, mientras que el 27.1% lo consideraron negativo. Si están desarrollando habilidades de investigación el 82.3% lo consideraron positivo, mientras que el 17.7% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la capacidad para adaptarse a nuevas situaciones el 75% lo consideraron positivo, mientras que el 25% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la habilidad para trabajar de forma autónoma el 70.8% 29.25% lo consideraron negativo. Si están aprendiendo a diseñar y gestionar proyectos el 71.9% lo consideraron positivo, mientras que el28.1% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la capacidad iniciativa y espíritu emprendedor el 70.8% lo consideraron positivo, mientras que el 29.2% lo consideraron negativo. Si están desarrollando la habilidad de búsqueda activa de empleo el 67.7% lo consideraron positivo, mientras que el 32.3% lo consideraron negativo. Si están

desarrollando la capacidad de crítica y autocrítica el 68.4% lo consideraron positivo, mientras que el 31.6% negativo.

Como se puede observar 18 de los ítems que evalúan el aprendizaje significativo se encuentran en un rango de porcentaje entre el 70% y el 100%, por lo que se puede considerar que el aprendizaje significativo se encuentra en un nivel moderadamente alto, sobre todo aquellos que están por encima del 80% como: el conocimiento que desarrolla la capacidad de comunicación oral y escrita en la propia lengua que alcanzo el 100%, este es un conocimiento básico e importante en virtud, que es uno de los principales aprendizajes para desarrollar una tesis de investigación para su titulación.

Tabla 2. Muestra los resultados en porcentaje del aprendizaje significativo.

Aprendizaje significativo	Frecuencia positiva	Positiva %	Negativa %
Estoy adquiriendo conocimientos generales básicos.	70	74	26
Estoy adquiriendo conocimientos básicos de la profesión	77	80.2	19.8
Estoy desarrollando la habilidad para aplicar los conocimientos a problemas prácticas del campo profesional.	62	64.6	35.4
Estoy adquiriendo competencias prácticas.	80	83.3	16.7
Estoy desarrollando la habilidad de liderazgo.	81	84.4	16.6
Estoy adquiriendo actitudes, valores y cualidades personales específicas para la profesión.	70	72.9	27.1
Estoy desarrollando la capacidad para un aprendizaje continuo.	77	80.2	19.8
Estoy desarrollando una imaginación creativa	64	66.7	33.3
Estoy desarrollando la capacidad de trabajar en equipo	77	80	20
Estoy desarrollando la capacidad de organizar y planificar.	70	72.9	27.1
Estoy desarrollando la capacidad de comunicación oral y escrita en la propia lengua	96	100	0
Estoy adquiriendo conocimiento de una segunda lengua.	71	74	26
Estoy desarrollando la habilidad de toma de decisiones	75	78.1	21.9
Estoy desarrollando capacidad para comunicarme con expertos de otras áreas.	71	74	26
Estoy desarrollando la habilidad de trabajar en un contexto internacional	70	72.9	27.1
Estoy desarrollando habilidades de investigación	79	82.3	17.7
Estoy desarrollando la capacidad para adaptarse a nuevas situaciones.	72	75	25
Estoy desarrollando la habilidad para trabajar de forma autónoma.	68	70.8	29.2
Estoy aprendiendo a diseñar y gestionar proyectos	69	71.9	28.1
Estoy desarrollando la capacidad iniciativa y espíritu emprendedor.	68	70.8	29.2
Estoy desarrollando la habilidad de búsqueda activa de empleo.	65	67.7	32.3
Estoy desarrollando la capacidad de crítica y autocrítica	66	68.4	31.6

El desarrollo de la habilidad de liderazgo con un 84.4%, conocimiento indispensable para su vida y éxito profesional. El desarrollo de competencias prácticas con un 83.3% conocimiento fundamental de un ingeniero. El desarrollo de habilidades de investigación con un 82.3% conocimiento indispensable para realizar nuevos descubrimientos y mejorar la calidad de vida en la sociedad.

La adquisición de conocimientos básicos de la profesión con un 80.2% que es fundamental para el ejercicio de la profesión. La capacidad de trabajar en equipo con un 80%, conocimiento fundamental tanto para el logro de sus metas académicas como sociales y su vida profesional. La capacidad para un aprendizaje continuo con un 80.2% que es un conocimiento indispensable para el desarrollo profesional a lo largo de la vida.

Por otra parte, once de los ítems se encuentran en un rango de 80% y 70%, obteniendo el valor más alto en este rango lo obtuvo el conocimiento en el desarrollo la habilidad de toma de decisiones con un 78.1% que es fundamental tanto para el desarrollo académico, profesional y la vida.

El mayor porcentaje en este rango fue el conocimiento para desarrollar la habilidad de toma de decisiones con un 78.1% y el menor fueron: el conocimiento que desarrolla la capacidad iniciativa y espíritu emprendedor, y desarrollo de la habilidad para trabajar de forma autónoma, ambos con un 70.8%.

Mientras que solo 5 de los ítems se encuentran entre el 64% y el 70%.

Resultados de la variable de la orientación del alumno hacia la enseñanza.

En la tabla 3 y figura 2, se muestran los resultados de la frecuencia y el porcentaje de la orientación del alumno hacia la enseñanza, en la respuesta a la pregunta si tiene claro lo que tienen que aprender el 72.9% respondió positivamente, mientras que el 27.1% lo considero negativo. Tiene ganas de aprender cosas nuevas el 68.8% respondió positivamente, mientras que el31.2%.

Si asiste a las clases diariamente el 74% respondió positivamente, mientras que el 26% lo considero negativo.

Si realiza las tareas asignadas por el profesorado el 75% respondió positivamente, mientras que el 25% lo considero negativo.

Si presta atención dentro de la clase a mis profesores el 76% respondió positivamente, mientras que el 24% lo considero negativo.

Si resuelve las dudas preguntando en clase o en tutorías el 75% respondió positivamente, mientras que el 25% lo considero negativo.

Tabla 3. Muestra los resultados en porcentaje del aprendizaje significativo.

Orientación del alumno hacia la enseñanza	Frecuencia nositiva	Positiva %	Negativa %
Tengo claro lo que debo de aprender.	70	72.9	27.1
Tengo ganas de aprender cosas nuevas.	66	68.8	31.2
Asisto a las clases diariamente.	71	74	26
Realizo las tareas asignadas por el profesorado.	72	75	25
Presto atención dentro de la clase a mis profesores	73	76	24
Resuelvo las dudas preguntando en clase o en tutorías.	72	75	25

Como se puede observar todas las respuestas estuvieron en un rango entre el 75% el más alto en donde los alumnos afirman que realizan las tareas asignadas por el profesor, mientras que el porcentaje más bajo fue el de 68.8% por lo que se puede considerar que la orientación del alumno hacia el aprendizaje es medio alto.

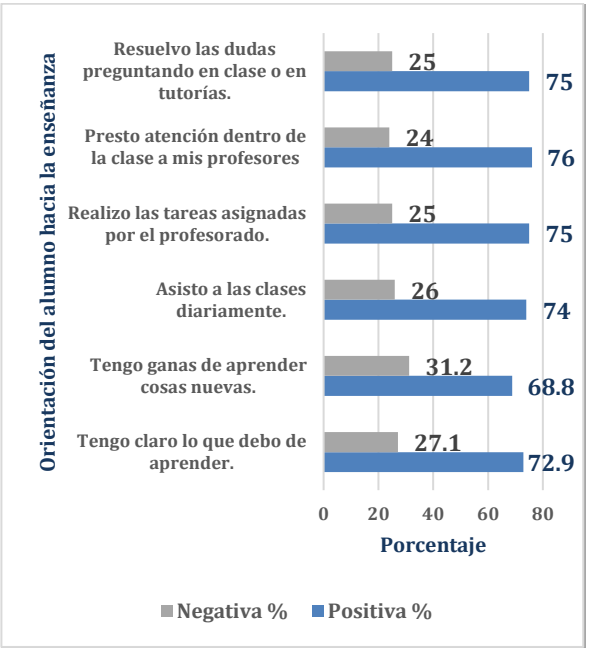


Figura 2. Los resultados de la asociación de las variables: aprendizaje significativo y orientación de los alumnos hacia la enseñanza.

La tabla muestra los resultados de la prueba de Chi cuadrado de la asociación entre las variables, el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza.

Tabla 4. Muestra el cruzamiento del Aprendizaje significativo/Orientación del alumno hacia la enseñanza.

			Orientación del alumno hacia la enseñanza		
			Respuestas Positivo	Respuesta Negativa	Total
Aprendizaje significativo	Respuestas Positivo	Recuento	72	7	79
		% del total	75.0%	7.3%	82.3%
	Respuesta Negativa	Recuento	8	9	17
		% del total	8.3%	9.4%	17.7%
Total		Recuento		80	16
		% del total		83.3%	16.7%

Valor de Chi-cuadrado 19.572[a], p valor =0.000010= 0.001 %

Tabla 5. Muestra la prueba Chi-cuadrado (Elaboración propia).

Pruebas de chi-cuadrado

	Valor	df	Significación asintótica (bilateral)	Significación exacta (bilateral)	Significación exacta (unilateral)
Chi-cuadrado de Pearson	**19.572[a]**	**1**	**.000**		
Corrección de continuidad[b]	**16.527**	**1**	**.000**		
Razón de verosimilitud	**15.710**	**1**	**.000**		
Prueba exacta de Fisher				**.000**	**.000**
N de casos válidos	**96**				

a. 1 casillas (25.0%) han esperado un recuento menor que 5. El recuento mínimo esperado es 2.83.
b. Sólo se ha calculado para una tabla 2x2

Ritual de la significancia estadística:

Hipótesis del investigador

H_1 Existe asociación entre de las variables, aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Hipótesis nula

H_o No existe asociación entre de las variables aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza obtenido en la Carrera Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Resultados de la prueba de Chi cuadrado

Nivel de significancia (alfa) α = 5% (0.05)

El Chi-cuadrado de Independencia fue de 19.572

Valor de **p= 0.00001** =0.001 %

Lectura del p-valor, con una probabilidad de error de 0.001% existe asociación entre el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la Carrera Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Toma de decisiones: existe asociación entre el aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la Carrera Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Interpretación: En la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales de la Escuela Superior de Ingeniería Química Industrial E Industrias Extractivas del IPN existe asociación entre

aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera Ingeniería en Metalurgia y Materiales.

Conclusiones

Es muy alta la asociación que existe entre aprendizaje significativo y la orientación del alumno hacia la enseñanza en la carrera de Ingeniería en Metalurgia y Materiales en virtud del valor de Chi-cuadrado es de 19.572 y el p valor =0.00001= 0.001% por lo que el sesgo de la investigación es casi nulo.

Referencias

Definición (2019). Definición. (WordPress.Org, Editor) Obtenido de https://definicion.de/orientacion-educativa/

IPN. (2004). Un Nuevo Modelo Educativo para el IPN. D.F., México: Instituto Politécnico Nacional. Obtenido de https://www.ses.unam.mx/curso2015/pdf/28agoipn.pdf

Rodríguez P.M. (2004). La teoría del aprendizaje significativo. En M. L. Palmero. (Ed.), Concept Maps: Theory, Methodology, Technology, Proc. of the First Int. Conference on Concept Mapping. Pamplona España: Proc. of the First Int. Conference on Concept Mapping. Obtenido de http://cmc.ihmc.us/papers/cmc2004-290.pdf

Rodríguez P.M. (2008). Desarrollo de estrategias de aprendizaje en los alumnos de la carrera de Ingeniería en Mecanización Agropecuaria de la Universidad de Ciego de Ávila a partir de la disciplina Física. Universidad de Granada. Granada: Universidad de Granada. Obtenido de https://hera.ugr.es/tesisugr/17664585.pdf

Supo J. (2012). Seminario de Investigación. Lima, Perú: Amazon. https://kupdf.net/download/investigacioncienti-fica-jos-eacute-supo-pdf_58f42a6adc0d60c24cda938e_pdf

Zabalza M.A. (2004). La enseñanza Universitaria (Segunda edición ed.). Madrid, España: Narcea.

Zamudio V.R. (2010). Disciplina escolar: Desarrollo y aplicación de un programa y actitudinal - cognitivo para la formación permanente del profesorado en educación. Universidad de Barcelona, Departamento de Psicología Básica. Barcelona España: Universidad de Barcelona. Obtenido de: https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/32144/rzv1de1.pdf

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Aumento en la cobertura y diversificación del examen de diagnóstico en línea, en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia*

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:
21/septiembre/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Avances, evaluación en línea, ingeniería química

Keywords:
Advances, online evaluation, chemicalengineering

RESUMEN

Se presentan los avances del proyecto ESIQIE – Virtual que desde el 2013 agilizó la evaluación diagnóstica *en línea* de conocimientos previos de Matemáticas a los alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, en México. Dados los resultados satisfactorios obtenidos, se diversificó esta evaluación a las materias del tronco común; se migró de estudios muestrales a poblacionales; se cambió de cuentas manuales a cuentas automáticas para acceso al sistema y se fraccionó la población de alumnos en grupos, para cumplir con el reto del aumento de la cobertura. Los exámenes se colocaron en la plataforma, se aplicaron en ambos semestres del 2014, atendiendo al 90% de los alumnos inscritos. Se cumplió con la entrega inmediata de las puntuaciones a los sustentantes; la retroalimentación sobre aciertos y errores; la eliminación del uso de papel y se acortaron los tiempos de entrega de las puntuaciones obtenidas a los directivos de la escuela.

ABSTRACT

Advances of the ESIQIE - Virtual project are presented. Since 2013, the online diagnostic assessment of previous knowledge of Mathematics for new students to the ESIQIE - IPN in Mexico has been speed up. Due to the satisfactory results obtained, this evaluation was diversified to the common trunk matters; it was migrated from sample to population studies; manual accounts were changed to automatic accounts for access to the system and the population of students was divided in groups to meet the challenge of increasing coverage. The exams were placed on the platform, they were applied in both semesters of 2014, attending 90% of the registered students. The immediate delivery of the scores to the supporters was fulfilled; the feedback on successes and errors; the elimination of the use of paper and shortened the delivery times of the scores obtained to the school officials.

Introducción

El fenómeno de la masificación en la educación superior, ha sido abordada desde hace muchos años por varios autores como (Rodríguez, 1978; Esteban, 2005; Iturreta, 2014), quienes han estudiado diversos aspectos de esta manifestación educativa; en el aspecto de evaluación, un análisis general en Latinoamérica ha sido presentado por (Sobrinho, 2005) En el presente trabajo, se abordará el reto que representa la masificación en la educación en la evaluación diagnóstica de conocimientos en alumnos de nuevo ingreso a educación superior. El aumento de la demanda de un lugar en las Instituciones de Educación Superior (IES) en México es cada vez más fuerte, basta con observar el número de fichas que se reparten en las dos máximas casas de estudio en México, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), según (Olivares, 2014), o en el Instituto Politécnico Nacional (IPN), según datos del (Excélsior, 2014), cuyo número se ha incrementado en un 40% en los últimos 5 años, según datos presentados en (Educación y Cultura, 2013). Por lo que respecta al IPN, la demanda de lugares por parte de los aspirantes rebasa con mucho la oferta de lugares disponibles, según comentarios de la ex–directora general Dra. Yoloxóchitl Bustamente Díez, según datos presentados en (MEI, 2004) y en (Notimex, 2014).

Para ser más precisos, desde el 2015 a la fecha en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) cada nuevo ciclo escolar se emitió entre 90,000 y 100,000 fichas o solicitudes para examen de admisión en el mes de febrero de cada año. El incremento en el número de solicitudes y el número de alumnos recibidos de nuevo ingreso se presenta en la Tabla 1:

Tabla 1. Aspirantes y aceptados en el IPN en los últimos 4 años

Año	Número de solicitudes IPN	Número de alumnos aceptados	% de aceptados
2018	92,000 (1)	28,450	26.0
2017	107,296 (2)	24,000	22.3
2016	91,000 (1)	24,000	28.3
2015	88,000 (3)	23,349	26.0

Compilación de la autora. Fuentes consultadas:

Como se puede apreciar en la Tabla 1, el incremento de jóvenes que desean ingresar al IPN en los últimos años es real y esta demanda por un lugar en educación superior, provoca que muchas de las actividades del proceso educativo bajen en calidad, como la atención personalizada, la revisión de tareas; asesorías para atender debilidades conceptuales, etc., pero una de las actividades más afectadas, es la evaluación. Las actividades inherentes a este trabajo, se multiplican al incrementarse el número de estudiantes que se atienden por grupo oficial y sobre todo, la evaluación diagnóstica se convierte en una fuerte carga de trabajo para el docente, en especial en los primeros semestres de las carreras de ingeniería en el IPN, donde el número de alumnos en ocasiones rebasa los 40 estudiantes por grupo oficial.

Con el paso de los últimos 7 años, se ha observado que la mayoría de los alumnos que ingresan a las áreas de Ciencias Básicas de las carreras de ingeniería en el IPN, presentan serias deficiencias conceptuales en las materias básicas como Física, Química y Matemáticas. Mucho se ha comentado sobre las razones de este bajo nivel académico, señalando a las escuelas, a los profesores, a la dificultad de las materias que se estudian, a la falta de materiales propios para repasar los temas y/o falta de hábito de estudiar en libros complementarios; pero una realidad innegable es que la heterogeneidad conceptual, es muy amplia.

Otra realidad de esta masificación, es que el nivel de conocimientos que presentan los alumnos que ingresan a las ingenierías del IPN, presenta una alta heterogeneidad. Este fenómeno se debe a múltiples factores pero principalmente: a la gran diversidad de escuelas públicas y privadas que existen en el nivel de educación media superior; al diferente abordaje de los programas establecidos para las diversas carreras de este nivel; a las diversas estrategias pedagógicas que usan los docentes para presentar los contenidos oficiales; a la falta de homogeneidad en el estudio de cada asignatura y a la falta de buenos hábitos de estudio independiente por parte de los estudiantes; por mencionar los más frecuentes. Es un hecho que no todos los egresados del nivel de educación media superior, presentan el nivel académico necesario para ingresar a alguna Institución de Educación Superior (IES) del país, y para ser alumno del IPN, el requerimiento es aún más alto.

Es importante señalar que el examen de ingreso al IPN puede no reflejar la realidad cognoscitiva en conocimientos básicos del aspirante a pesar de que la guía de estudio que ofrece la escuela, presenta los temas de mayor importancia para cada área del conocimiento y que el alumno deberá estudiar a profundidad antes de presentar esta prueba. Cuando los alumnos aceptados a las aulas del nivel de educación superior del IPN realizan su inscripción a las opciones elegidas, se forman la creencia de que su nivel de conocimientos previos es el adecuado y necesario para iniciar su formación como ingeniero y esta idea, está muy lejos de ser una verdadera realidad.

Por lo anteriormente expuesto, la necesidad de realizar exámenes de diagnóstico de las materias básicas como Física, Química, Matemáticas y Termodinámica a los alumnos que desean cursar una carrera profesional en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias

Extractivas (ESIQIE) del IPN, se ha convertido en unanecesidad para directivos y docentes, y el momento idóneo para llevarlo a cabo es antes de que los jóvenes inicien sus cursos formales en la universidad. Esta tarea implica el diseño de exámenes con los conocimientos previos que los estudiantes deben demostrar y determinar el tipo y cantidad de conceptos que se requieren en cada materia, es una actividad de análisis y consenso entre los cuerpos colegiados de cada área del conocimiento; actividad que no siempre es sencilla de realizar.

Un profesor de la educación superior que atienda grupos del primer año de una carrera de ingeniería en una IES pública como la ESIQIE y que realice la actividad de diagnóstico de forma tradicional de sus alumnos sobre los conocimientos de la materia que imparte, tendrá que realizar las siguientes actividades:

- Enlistar los temas de cada materia que el estudiante deberá demostrar.
- Elegir el tipo de reactivo que se realizará, ya sea conceptual o procedimental.
- Elegir la estructura del reactivo, de acuerdo a los diferentes tipos de reactivos que ofrece la teoría de la evaluación.
- Conformar la prueba escrita, con un número de reactivos pertinentes para evaluar los conceptos y/o procedimientos elegidos.
- Ajustar las instrucciones de la prueba y el número de hojas del examen.
- Realizar el fotocopiado para cada alumno, considerando al menos 40 jóvenes por grupo.
- Planear la sesión de aplicación para cada grupo dentro de las sesiones oficialmente programadas, lo que implica la pérdida de esa clase.
- Considerar el tiempo de aplicación de al menos 2 horas para el examen.
- Revisar y calificar cada uno de los exámenes de los alumnos.
- Si se considera que el examen contemple 100 reactivos por 40 alumnos por cada grupo y atendiendo 4 grupos, el cálculo arroja un total de 16,000 reactivos por revisar.
- Procurar entregar de las calificaciones al alumno lo más pronto posible para no perder la validez de la aplicación del examen.
- Realizar la retroalimentación de los resultados de la prueba escrita con los alumnos en una sesión posterior a la aplicación del examen.

Como se puede apreciar, esta tarea se vuelve muy grande por el número de alumnos que se tienen que atender e implica al menos 30 horas de gabinete a la semana para su planeación, ejecución y evaluación, dedicadas exclusivamente a esta labor. Se consideró importante presentar esta situación académica con cifras reales, para que el lector dimensione el trabajo que realiza un docente de una escuela pública del nivel de educación superior, sólo para una de las materias arriba señaladas. Es importante mencionar que cada docente que labora en el IPN goza de la libertad de cátedra y ello implica la autonomía para el diseño de cada uno de los exámenes que aplicará para las materias que imparte, pero existe el inconveniente de que las pruebas podrán variar en cuanto a los conceptos que se decidan evaluar, el tipo de reactivo que se usa, el grado de dificultad que se le asigne a cada reactivo, la puntuación asignada a cada uno, así como el número de éstos en el examen.

Para evitar estas disparidades, agilizar el trabajo docente en la evaluación diagnóstica y presentar un examen homogéneo, la dirección de la ESIQIE solicitó a las academias de Física, Química, Matemáticas y Termodinámica, pertenecientes al Departamento de Formación Básica (DFB), el diseño y elaboración de pruebas diagnósticas con acuerdos colegiados y así, estar en posibilidad de contar con un acercamiento global del nivel de conocimientos básicos de los jóvenes que desean cursar las carreras que se imparten en esta casa de estudios. Del mismo modo, la dirección de esta escuela solicitó el uso de una plataforma informática alojada en el proyecto académico ESIQIE – Virtual (coordinada por la autora), dada la experiencia exitosa previa en el diagnóstico de Matemáticas del 2013 (Aguirre, 2015), los 4 exámenes tradicionales se digitalizaron, para aplicarlos a los alumnos de nuevo ingreso en una sesión presencial, con los objetivos de disminuir el tiempo de aplicación y eliminar el uso de papel. La conjunción de estos cuatro exámenes, permitió la conformación de un diagnóstico integral de conocimientos básicos para las tres carreras que se imparten en esta escuela, el cual sería aplicado en línea por primera vez a la población de estudiantes de nuevo ingreso en el 2014.

Conocedora de la importancia de esta actividad, la autora consideró el diagnóstico analítico como el concepto central, ya que se centra en la identificación de anomalías en el aprendizaje de una materia o programa específico y en este caso, se desea tener una aproximación al nivel de conocimientos previos en las materias de ciencias básicas en una ingeniería. Del mismo modo, se consideraron las funciones de la evaluación diagnóstica para descubrir las lagunas o deficiencias de aprendizaje con la finalidad de adoptar medidas tendentes a la modificación de la conducta, ya que un alumno de nuevo ingreso deberá demostrar si no el dominio, al menos el conocimiento mínimo indispensable para iniciar su formación en la ingeniería química y por ello, es necesario realizar esta actividad para informar y hacer reflexionar al estudiante sobre su nivel de conocimientos real y dar inicio al proceso de recuperación de las

necesidades el alumno (Mesanza, 2000) con acciones conjuntas con el profesor y/o la institución.

Es importante señalar que la idea de evaluar para mejorar, debería ser la guía para que un diagnóstico adquiera relevancia en el fenómeno educativo y por ello, este trabajo académico atiende el señalamiento del (MEI, 2004) donde señala que los procesos de evaluación todavía se usan de manera insuficiente en la toma de decisiones y en los procesos de planeación institucional. Del mismo modo, en el Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN, se propone la modernización de los procesos formativos y colocarlos en ambientes de aprendizaje más allá del aula para fomentar la creatividad y la capacidad innovadora de los jóvenes (MEI, 2004) y atendiendo a esta propuesta, se decidió usar el software libre MOODLE que ofrece un Ambiente Virtual de Aprendizaje (AVA) para agilizar esta evaluación. En este mismo documento, se hace referencia a la necesidad de establecer o mejorar el sistema de evaluación (MEI, 2004) y por ello, la autora identificó una zona de oportunidad para iniciar estos trabajos de evaluación diagnóstica tecnologizada. La incorporación del Campus Virtual en actividades académicas obedece a los lineamientos plasmados en el (MEI, 2004) haciendo una exhortación a crear nuevos ambientes de aprendizaje y por ello, se llegó a la creación de un diagnóstico más completo, conformado por los 4 exámenes de las materias representativas de este bloque de conocimientos.

También se incluyó la propuesta de (Salmon, 2002) que señala que las mejores *e* – actividades son aquellas que requieren esfuerzo, que merecen la pena realizar y que son activas y por ello, se buscó que la evaluación se realizara en línea, ya que los exámenes en papel, de manera tradicional son aburridos para el alumno y si son de Matemáticas, se agrega la componente de aversión. Es importante reconocer que la autora cuenta con amplia experiencia adquirida durante varias décadas de docencia en la modalidad presencial, pero la capacidad de adaptación hacia nuevos entornos consideró la propuesta presentada por (Peralta, 2006) en el sentido de que la educación a distancia es una modalidad alternativa y complementaria a la educación presencial, no la reemplaza ni la invalida y por ello, se decidió que el examen de diagnóstico se realizara en una sesión presencial en la semana de inducción del semestre normal, como complemento de las evaluaciones tradicionales.

También se incorporó la propuesta presentada en (Instructional, 2015) sobre que la educación a distancia, es el proceso de extender el aprendizaje y/o proveer oportunidades de compartir recursos instruccionales desde un aula a otra […] usando videos, audio, computadoras, comunicaciones multimediales o alguna combinación de todos estos medios con los métodos de enseñanza tradicionales y por ello, la propuesta que se presenta, contempla la migración de los exámenes de diagnóstico tradicionales en papel a evaluaciones diagnósticas *en línea* usando la plataforma informática MOODLE y así, compartir recursos de evaluación de forma simultánea. Además, se incluyó la propuesta de que un examen no sería exitoso si no se colocan los materiales entre los actores de este proceso y por ello, se incluyó la propuesta de (Alfonso, 2013) que indica que no hay modo de llevar a cabo procesos de enseñanza – aprendizaje eficaces separando a los actores de los mismos en el espacio y en el tiempo, sin poner en juego una serie de recursos didácticos específicos, organizadossistemáticamente y por ello, el diseño del examen de diagnóstico en línea se presentó de manera directa al alumno.

Considerando los postulados del MEI del IPN sobre la creación de ambientes virtuales de aprendizaje, se incluyó la propuesta que presenta (Gallego, 2012) quien señala que un AVA debe permitir, mediante una interfaz, que el diseñador del curso presente a los estudiantes de manera constante e intuitiva, todos los componentes requeridos para el desarrollo de un curso de educación o entrenamiento. Aunque lógicamente no es un requisito, un AVA en la práctica hace uso extensivo de computadoras y del Internet. Un AVA puede implementar los siguientes elementos:

- Autoevaluaciones, que pueden ser guardadas de forma automática.
- Procedimientos formales de evaluación, siendo esta herramienta la que los autores buscaron para agilizar la evaluación diagnóstica.

En la búsqueda de software que permitiera realizar estas actividades, se ubicó la plataforma informática de MOODLE, acrónimo de Module Object-Oriented Dynamic Learning Environment (Entorno Modular de Aprendizaje Dinámico Orientado a Objetos) que acorde con las propuestas de (Gallego, 2012), es una aplicación web de tipo Ambiente Educativo Virtual, que ayuda a los educadores a crear comunidades de aprendizaje en línea. Este software presenta un módulo específico para la evaluación con diversos tipos de reactivos y se tomó la decisión de considerarlo como el eje rector para el montaje del examen tradicional. Este software es gratuito, se descarga inmediatamente desde el sitio oficial y puede ser instalado en una PC personal o en un servidor. Gracias a estas referencias se logró articular con solidez conceptual, la actividad de los exámenes de diagnóstico en línea y se procedió a la adaptación de los exámenes tradicionales en papel para colocarlos en la plataforma informática señalada.

Metodología

Esta experiencia académica se realizó en dos etapas:

a) la primera etapa, contempló actividades previas como la adaptación de las pruebas de diagnóstico en papel para migrar a exámenes en línea, preparación y limpieza de computadoras y verificación de conexión a la Internet;

b) la segunda etapa de aplicación, consideró actividades de logística para: segmentación de la población en los grupos que asistirían a la aplicación, la distribución de días y horarios para hacer uso del centro de cómputo y el apoyo de los profesores sinodales para la aplicación del examen.

La descripción de las actividades propias de cada etapa se inicia se presenta a continuación.

En la primera etapa:

a.1) Adaptación de pruebas. - cada una de las academias citadas proporcionó el examen diagnóstico en papel diseñado por los profesores adscritos a cada colegio, quienes determinaron el grado de dificultad; el número de reactivos que se incluirían y la redacción adecuada para cada una de las áreas de conocimientos;

a.2) Creación de imágenes. - se prepararon las imágenes necesarias para la presentación de ejercicios matemáticos, simbología química, constantes físicas y nomenclatura de termodinámica;

a.3) Captura de reactivos. - se colocaron cada uno de los reactivos de los 4 exámenes en la plataforma ESIQIE – Virtual;

a.4) Acceso al sistema. - uno de los retos de este estudio, fue agilizar el acceso al sistema para atender a toda la población de sustentantes. Para ello, alumnos en estancia de verano del Programa Delfín 2013, crearon una página de registro y acceso al sistema para asignar usuarios y contraseñas a los sustentantes de la evaluación diagnóstica;

a.5) Verificación de acceso a la web. - se verificaron las comunicaciones de las direcciones IP de cada computadora de los centros de cómputo para el acceso de Internet;

a.6) Limpieza de computadoras. - se realizó la limpieza de las computadoras de todas las aulas de cómputo para eliminar carpetas de alumnos y archivos de otras materias;

a.7) Actualización del software. - se realizó la actualización del software usado en la configuración del sistema que incluye: plataforma informática gratuita MOODLE, software libre de LINUX y las aplicaciones complementarias que requiere este software para su adecuado funcionamiento.

En la segunda etapa:

b.1) Programación de sesiones. - La Subdirección de Servicios Educativos e Integración Social (SSEIS) preparó la asignación de las sesiones para la aplicación del examen de diagnóstico, dentro de la semana de inducción, para todos los alumnos de nuevo ingreso considerando las tres carreras que se imparten en ESIQIE; asignando días, horarios y aula de cómputo;

b.2) Segmentación de la población en grupos. - Se solicitó a la subdirección ya mencionada, la segmentación de la población objeto de estudio: primero en cada una de las carreras que se imparten en ESIQIE y posteriormente en grupos de 100 alumnos de nuevo ingreso para las aplicaciones de los cuatro exámenes de forma simultánea;

b.3) Personal de apoyo. - El titular del DFB, asignó personal de apoyo y/o académico que apoyarían en la conducción de los alumnos al centro de cómputo para las aplicaciones, después de las actividades propias de la semana de inducción;

b.4 Profesores sinodales. - Asignación de profesores sinodales para agilizar el acceso al sistema, toma de lista de asistencia de cada uno de los grupos que presentaron el examen y asistencia en dudas sobre la realización de los exámenes.

b.5) Asignación de exámenes. - La coordinadora del proyecto ESIQIE – Virtual realizó la asignación de exámenes para cada aula de cómputo en los horarios planeados por la subdirección ya indicada.

El tipo de estudio que se planeó realizar fue:

Poblacional. - ya que se consideró a todos los alumnos de nuevo ingreso oficialmente inscritos en las tres carreras que ofrece la ESIQIE, en los semestres enero–junio y agosto–diciembre 2014;

De campo. - ya que se obtendrían datos directos de los sustentantes en la aplicación de los 4 exámenes;

Transversal. - ya que la aplicación de los 4 exámenes se realizaría en una sola sesión, durante la semana de inducción en cada semestre, al inicio del semestre formal;

Descriptivo. - ya que el objetivo del estudio es describir el comportamiento de las puntuaciones de los sustentantes en los 4 exámenes de diagnóstico y tener una primera aproximación a su nivel de conocimientos previos;

Cuasi-experimental. - ya que los grupos fueron formados por las Subdirección ya mencionada y no por la autora de este documento; La población objeto de estudio estuvo conformada por la *totalidad* de alumnos oficialmente inscritos en los semestres ya indicados y que cumplieron con su procedimiento de inscripción ante las instancias correspondientes.

Resultados y discusión

Hasta el día de hoy, la aplicación de los exámenes de diagnóstico de conocimientos básicos que conforman este diagnóstico integral para Ingeniería Química, ha sido exitosa en muchos sentidos y se enlistan a continuación los resultados más sobresalientes, por etapas:

En la primera etapa, los resultados que se obtuvieron fueron:

La decisión sobre la cantidad de conceptos que se evaluaron, la estableció directamente cada una de las academias participantes, que se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1. No. de reactivos por examen de diagnóstico.

Asignatura	No. de reactivos para el examen
Física	42
Química	30
Termodinámica	25
Matemáticas	66

Fuente: Presidencia de las academias participantes. DFB–ESIQIE–IPN–MÉXICO.

En el sistema ESIQIE – Virtual, se crearon cada uno de los cursos para las unidades de aprendizaje ya mencionadas, como se aprecia en la figura 1;

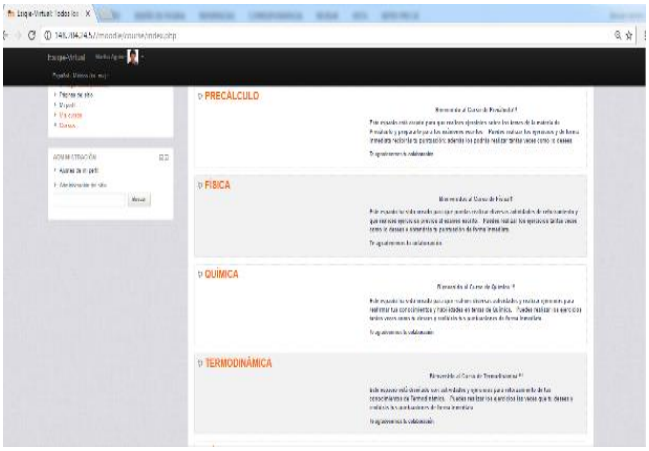


Figura 1. Impresión de pantalla de la creación de los cursos en plataforma ESIQIE – Virtual.

Se crearon cada uno de los espacios para cada examen de diagnóstico de las materias participantes, como se muestra en la figura 2;

Una innovación relevante en este estudio piloto, fue la creación de una página web para crear las claves de usuario y contraseñas personalizadas para el alumno sustentante, en lugar de cuentas manuales.

El formulario de la web de registro contempla datos personales, de procedencia y de acceso y se presenta en la figura 3;

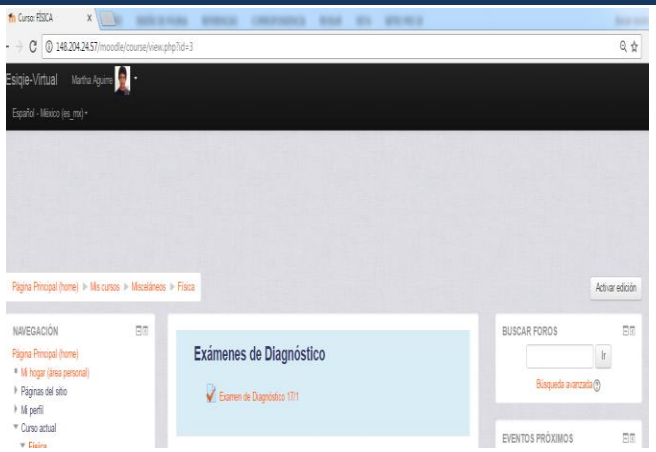


Figura 2. Impresión de pantalla de la creación de los exámenes de diagnóstico en la plataforma ESIQIE – Virtual.

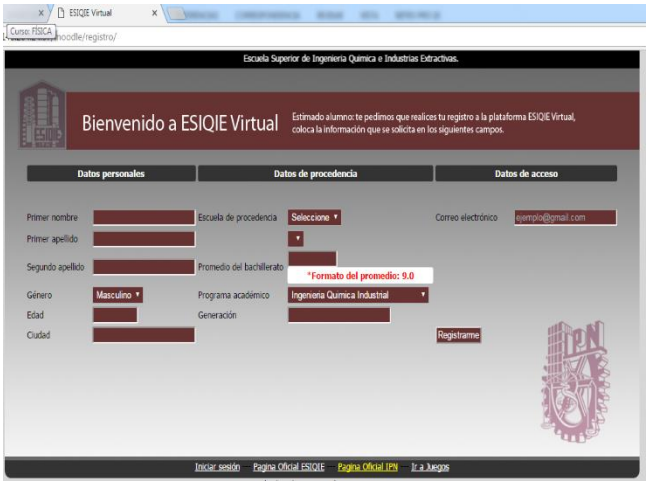


Figura 3. Impresión de pantalla del llenado de la página de registro al sistema ESIQIE – Virtual.

Después del llenado del formulario, el sistema otorga al sustentante, la clave de usuario y contraseña respectiva, como se presenta en la figura 4

Figura 4. Impresión de pantalla de la clave de usuario y contraseña.

Con la clave y contraseña, el alumno ingresa al sistema y se dirige al curso que le indicó el sinodal para iniciar el examen de diagnóstico respectivo, como se muestra en la figura 5.

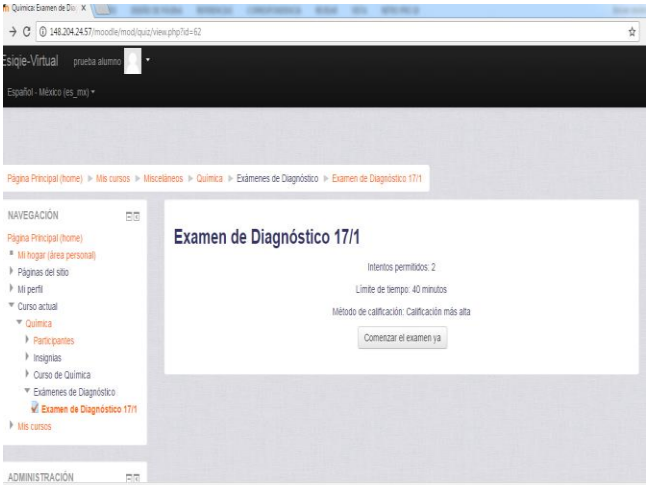


Figura 5. Impresión de pantalla del ingreso del usuario y presentación del examen diagnóstico.

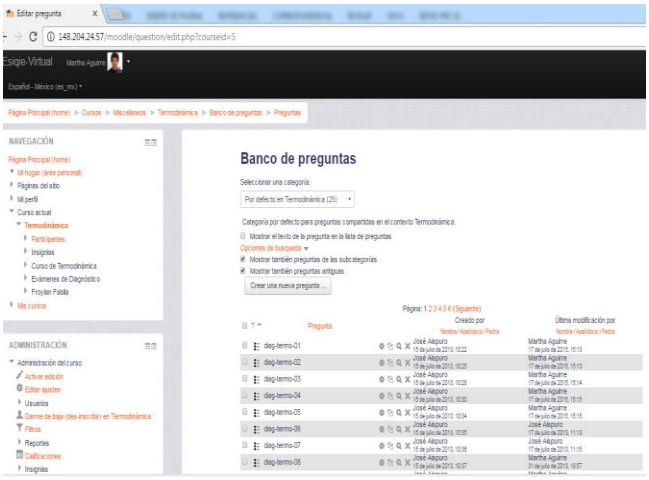


Figura 6. Impresión de pantalla de la galería de reactivos para cada curso.

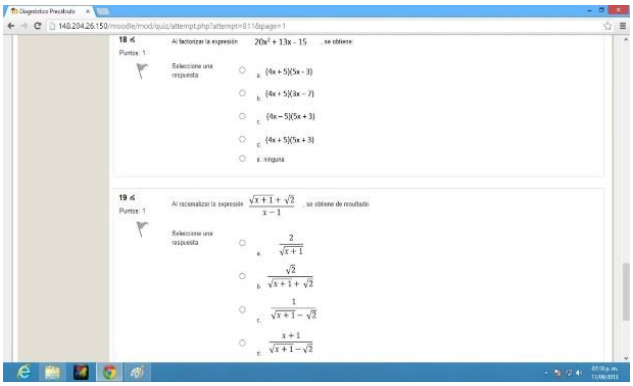


Figura 7. Impresión de pantalla de reactivos para Matemáticas. (propiedad de la autora)

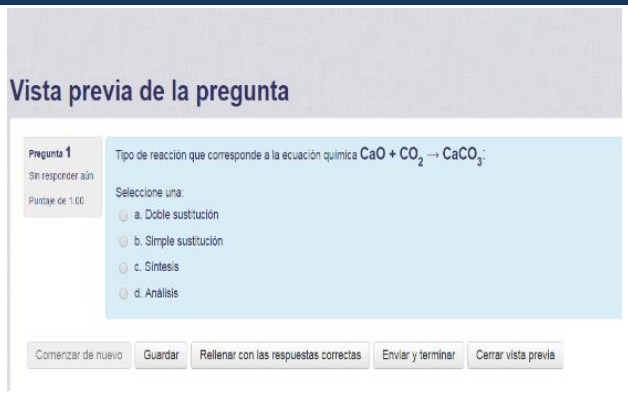


Figura 8. Impresión de pantalla de reactivos para Química.

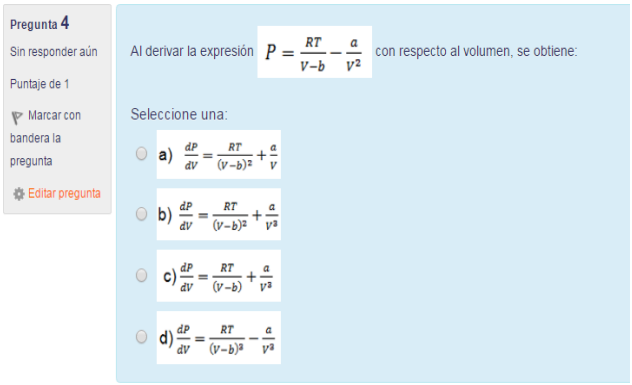


Figura 9. Impresión de pantalla de reactivos para Termodinámica.

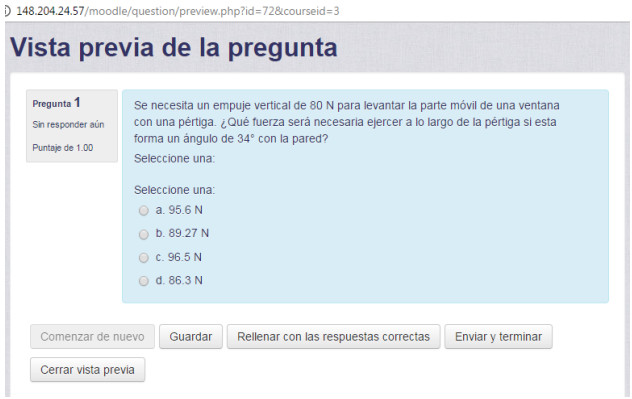


Figura 10. Impresión de pantalla de los reactivos para Física.

En cada uno de los cursos, se crearon los espacios para alojar los reactivos de cada examen, como se muestra en la figura 6; Se capturaron los ítems y opciones de respuesta cuidando la notación, simbología y características propias de cada materia como se aprecia en la figura 7, 8, 9 y 10;

El módulo de evaluación de MOODLE, permitió incluir expresiones algebraicas complejas e imágenes para gráficos como se muestra en la figura 11;

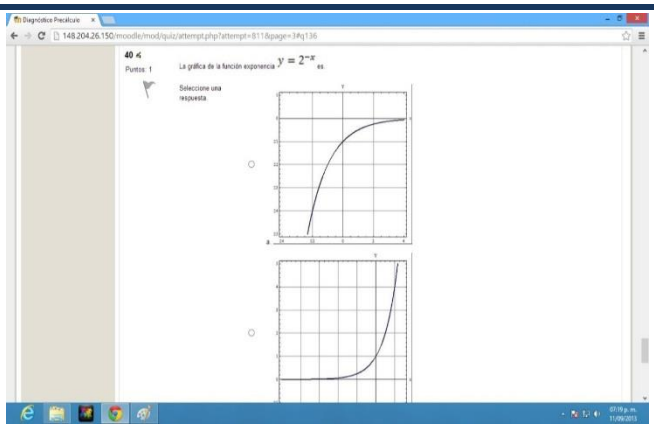


Figura 11. Impresión de pantalla de las gráficas en los reactivos para Matemáticas.

Al finalizar el examen de cada materia, el sistema proporcionó los resultados de forma *inmediata* al alumno y realizar la revisión de aciertos y errores, como se presenta en la figura 12;

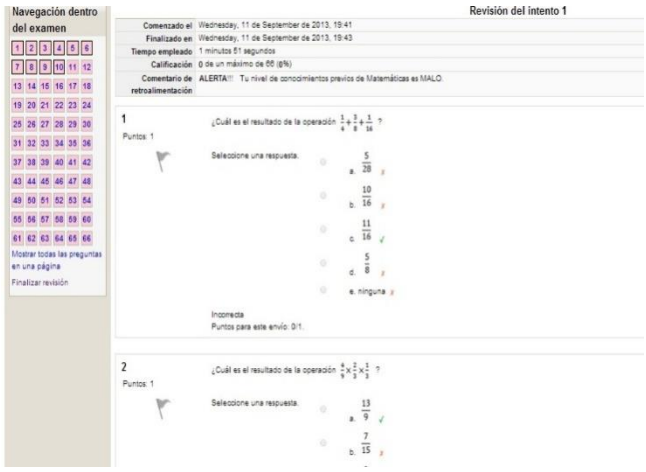


Figura 12. Impresión de pantalla de los resultados del examen para el sustentante.

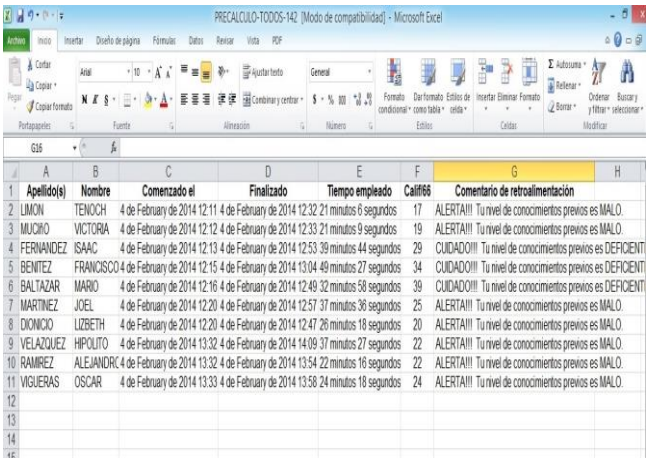
Se redujo drásticamente el tiempo de aplicación de todos los exámenes. En las aplicaciones presenciales en papel, se invertían de más de 2 horas para cada examen y en la aplicación en línea, el tiempo de aplicación en ambos semestres se presenta en la Tabla 2:

Tabla 2. Tiempo de aplicación para cada examen de diagnóstico.

Examen de diagnóstico	Tiempo de aplicación promedio
Matemáticas	40 minutos
Física	20 minutos
Química	17 minutos
Termodinámica	15 minutos

Se eliminó el tiempo de calificación manual de reactivos y exámenes por parte del profesor; Se unificaron los criterios de evaluación, al contar con una respuesta correcta para cada reactivo; Se eliminó totalmente el uso de papel en comparación a la aplicación tradicional; Se restringió el uso formulario, calculadora y celulares durante la realización de cada examen; Se permitió el uso de papel y lápiz para la realización de los cálculos necesarios para obtener las respuestas correctas para cada reactivo; La aplicación del examen *en línea*, fomentó la atención y concentración del sustentante para un examen de diagnóstico;

Los jefes de departamento de cada una de las carreras recibieron un concentrado de las puntuaciones de cada uno de los exámenes de los estudiantes, fecha de realización, tiempo empleado y retroalimentación global, para cada una de las materias como se aprecia en la figura 13.



Apellido(s)	Nombre	Comenzado el	Finalizado	Tiempo empleado	Calif66	Comentario de retroalimentación
LIMON	TENOCH	4 de February de 2014 12:11	4 de February de 2014 12:32	21 minutos 6 segundos	17	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.
MUCIÑO	VICTORIA	4 de February de 2014 12:12	4 de February de 2014 12:33	21 minutos 9 segundos	19	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.
FERNANDEZ	ISAAC	4 de February de 2014 12:13	4 de February de 2014 12:53	39 minutos 44 segundos	29	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos es DEFICIENTE
BENITEZ	FRANCISCO	4 de February de 2014 12:15	4 de February de 2014 13:04	49 minutos 27 segundos	34	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos es DEFICIENTE
BALTAZAR	MARIO	4 de February de 2014 12:16	4 de February de 2014 12:49	32 minutos 58 segundos	39	CUIDADO!!! Tu nivel de conocimientos previos es DEFICIENTE
MARTINEZ	JOEL	4 de February de 2014 12:20	4 de February de 2014 12:57	37 minutos 36 segundos	25	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.
DIONICIO	LIZBETH	4 de February de 2014 12:20	4 de February de 2014 12:47	26 minutos 18 segundos	20	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.
VELAZQUEZ	HIPOLITO	4 de February de 2014 13:32	4 de February de 2014 14:09	37 minutos 27 segundos	22	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.
RAMIREZ	ALEJANDRO	4 de February de 2014 13:32	4 de February de 2014 13:54	22 minutos 16 segundos	22	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.
VIGUERAS	OSCAR	4 de February de 2014 13:33	4 de February de 2014 13:58	24 minutos 18 segundos	24	ALERTA!!! Tu nivel de conocimientos previos es MALO.

Figura 13. Impresión de pantalla del concentrado de puntuaciones de los sustentantes. (propiedad de la autora)

Se programó una sesión de 2 horas para la aplicación de los 4 exámenes de diagnóstico; Conforme el estudiante terminó el 1er. examen que se le indicó, se cambió de curso para realizar el siguiente examen y así sucesivamente, hasta completar los 4 exámenes; Se dio cumplimiento en la ampliación de la cobertura para esta actividad, como se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3. Cantidad de alumnos examinados en los semestres Enero – Junio y Agosto – diciembre del 2014.

Semestre	No. de Alumnos examinados
Enero – Junio 2014 (14/2)	283 (población, 4 exámenes, 95% de alumnos)
Agosto – Diciembre 2014 (15/1)	893 (población, 4 exámenes, 90% de alumnos)

En el aspecto de puntuaciones, los resultados ***no*** son tan halagadores pues el promedio de puntuaciones obtenido por los alumnos en los 4 exámenes, no presenta resultados alentadores. Las puntuaciones promedio para cada uno de los exámenes en las cuatro materias básicas en el semestre enero – junio 2014, se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentrado de las puntuaciones obtenidas por los sustentantes en los 4 exámenes.

Asignatura	Puntuaciones promedio / total de reactivos
Física	22.19 / 42
Química	11.8 / 30
Termodinámica	11.9 / 25
Precálculo	22.85 / 66

Las puntuaciones promedio para cada uno de los exámenes en las cuatro materias básicas en el semestre agosto-diciembre 2014 se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Concentrado de las puntuaciones obtenidas por los sustentantes en los 4 exámenes.

Asignatura	Puntuaciones promedio / total de reactivos
Física	23.49 / 42
Química	11.57 / 30
Termodinámica	12.21 / 25
Precálculo	24.35 / 66

Lamentablemente, los resultados de los exámenes de diagnóstico presentan puntuaciones reprobatorias en ambas aplicaciones. La calificación promedio de cada examen fluctúa entre el **5.3** para Física, **3.9** para Química, **4.8** para Termodinámica y **3.3** para Matemáticas. Por lo regular, el docente espera que sus alumnos de nuevo ingreso presenten un nivel adecuado para iniciar su formación como ingenieros, sobre todo porque estos jóvenes ya pasaron por el filtro del examen de admisión que el IPN realiza año con año y por ello, se tenían altas expectativas sobre los resultados que los alumnos presentaran en este ejercicio académico, pero es lamentable observar otra realidad. Sin embargo, varios de los alumnos sustentantes expresaron que los exámenes de diagnóstico que respondieron tuvieron una mejor estructura y mayor reto que los reactivos que se incluyeron en el examen de admisión del IPN en el año 2013. Con esta información, tanto académicos como funcionarios de la ESIQIE están en posibilidad de tomar decisiones sobre las estrategias más adecuadas para la nivelación de conocimientos básicos generales para los alumnos de nuevo ingreso en los semestres lectivos oficiales y a futuro.

Conclusiones

Los resultados presentados en esta experiencia académica tienen aspectos alentadores:

Tomando la experiencia exitosa de la prueba piloto del examen diagnóstico de Matemáticas del 2013, la petición de realizar un estudio piloto para las cuatro materias básicas a todos los alumnos de nuevo ingreso a las carreras que se imparten en ESIQIE durante el año 2014, fue todo un reto.

Para los profesores y personal de apoyo que participaron en esta actividad; es un orgullo realizar esta experiencia académica, ya que se realizó por *primera vez en la ESIQIE*. Desde hace varios años, existían la inquietud de los directivos y jefes de áreas académicas, de contar con datos lo más cercanos posibles, sobre el nivel de conocimientos previos de las cuatro materias básicas que se requieren para estudiar ingeniería química y con los resultados presentados, se puede afirmar que esta aproximación, ya es una ***realidad*** en este centro escolar.

Del mismo modo, en el ámbito académico se tiene un logro significativo en la realización de un proyecto académico *innovador*al incluir herramientas informáticas y se avanza en la magnitud de la aplicación de los exámenes de diagnóstico, pasando de una muestra de estudiantes en el estudio piloto de Matemáticas en el 2013 (Aguirre, 2015) para examinar a la población de alumnos oficialmente inscritos y para las cuatro materias básicas en las aplicaciones del 2014.

La conjunción de la iniciativa de la dirección de la ESIQIE, con el trabajo cotidiano de las academias del DFB, el esfuerzo de la coordinadora del Proyecto ESIQIE - Virtual por colocar la tecnología disponible en esta casa de estudios al servicio de actividades académicas y la conformación de una evaluación diagnóstica integral son parte de los logros que el proyecto ESIQIE – Virtual ha tenido en el 2014.

Para los funcionarios de la ESIQIE, es un logro importante pues por primera *vez* se coloca la infraestructura institucional al servicio de un proyecto académico y con ello, se da cumplimiento a muchos de las propuestas señaladas en el Modelo Educativo Institucional (MEI) que rige las actividades del IPN, en torno a la inclusión de las TIC en la tarea educativa.

Realizar la evaluación diagnóstica de los alumnos que ingresan a una escuela del nivel superior, ahora es más complicado que años atrás debido a que el número de alumnos ha aumentado sensiblemente en la ESIQIE. Sin embargo, las acciones presentadas en este documento son una muestra de que cuando el trabajo de directivos, funcionarios, docentes y personal de apoyo se dirige hacia la innovación, se obtienen resultados exitosos y favorables para la comunidad en general. Mediante esta experiencia académica, la autora ha constatado que eluso de las herramientas informáticas es una acción valiosa para dinamizar actividades importantes en la educación como son los exámenes de diagnóstico de asignaturas oficiales.

Dados los resultados obtenidos, existe amplia motivación por continuar con esta dinamización de los procesos de evaluación y darle un toque innovador a la labor docente, que tanto se requiere hoy en día. Se ha comprobado que la inclusión de las TICy software especializado en el

trabajo docente cotidiano, puede agilizar de forma contundente actividades que hace 3 o 5 años se realizaban de forma tradicional, como es el examen de diagnóstico. Se reconoce que la masificación en la educación trae consigo nuevos retos, pero la intención de compartir esta experiencia, es mostrar que un poco de audacia acompañada de buena disposición administrativa, puede ofrecer a una comunidad académica resultados sobresalientes en el corto tiempo.

Las decisiones futuras que se tomen para atender las deficiencias encontradas en los niveles cognoscitivos de los alumnos de nuevo ingreso, tendrán ahora un sustento más real y no sólo opiniones o suposiciones sin fundamento. Se espera que esta actividad, logre la consolidación necesaria para incidir de forma importante en la formación básica de los alumnos que ingresan a la ESIQIE.

Agradecimientos

Es importante señalar el apoyo institucional recibido por el Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez – director de ESIQIE (2012 – 2014) - para la realización de esta actividad; ya que se contó con la infraestructura computacional necesaria para la configuración del sistema informático; se usaron las aulas de los centros de cómputo de esta casa de estudios para la aplicación de los exámenes en línea y se programó la realización de esta actividad dentro de la semana de inducción de los alumnos de nuevo ingreso. Así mismo, se agradece el apoyo recibido por el titular del DFB, Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández para el apoyo del personal administrativo de este departamento en la realización de esta actividad; así como al apoyo incondicional del Dr. Roberto Vladimir Ávalos Bravo, jefe del Departamento de Informática y todo su personal, durante la realización de las aplicaciones en los centros de cómputo de la ESIQIE.

Referencias

Aguirre J.M.P. y Rangel Z.L.I. (2015). Uso de moodle para agilizar la evaluación diagnóstica de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE–IPN. Memorias. http://somece2015.unam.mx/anterior.html

Alfonso S.I. (1014) La educación a distancia. http:// www. bvs.sld.cu/revistas/aci/vol11_1_03/aci02103.ht

Cabero A.J., Román G.P. (2006). E-actividades: un referente básico para la formación en Internet. 1ª. Reimpresión. Madrid. 236

Castro L., Tarruella E. (2004). Moodle: Manual de Usuario. http://www.gnu.org/ copyleft/ fdl. es. html

Conde V., Juan V., García L. D., García R., J., Hermiz R.A.; Moreno L.J.J., Muñoz S. P.L., Osorio N.A. (2016). *Manual Moodle 3.0 para profesores*. Monografía (Manual). Rectorado (UPM), Madrid. Recuperado el 14 de febrero del 2015 de http://servicios gate.upm.es/docs/Moodle /manual_Moo dle_3.0.pdf

Díaz S.J. (2005). Evaluación y Reformas de la Educación Superior en América Latina. Perfiles Educativos. 27, 108. México. Recuperado el 25 de junio del 2017 de http:// www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S 0185-26982005000100003

Estaban G.M. (2005). Masificación de la educación superior: una reflexión acerca de sus causas y contradicciones. Facultad de Ciencias Económicas y Sociales. UNMDP. FACES, 11, 22, Recuperado el 21 de junio del 2014 de http://nulan. mdp.edu.ar/135 /1/FACES_n22_49-64.pdf.

Excélsior/Nacional (2014). IPN aplicará en fin de semana examen para nivel superior. Recuperado junio 21 del 2014 de http://www.excelsior.com.mx/nacional/ 2015/05/29/ 1026658

Gallego C.J.C. (2012). Guía de Moodle 1.9.14+. Plataforma a Distancia. Gobierno de Cantabria.

Garduño V.R. (2005). Enseñanza Virtual. 1ª. Edición. UNAM. México. 263 pp.

Iturreta O.S. (2014). Educación superior: su masificación y efectos en la satisfacción profesional y la cohesión social. Argumentos (Méx.)27, 76, México. Recuperado Jun 22 de 2014 http://www.scielo.org.mx/scielo.php? script=sci_art text&pid=S0187-57952014000300004.

http://www.ite.educacion.es/formacion/materiales/90 /cd/cursofor/cap_2/cap2a.htm consultado el 10 febrero 2015; https://download.moodle.org/

Instructional Telecomunications Council, citado en http://biblioteca.itson.mx/oa/educacion/oa19/concept o_educacion_a_distancia/e2.htm consult el 10 – febrero – 2015

Mesanza López Jesús. Diccionario de Ciencias de la Educación. 14ª. reimpresión Santillana. México. 1431 pp.

Notimex/acciones. (2014). IPN tiene casi 23 mil lugares para aspirantes a nivel superior. Recup jun 14 de 2014 http: //www.notimex.com.mx/acciones/verNota. p?clv= 142684

Olivares Alonso, Emir. La Jornada/Sociedad y Justicia. 117 mil 29 aspirantes sin lugar para estudiar en la UNAM. http: //www.jornada.unam.mx/2015/03/30/sociedad/ 033n1soc

Peralta C.H. (2006). Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Bolivia. 186 pp. https://books.google.com.mx/books ?isbn=9995410354

Revista de Educación y Cultura. Educación (2013). Quedarán fuera de IPN en nivel superior 72 mil aspirantes. http://www.educacionyculturaaz.com/educacion/quedaranfuera-de- ipn-en-nivel-superior-72-mil-aspirantes

Rodríguez J. (2014). Concepto de masificación: su importancia y perspectivas para el análisis de la educación superior. UN. CEPAL. Oficina de Buenos Aires. Pnud.Unesco. 1978-10-20. http://repositorio.cepal. org/handle /11362/28562

Salmon G.E. (2002). Actividades. El factor clave para una formación en línea activa. 1ª. Edición. UOC. Barcelona. 243 pp.

SEP (2010). México. http://www.dgespe.sep.gob.mx/reforma_curricular/planes/lepri/plan_de_estudios/enfoque_centrado_competencias

Sánchez Cereso, S. Diccionario de las Ciencias de la Educación. 14ª. reimpresión. Santillana. Madrid, España. 2000. 1165 pp.

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

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Análisis de las puntuaciones del examen diagnóstico en línea de Matemáticas aplicado a estudiantes de nuevo ingreso a Ingeniería Química. Caso ESIQIE – IPN

Aguirre Jones Martha Patricia

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:
02/agosto/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Análisis, Examen Diagnóstico, Matemáticas, Ingeniería Química

Keywords:
Analysis, Diagnostic Exam, Mathematics, Chemical Engineering

RESUMEN

Se presenta el análisis de las puntuaciones obtenidas en el examen diagnóstico en línea de Matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a las carreras de la ESIQIE del IPN en México, en el 2013 y enero–junio 2014. El objetivo es tener una aproximación del nivel de conocimientos previos de Matemáticas de los estudiantes. El diseño del examen incluyó cinco ramas de las Matemáticas, se usaron reactivos con respuestas múltiples para evaluar 66 conceptos que se consideraron fundamentales para iniciar la formación del joven en una ingeniería. Se consideró el uso del proyecto ESIQIE–Virtual, para realizar las aplicaciones a muestras de grupos, en los semestres señalados. El promedio en las puntuaciones es preocupante, pues la mayoría de los sustentantes presentan datos reprobatorios, situación poco prometedora para los actores del proceso educativo; ya que para mantener el alto prestigio que caracteriza a los egresados de esta escuela, se requiere contar con los mejores candidatos.

ABSTRACT

The analysis of the scores obtained in the online diagnostic test of Mathematics by new students to the ESIQIE – IPN careers of the IPN in Mexico, in 2013 and January - June 2014 is presented. The objective is to have an approximation of the level of previous knowledge of Mathematics of the students. The design of the exam considered five branches of Mathematics, multiple choice reagents were used to evaluate 66 concepts that were considered fundamental to start the formation of a young person in an engineering. The use of the ESIQIE-Virtual project was considered to make the applications to group samples, in the semesters indicated. The average in the scores is worrisome, since most of the supporters present disapproving data, a situation that is not very promising for the actors in the educational process; because to maintain the high prestige that characterizes the graduates of this school, it is required to have the best candidates.

Introducción

Uno de los retos más importantes que se presentan actualmente en la educación en México, es determinar el nivel de conocimientos previos que un joven presenta en las áreas de conceptos fundamentales que implican el estudio de una carrera profesional. La mayoría de los jóvenes egresados del nivel de educación media tienen la idea de que su preparación académica es la necesaria y suficiente para iniciar su formación profesional en alguna de las Instituciones de Educación Superior (IES) en México y este supuesto, no necesariamente es real. A lo largo de varias décadas de docencia en el nivel educativo superior, se ha observado que los jóvenes de nuevo ingreso a las tres carreras que se ofertan en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) y en especial en el área de Matemáticas, se presentan serias deficiencias en los niveles de conocimientos previos en dicha área, lo que motivó la realización de exámenes diagnóstico en papel desde el 2008. Sin embargo, la cantidad de reactivos para calificar en una prueba escrita como el examen diagnóstico tradicional, aumentó drásticamente desde el 2010 debido al incremento de la matrícula que se ha presentado en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) en México en el último lustro y aunado a ello, los cambios curriculares promovidos por la Secretaría de Educación Pública (SEP) para migrar al Enfoque Basado en Competencias (EBC), que impusieron una reducción en el número de horas frente a grupo, ha provocado que el trabajo docente en materia de evaluación haya aumentado sensiblemente.

Desde el 2015 a la fecha, en el IPN cada nuevo ciclo escolar se otorga entre 90,000 y 100,000 fichas para examen de admisión en el mes de febrero de cada año. El incremento tanto en el número de solicitudes como de alumnos recibidos de nuevo ingreso, se presenta en la tabla 1:

Tabla 1. Aspirantes y aceptados en el IPN en los últimos 4 años

Año	Número de solicitudes IPN	Número de alumnos aceptados	% de aceptados
2018	92,000 (12)	24,000	26.0
2017	107,296 (11)	24,000	22.3
2016	91,000 (15)	24,000	28.3
2015	88,000 (9)	23,349	26.0

Esta masificación provoca que muchas de las actividades propias de la educación bajen en calidad, como la atención personalizada y revisión de tareas; pero una de las más afectadas es la labor de evaluación pues el trabajo se multiplica al incrementarse el número de estudiantes que se atienden por grupo oficial.

Del mismo modo, ésta se convierte en un reto para el docente de los primeros semestres de las carreras de ingeniería en estas escuelas, donde la cantidad de alumnos por grupo en ocasiones rebasa los 40 estudiantes.

Es importante señalar que los aspirantes a educación superior en el IPN, provienen de diversas modalidades y escuelas de bachillerato de la Ciudad de México (CDMX) y de varios estados de la República Mexicana (Estado de México, Morelos, Hidalgo, Tlaxcala y/o Guerrero), lo que implica una alta heterogeneidad en cuanto a carreras del bachillerato, planes y programas de estudio diferentes e incluso, todas áreas de especialidad del último año de este nivel. Es decir, el IPN puede recibir alumnos de áreas de ciencias exactas, médico biológicas y de humanidades de los todos los bachilleratos existentes y por ello, existe una disparidad muy apreciable en cuanto a conocimientos teóricos y prácticos. Esto demuestra la apertura de la política educativa del IPN, al no limitar a los aspirantes a contar con un perfil particular para estudiar una carrera profesional específica.

Sin embargo, esta libertad plasmada en la convocatoria del IPN para el examen de admisión es un indicador claro de la equidad e igualdad en oportunidades de educación superior que ofrece esta escuela, pero; por otro lado, puede ser un riesgo para el aspirante. Es una realidad, que los alumnos del último año del bachillerato a nivel nacional pueden elegir o no; un área específica de conocimientos que sea acorde con sus intereses vocacionales o bien, con sus intereses personales y el objetivo de esta elección; es la de dotar al alumno de los conceptos mínimos básicos y fundamentales para estudiar las carreras profesionales de su elección en el nivel de educación superior, de manera fluida.

Por otro lado, es importante señalar que el examen de ingreso al IPN puede no reflejar la realidad cognoscitiva completa en conceptos básicos del aspirante a pesar de que la guía de estudio que ofrece la escuela, presenta los temas de mayor importancia para cada área del conocimiento que el alumno deberá estudiar a profundidad antes de presentar esta prueba. Cuando los alumnos aceptados a las aulas del nivel de educación superior del IPN realizan su inscripción a las opciones elegidas, tienen la creencia de que su grado de conocimientos previos es el apropiado para iniciar su formación como ingeniero y esta idea, puede no ser una verdadera realidad. Este comentario se basa en las observaciones del desempeño de los jóvenes en el aula; pues su nivel de conocimientos previos no permite un avance fluido hacia temas matemáticos de ingeniería, por tener fuertes deficiencias en sus bases conceptuales y procedimentales.

Existen evidencias de la realización de exámenes de diagnóstico en las materias básicas para estudiar una ingeniería en diversas IES en México. Varios ejemplos como la Universidad Autónoma de Aguascalientes, considera este tipo de evaluación para sus aspirantes en las licenciaturas de ingeniería (www.uaa.mx, 2018), la Universidad Olmeca (www.olmeca.edu.mx, 2018), el Instituto Tecnológico de Puebla (www.itpuebla.edu.mx, 2018); o bien, el esfuerzo realizado por la Facultad de Estudios Superiores Aragón (FES – Aragón) dependiente de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) para Matemáticas (www.aragon.unam.mx, 2016), quienes reportan pocas puntuaciones altas y la mayoría, son puntajes medios o muy bajos en los resultados publicados. Es muy probable que la mayoría de las IES, públicas o privadas, contemplen este tipo de exámenes para sus estudiantes de primer año a una ingeniería y por ello, el esfuerzo realizado por la ESIQIE a través del proyecto ESIQIE – Virtual, se suma al interés de estas instituciones, de obtener una idea lo más cercana posible del nivel de conocimientos matemáticos previos de los alumnos de primer año.

Por lo anteriormente mencionado, un docente que imparta Matemáticas en cualquier IES en México, se podrá hacer las siguientes preguntas: los alumnos de nuevo ingreso a una carrera de ingeniería, ¿cuentan con los conocimientos matemáticos previos para iniciar su formación como ingenieros?, o bien, ¿cuál es el nivel de conocimientos de Matemáticas previos que los jóvenes presentan antes de iniciar su formación profesional?, o ¿cuáles con las ramas de las Matemáticas que los alumnos dominan?, o ¿cuáles son los temas y/o conceptos de Matemáticas que son debilidades en estos alumnos a la ESIQIE?. La evaluación diagnóstica es la vía para responder a todas ellas y por ello, este diagnóstico es una tarea importante, aunque no necesariamente sencilla. Las actividades previas requeridas para el diseño de un examen de este tipo y la logística para la aplicación del diagnóstico de Matemáticas, usando la plataforma ESIQIE – Virtual que se han realizado en la ESIQIE desde el 2013 en estudios muestrales, fueron presentadas en (Aguirre, 2015), como parte de las actividades de modernización de esta labor de evaluación y posteriormente desde el 2014, en estudios poblacionales (Aguirre, 2017).

Conocer el nivel de conocimientos previos que los estudiantes presentan en Matemáticas al inicio de sus cursos formales en la educación superior, implica contar con conocimientos sobre evaluación y el sustento teórico necesario para dar soporte al presente trabajo, por ello, se incluyó el diagnóstico analítico (Mesanza, 2000), que se enfoca en la identificación de anomalías en el aprendizaje de una materia o programa específico y en este caso, se desea tener una aproximación al nivel de conocimientos previos en Matemáticas. Del mismo modo, se consideraron las funciones de la evaluación diagnóstica (Mesanza, 2000) para identificar las lagunas o deficiencias de aprendizaje con la finalidad de adoptar medidas tendientes a la modificación de la conducta, ya que un alumno de nuevo ingreso deberá demostrar si no el dominio; sí el conocimiento mínimo indispensable para iniciar su formación en la ingeniería química y por ello, es necesario realizar esta actividad para informar y hacer reflexionar al estudiante sobre su nivel de conceptos (Mesanza, 2000).

También se incluyó la propuesta de (Salmon, 2002) quien señala que las mejores *e* – actividades son aquellas que requieren esfuerzo, merecen la pena realizar y son activas; y por ello, se buscó que la evaluación se realizara *en línea*, ya que los exámenes en papel, de manera tradicional son aburridos para el alumno y si son de Matemáticas, se agrega el componente de la aversión. Es importante señalar que este ejercicio académico inició en el 2008 con exámenes presenciales y en papel, pero la masificación que se ha presentado en el último lustro, creó la necesidad de adaptación hacia nuevos entornos informáticos considerando la propuesta presentada por (Peralta, 2006) en el sentido de que la educación a distancia es una modalidad alternativa y complementaria a la presencial, no la reemplaza ni la invalida; por lo que se decidió que el examen de diagnóstico se realizara en una sesión presencial en la semana inicial del semestre normal, pero con el uso de una plataforma informática.

Debido al aumento de la matrícula, se planteó la pregunta: ¿existe software que permita agilizar el proceso de evaluación y devuelva los resultados de forma inmediata a muchos sustentantes?, La búsqueda en la Internet permitió ubicar la plataforma informática de Module Object-Oriented Dynamic Learning Environment (MOODLE**)**, cuya traducción es Entorno Modular de Aprendizaje Dinámico Orientado a Objetos, que acorde con las propuestas de (Gallego, 2012), es una aplicación web de tipo Ambiente Educativo Virtual que ayuda a los educadores a crear comunidades de aprendizaje en línea. Este software presenta un módulo específico para la elaboración de diversos tipos de reactivos y se tomó la decisión de considerarlo como la opción tecnológica para el montaje del examen tradicional y convertirlo en una prueba en línea; además, este software es gratuito, se descarga inmediatamente desde el sitio oficial y puede ser instalado en una PC personal o en un servidor.

También se incorporó la propuesta presentada en (Instructional, 2015) que señala que la educación a distancia, es el proceso de extender el aprendizaje y/o proveer oportunidades de compartir recursos instruccionales desde un aula a otra […] usando videos, audio, computadoras, comunicaciones multimediales o alguna combinación de todos estos medios con los

métodos de enseñanza tradicionales. En sintonía con esta proposición, el trabajo que se presenta contempla la realización de los exámenes de diagnóstico *en línea* usando la plataforma informática MOODLE y así, compartir recursos de evaluación de forma simultánea. Además, se incorporó el señalamiento de que un examen no sería exitoso si no se colocan los materiales entre los actores de este proceso propuesto por (Alfonso, 2014) quien indica que no hay modo de llevar a cabo procesos de enseñanza-aprendizaje eficaces separando a los actores de los mismos en el espacio y en el tiempo, sin poner en juego una serie de recursos didácticos específicos, organizados sistemáticamente y por ello, el examen de diagnóstico en línea se presentó de manera directa al alumno.

Finalmente, en el Modelo Educativo Institucional (MEI) del IPN, se propone la modernización de los procesos formativos colocándolos en ambientes de aprendizaje más allá del aula para fomentar la creatividad y capacidad innovadora de los jóvenes (IPN, 2004). Atendiendo a esta propuesta, se decidió usar el software libre ya mencionado para agilizar la evaluación y crear el proyecto académico ESIQIE - Virtual. En este documento, se hace referencia a la necesidad de establecer o mejorar el sistema de evaluación (IPN, 2004) y la experiencia que se presenta se identificó como una zona de oportunidad para iniciar estos trabajos de evaluación diagnóstica modernizada.

Metodología

La realización de esta experiencia académica de diagnóstico se efectuó de la siguiente manera:

a) Aspectos metodológicos

El tipo de estudio que se realizó fue:
Piloto, porque fue la primera vez que se realizó en la ESIQIE.

De campo; porque se obtuvieron puntuaciones directas de los alumnos participantes.

Exploratorio; ya que fue la primera vez que se realizó en esta institución y se incorporó el uso de herramientas informáticas para su realización.

Transversal; se aplicó una sola vez en los semestres enero – junio y agosto – diciembre 2013 y en el semestre enero – junio 2014.

Documental; porque el marco teórico que sustenta el estudio es conceptual del área educativa – pedagógica – evaluación y uso de tecnología.

Cualitativo; porque la variable que se medió fue: conocimientos previos de Matemáticas, es una variable no medible directamente. Se realizó el procedimiento de operacionalización de ella para llegar a los indicadores que permitieran obtener puntuaciones precisas de cada concepto propuesto.

Tipo de muestra que se consideró para este estudio piloto fue por conveniencia, ya que se trabajó con grupos representativos de cada una de las carreras que se imparten en ESIQIE, Ingeniería Química Industrial (IQI), Ingeniería Química Petrolera (IQP) e Ingeniería en Metalurgia y Materiales (IMM).

La conformación de la muestra de alumnos a los que se les aplicó el examen en el semestre enero – junio 2013 fue: para el turno matutino, un grupo de la carrera (IQP), un grupo de la carrera (IMM) y un grupo de la carrera (IQI) para un total de 3 grupos. En el turno vespertino, se consideraron los mismos criterios de selección para cada una de las carreras, para un total de 3 grupos. El número total de grupos fue de 6.

La conformación de la muestra de alumnos en la aplicación del diagnóstico en el semestre agosto – diciembre 2013 fue: para el turno matutino, dos grupos de la carrera (IQP), dos grupos de la carrera (IMM) y dos grupos de la carrera (IQI) para un total de 6 grupos. En el turno vespertino, se consideraron los mismos criterios de selección para cada una de las carreras, para un total de 6 grupos. El número total de grupos fue de 12.

La conformación de la muestra de alumnos en la aplicación del examen en el semestre enero – junio 2014 fue: para la carrera de (IQP) dos grupos del turno matutino y uno vespertino; para la carrera (IMM), dos grupos del turno matutino y uno vespertino y para la carrera (IQI) se consideraron 2 grupos del turno matutino y un grupo del turno vespertino para un total de 9 grupos.

b) Aspectos de logística

Para la aplicación de los exámenes de diagnóstico, se usaron las aulas de cómputo en los horarios programados para cada uno de los grupos seleccionados.

Se citó a los alumnos en estas instalaciones en lugar del salón de clase tradicional.

Se programó el servidor para que presentara el examen de diagnóstico a los alumnos en el día y horarios fijados.

En las aplicaciones del 2013, se crearon cuentas de usuario de forma manual para cada uno de los sustentantes y se les proporcionó el día del examen.

En el 2014, se contó con una web especialmente diseñada para crear cuentas de usuario y contraseña automáticas

desde la plataforma de ESIQIE – Virtual, para el acceso de los sustentantes a dicha plataforma.

Se solicitó el apoyo de los docentes asignados a cada uno de los grupos seleccionados para que acompañaran a sus estudiantes a las aplicaciones del examen en los centros de cómputo.

Se solicitó el apoyo del personal del Departamento de Informática (DI) de la escuela, para la limpieza previa de las computadoras y para verificar las conexiones y/o comunicaciones de la Internet.

Resultados y discusión

Los resultados en la aplicación del examen diagnóstico de Matemáticas en los semestres enero – junio y agosto – diciembre del 2013 y enero – junio 2014, se presentan a continuación:

En el semestre enero – junio del 2013, para una muestra de **87** sustentantes fueron los siguientes:

De manera general, las puntuaciones arrojadas por los sustentantes en el semestre enero – junio 2013 no fueron halagadoras, pues el promedio obtenido por los alumnos fue de **29.7** aciertos en promedio, de un total de **66** posibles, equivalentes a una calificación de **4.5.** La distribución de las puntuaciones se aprecia en la Fig. 1.

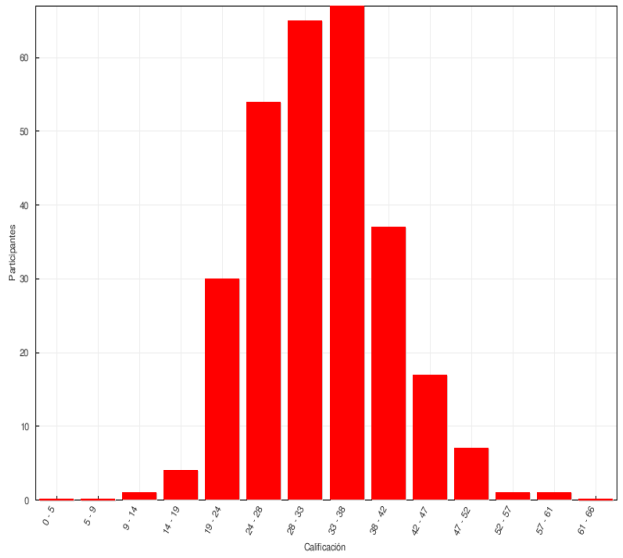


Figura 1. Puntuaciones del examen diagnóstico de Matemáticas en el semestre enero – junio 2013.

En la Tabla 2, se presenta el resumen de los temas aprobados y no aprobados por los alumnos sustentantes que conformaron la muestra, para cada una de las ramas de las Matemáticas y temas que se evaluaron.

Tabla 2. Temas aprobados y no aprobados por los sustentantes en enero – junio 2013.

Rama de las Matemáticas	Tema	Puntuación	Grado de Dificultad
Aritmética	División de fracciones mixtas y números racionales	40	Más fácil
	Exponentes y radicales de números enteros y signos de agrupación	52	Más difícil
Álgebra Básica	Factorización de trinomio de 2o. Grado con a = 1	81	Más fácil
	Producto de fracciones algebraicas	14	Más difícil
Cálculo	Identificación de la gráfica de una circunferencia	80	Más fácil
	Re-escritura de expresiones usando cambio de base de logaritmos	8	Más difícil
Trigonometría	Obtención del valor de un ángulo en triángulos rectángulos, dada una función	63	Más fácil
	Valor de un ángulo en triángulo rectángulo	18	Más difícil
Geometría Analítica	Obtención de la ecuación de la recta a partir de 2 puntos	36	Más fácil
	Deducción del valor de la pendiente a partir de la ecuación de la recta	11	Más difícil

Fuente: Datos proporcionados por el sistema ESIQIE – Virtual, compilación de la autora.

Los resultados en la aplicación del examen en el semestre agosto – diciembre del 2013, para una muestra de **177** sustentantes se presentan a continuación:
Las puntuaciones obtenidas por los sustentantes en el semestre agosto – diciembre 2013 tampoco fueron las esperadas, pues el promedio obtenido por los alumnos fue de **23.92** aciertos en promedio, de un total de **66** posibles, equivalentes a una calificación de 3.6, aproximadamente. La distribución de las puntuaciones obtenidas por los alumnos de nuevo ingreso, se presentan en la Figura 2;

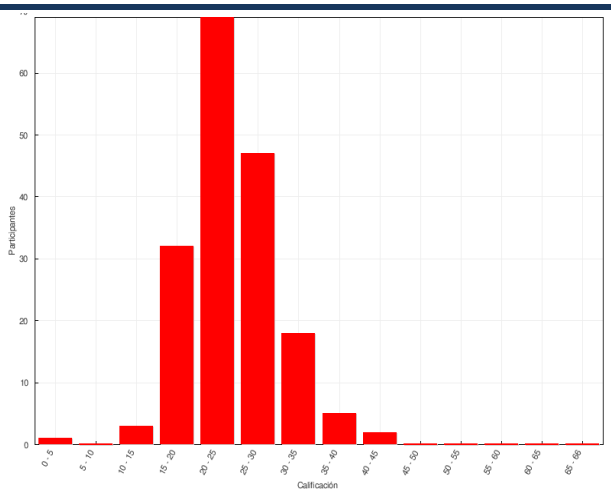


Figura 2. Puntuaciones del examen diagnóstico de Matemáticas en el semestre agosto – diciembre 2013.

En la Tabla 3, se presenta el resumen de los temas aprobados y no aprobados por los alumnos sustentantes que conformaron la muestra, para cada una de las ramas de las Matemáticas y temas que se evaluaron.

Tabla 3. Temas aprobados y no aprobados por los sustentantes en agosto – diciembre 2013.

Rama de las Matemáticas	Tema	Puntuación	Grado de Dificultad
Aritmética	Suma de números racionales	143	Más fácil
	Multiplicación de números racionales	1	Más difícil
Álgebra Básica	Binomios con término común	143	Más fácil
	Problemas que involucran ecuaciones lineales	9	Más difícil
Cálculo	Identificación de la gráfica de una circunferencia	175	Más fácil
	Identificación de tipos de asíntotas de la función racional	16	Más difícil
Trigonometría	Obtención del valor de un ángulo en triángulos rectángulos	116	Más fácil
	Obtención del valor de un ángulo en triángulo rectángulo	32	Más difícil
Geometría Analítica	Obtención de la ecuación de la recta a partir de 2 puntos	68	Más fácil
	Obtención de un punto que es parte del lugar geométrico a partir de la general	3	Más difícil

Fuente: Datos proporcionados por el sistema ESIQIE –Virtual.

Los resultados en la aplicación del examen en el semestre enero – junio del 2014, para una muestra de **315** sustentantes se presentan a continuación:

Igual que en los semestres anteriores, las puntuaciones obtenidas por los sustentantes tampoco fueron alentadoras, pues el promedio obtenido por los alumnos fue de **22.85** aciertos en promedio, de un total de **66** posibles, equivalentes a una calificación de 3.4, aproximadamente. La distribución de las puntuaciones obtenidas por loa alumnos de nuevo ingreso en el semestre Enero–Junio del 2014, se presentan en la figura 3

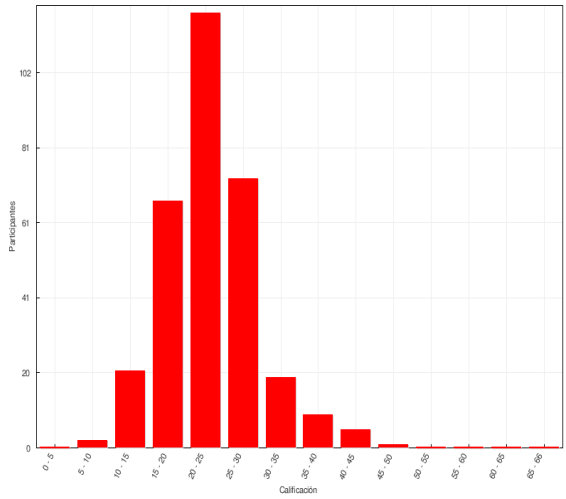


Figura 3. Puntuaciones del examen diagnóstico de Matemáticas en el semestre enero – junio 2014.

En la tabla 4, se presenta el concentrado de temas más fáciles y más difíciles para los alumnos sustentantes en el semestre enero – junio 2014:

Tabla 4. Temas aprobados y no aprobados por los sustentantes en enero – junio 2014.

Rama de las Matemáticas	Tema	Puntuación	Grado de Dificultad
Aritmética	Suma de números racionales	206	Más fácil
	División de fracciones mixtas y números racionales	12	Más difícil
Álgebra Básica	Binomios con término común	268	Más fácil
	Factorización de trinomio de 2º. Grado con a = 1	8	Más difícil
Cálculo	Identificación de la gráfica de una circunferencia	297	Más fácil
	Resolución de ecuaciones trigonométricas	31	Más difícil
Trigonometría	Obtención del valor de propiedades de las funciones	142	Más fácil
	Obtención del valor de un ángulo en un triángulo rectángulo	47	Más difícil
Geometría Analítica	Obtención de la ecuación de la recta a partir de 2 puntos	103	Más fácil
	Obtención de un punto que es parte del lugar geométrico a partir de la general	12	Más difícil

Fuente: Datos proporcionados por el sistema ESIQIE–Virtual.

A continuación, en la Tabla 5 se presenta un resumen del análisis estadístico descriptivo comparativo de las puntuaciones obtenidas por los sustentantes en los semestres ya indicados

Tabla 5. Análisis estadístico descriptivo comparativo de las puntuaciones obtenidas por los sustentantes en el examen de diagnóstico de Matemáticas.

Parámetro estadístico	enero – junio 2013 Resultado	agosto – diciembre 2013 Resultado	enero – junio 2014 Resultado
Puntuación máxima	53	43	48
Puntuación mínima	10	11	7
Promedio o media	29.72	23.92	22.85
Moda	32	22	19
Desviación estándar	6.99	5.42	6.11
% de aprobados	16.1	4.0	5.0
% de reprobados	83.9	96.0	95.0

Fuente: Datos proporcionados por el sistema ESIQIE – Virtual.

Como se puede apreciar en la tabla anterior, de manera general se presenta una tendencia *no favorable* en los diversos parámetros estadísticos de las puntuaciones generales del examen diagnóstico de Matemáticas; ya que en las tres aplicaciones analizadas se obtuvieron calificaciones reprobatorias; el promedio de las notas obtenidas no supera los 30 puntos de 66 posibles, considerando que 66 puntos correspondería a una calificación de 10; es decir, las calificaciones de los alumnos no superan el 5 de calificación. Del mismo modo, las notas mínimas no rebasan los 12 puntos de 66 posibles, lo que significa que la calificación sería de 2 en todos los semestres.

En el estadístico de puntuaciones máximas, sólo en el semestre enero – junio del 2013, se presentó un puntaje de 53 aciertos que equivale a una calificación de 8.0 mientras que en los otros dos semestres las notas fluctúan entre 43 y 48, lo que equivale a una calificación de 7. En el parámetro de moda se aprecia que la puntuación más frecuente es de 32 en el semestre enero – junio 2013, que equivale a una calificación de 6 y en los otros dos semestres, la nota es de 22, que equivale a una calificación de 3.3. En todos los semestres se presentan desviaciones estándar con valores elevados.

Para el porcentaje de aprobados, se consideró una puntuación arriba de 35 de 66 puntos posibles como aprobatoria y en la Tabla No. 5 se aprecia que el porcentaje de alumnos que aprobaron el diagnóstico en el semestre enero – junio 2013 fue del 16.1; en el semestre agosto – diciembre 2013 fue de 4% y en el semestre enero – junio 2014 fue del 5%. Para el porcentaje de reprobados se consideró una nota menor de 35 de 66 puntos posibles y en la misma tabla se aprecia que el porcentaje de reprobados en el semestre enero–junio 2013 fue del 83.9%; en el semestre agosto–diciembre 2013 fue del 96% y en el semestre fue del 95%.

Conclusiones

Los datos que se presentan en este documento presentan un panorama poco prometedor para todo el engranaje educativo de la ESIQIE. Esta escuela es la de mayor antigüedad y tradición en la formación de ingenieros químicos en México, durante siete décadas ha sido la escuela con alto prestigio académico y social por el alto nivel de formación profesional que sus egresados ostentan y mantener este grado de reconocimiento implica realizar muchas actividades de gestión institucional para contar con los mejores candidatos y las mejores instalaciones posibles para realizar sus actividades de formación. Sin embargo, hablando en términos coloquiales de ingeniería química "la materia prima es de vital importancia para ofrecer productos de calidad" y con los resultados presentados previamente, se visualizan fuertes retos para mantener la calidad de la preparación académica de los egresados de la ESIQIE.

La información que arroja una exploración diagnóstica en cualquier área del conocimiento es importante y reveladora. Contar con datos de los conocimientos previos de los jóvenes que inician su formación profesional, es un punto de partida necesario para los tres actores del fenómeno educativo: directivos, profesores y alumnos. Para todos ellos, es fundamental conocer de dónde se inicia esta preparación profesional de los estudiantes para estar en posibilidades de tomar las acciones más apropiadas para la remediación, nivelación y/o consolidación que sean necesarias, para ayudar a los alumnos durante su primer año de estudios.

Es lamentable observar las deficientes puntuaciones que los jóvenes de recién ingreso presentan en este ejercicio de evaluación, lo que lleva a plantear diversas interrogantes en los tres ámbitos del proceso educativo; es decir, como funcionarios cabe preguntar: acaso, ¿estos son los mejores candidatos posibles de 100,000 aspirantes?, ¿qué acciones se tendrán que diseñar y desarrollar para nivelar los conocimientos previos en Matemáticas de estos alumnos?, y otras preguntas más que inquietan a la gestión institucional.

En el ámbito académico, caben las siguientes preguntas a modo de reflexión: ¿estos son los mejores prospectos que llegan del nivel medio superior?, ¿esta es la "materia prima" con la que deberá trabajar el docente para formar ingenieros químicos de excelencia académica que sean constructores del cambio tecnológico en la industria química?, y otros cuestionamientos más que se forman en la mente de los profesores de Matemáticas y del área de formación básica de esta casa de estudios.

En el círculo de los alumnos de nuevo ingreso: ¿realmente están conscientes de que su nivel de preparación académica no es el necesario para estudiar una ingeniería en el IPN?, ¿estarán dispuestos a estudiar entre 3 y 4 horas diarias sólo para subsanar sus deficiencias conceptuales en Matemáticas?, ¿contarán con las habilidades, capacidades mentales y de razonamiento para nivelar sus conocimientos previos, de forma simultánea al estudiar los contenidos propios de los cursos formales?, ¿cuánto tiempo le tomará a un alumno elevar su nivel de conocimientos para estar en condiciones de llevar su formación como ingeniero químico? y muchas más que los alumnos deberían plantearse después de obtener sus resultados del examen de diagnóstico.

Aunque los resultados no son alentadores, se cumple ampliamente con varios de los objetivos de la evaluación diagnóstica: se puede apreciar una tendencia inicial para el supuesto que se planteó para este trabajo sobre el hecho de que el nivel de conocimientos previos de Matemáticas es deficiente y heterogéneo; ya que, por un lado, existen notas aceptables en el examen, pero son una proporción mínima de alumnos que están en esta situación y la mayoría, presentan puntuaciones muy deficientes.

También, esta experiencia permitió cumplir con otros objetivos, como fueron: identificar los temas de mayor debilidad en las principales ramas de las Matemáticas; entregar al alumno un listado de temas que deberá estudiar al mismo tiempo que los conceptos de la materia oficial del primer semestre; ofrecer guía sobre libros, materiales impresos y/o digitales, galería de ejercicios y/o sitios de la Internet donde el alumno podrá acceder a diversos recursos para recordar y nivelar sus deficiencias conceptuales. Finalmente, promover en el estudiante la conciencia de que sus decisiones del pasado o las instituciones donde estudió, no fueron las más adecuadas para fomentar su preparación académica y ahora se tendrán que realizar acciones para recuperar tiempo perdido y replantear sueños profesionales.

En el futuro, queda la tarea para docentes y directivos de crear estrategias y/o programas de nivelación y/o recuperación académica que se lleven a cabo de forma paralela con los cursos formales del currículo de Matemáticas, con la consabida corresponsabilidad del estudiante. Estas acciones serán de vital importancia si se desea; por un lado, bajar el alto índice de reprobación en la materia del primer semestre, que es un indicador nada apropiado y por otro, contar con una buena base de conocimientos para fomentar en los alumnos el aprendizaje significativo que tanto se busca con las reformas educativas nacionales, la acreditación fluida de las unidades de aprendizaje propias de la ingeniería química y continuar con la añeja tradición de ofrecer una sólida formación de alta calidad en los egresados de la ESIQIE.

Referencias

Aguirre J.M.P., Rangel Z.L.I., y Zamora C.B. (2017). Modernización del examen diagnóstico de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN, usando software libre. Revista Tendencias en Docencia e Investiga ción Química, 3, 3. UAM–Azcapotzalco.

Aguirre L.M.P y Rangel Z.L.I. (2015). Uso de moodle para agilizar la evaluación diagnóstica de matemáticas en alumnos de nuevo ingreso a la ESIQIE – IPN. Memorias Somece 2015. Mesa 13. http://somece2015.unam.mx/anter ior.html

Alfonso S.I.R. (2014). La educación a distancia. http://www. bvs. sld.cu /revistas/aci/vol11_1_03/aci02103.htm

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

http://www.aragon.unam.mx/unam/diagnostico/ingenierias 2016/onocimientos/imc_mate.pdf recuperado13 /12/ 2018.

http://www.aragon.unam.mx/unam/diagnostico/ingenierias 2017/dcfmi_conocimientos/icomatemat.pdfrecup13/12/2018.

https://www.uaa.mx/direcciones/sg/ce/wp-content/up loads /2011/04/informacion-general-deadmisionlicenciatura-2018 -1.pdf recuperado 13/12/2018.

http://www.olmeca.edu.mx/petrolera

http://www.itpuebla.edu.mx/portalitp/Aspirantes/convocato ria.htmlRecuperado: 13/12/2018.

http://www.ipn.mx/Documents/2016/Estadistica-Basica 2016.pdf

Instructional Telecomunications Council, citado en http://bi blio teca.itson.mx/oa/educacion/oa19/concepto_educacion_a _distancia/e2.htm cónsul. el 10 – Febrero - 2015

Juárez P.E. (2015).Educación futura/Universidades/Destacada Recuperado 21/07/2018 http://www.educacionfu tura.org/ solo-26-de-aspirantes-al-ipn-son-aceptados/

Mejía X. (2018). Excélsior. Nacional. Recuperado 30/07/2018 https://www.excelsior.com.mx/nacional/solo-26-de-aspirant es-tendra-lugar-en-el-ipn/1241437

Mesanza L., Jesús (coordinador). (200). Diccionario de Ciencias de la Educación. 14ª. reimpresión Santillana. México. 1431 pp.

Peralta, C.H. (2006). Educación a distancia y EIB. Plural Editores. Noviembre 2006. Bolivia. 186 pp. https://books.google.com. mx/books?isbn=9995410354consultado el 10 de febrero 2015.

Rivera A. (2017). El Universal.Recup.21/07/2018 http://www eluniversal.com.mx/articulo/nacion/sociedad/2017/05/27/ mas-de-107-mil-presentan-examen-para-ingresar-al-ipn

Salmon G.E. (2002). El factor clave para una formación en línea activa. 1ª. Edición. UOC. Barcelona. 243 pp.

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

ÍNDICE DE AUTORES

A

Aguirre Jones Martha Patricia · 94, 104
Alfaro Fuentes Ricardo · 33
Almanza Hernández Fernando · 25
Alvarez Valencia Lucia · 54
Anaya Jiménez Andrea Denny · 33

C

Cabrera Jaime José Alberto · 20
Castro Chavelas Niurka Chaveli · 33
Contreras Martínez Gustavo · 33

D

Domínguez Soria Víctor Daniel · 54

E

Espínola Sánchez José Martín · 64

F

Fernández Sánchez Lilia · 64
Flores Avila Carolina · 44

G

Gavilán García Irma C · 44
González Torres Julio César · 54

H

Hernández Flores Humberto · 73
Hernández Marín Elizabeth · 33
Hernández Pérez Isaías · 54
Hernández Rodríguez Claudio Francisco · 40
Hernández Rodríguez Juan Martín · 20
Holguín Quiñones Saúl · 87

J

Jiménez Argüelles Víctor · 25

K

Kaziev Garry Z. · 80

L

Lara Valdivia Araceli · 61
López Santiago Norma Ruth · 44
Loreto Gómez Carmen Estela · 64

M

Marín Rodríguez Andrea · 14
Molina González María Graciela · 14
Morales Cortés Miguel Angel · 49
Morales Gómez Juan R · 61
Morales Sánchez Leticia Andrea · 73, 80, 87
Morales Sánchez Virginia · 73, 80, 87

P

Pérez Magaña Blanca Elisa · 40

R

Ramírez Arenas Stephany · 20
Ramírez Calderón Omar Gabriel · 25
Rodríguez García Michel Irais · 14

S

Sandoval Cardoso David · 61

V

Valverde Labastida Mayté Saraí · 20

QUÍMICA AMBIENTAL

CONTENIDO

Química analítica _____ ***- 116 -***

Extracción de losartán de muestras acuosas empleando microfibras de polisulfona con aliquat 336 _____ - 117 -

Química del aire _____ ***122***

Problemática del carbono en aerosoles atmosféricos $PM_{2.5}$ _____ 123

Química del agua _____ ***127***

Simulación numérica de un reactor sonoquímico operado a 500 kHz _____ 128

Optimización del proceso de ferroxidación para la eliminación de metales pesados de agua residual _____ 132

Cinética de fitoextracción de arsénico y cadmio mediante *Myriophyllum aquaticum* y *Wolffia columbiana* _____ 137

Tratabilidad de un agua residual industrial contaminada con metales y sulfatos mediante un proceso combinado de ferroxidación y precipitación química _____ 144

Alternativa para el tratamiento de efluentes de la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT-IPN) mediante fitorremediación _____ 150

Influencia de la dosificación de dos adsorbentes en la remoción de Cd (II) en solución acuosa _____ 160

Efecto de ciclos hidratación-deshidratación durante la germinación en semillas del género ferocactus _____ 166

Análisis de la energía cinética turbulenta en un tanque de agitación aplicando velocimetría por imágenes de partículas _____ 172

Efecto de los pretratamientos por prehidrólisis térmica y electrooxidación sobre la solubilización y biodegradabilidad anaeróbica de lodos residuales para la producción de metano _____ 177

Remoción de fósforo mediante un humedal de subsuperficial de flujo horizontal _____ 185

Tratamiento de aguas residuales textiles mediante energía solar _____ 193

Tratamiento biológico combinado anaerobio-humedal en aguas residuales _____ 199

Química de suelos _____ ***204***

Composteo de un suelo contaminado con hidrocarburos fracción pesada con cáscara de naranja y gallinaza como cosustratos _____ 205

Estimulación del crecimiento de cinco cepas fúngicas durante el tratamiento de un suelo contaminado con hidrocarburos _____ 211

Química verde _____ ***218***

Síntesis verde de nueva imina quiral a partir del *p*-anisaldehído con ciclohexilamina y su complejo de Pd(II) _____ 219

Síntesis verde de tres nuevas iminas quirales a partir de los benzaldehídos orto halogenados (F,Cl,Br) _____ 224

Producción de un polímero mediante energías sustentables _____ 230

Fotosíntesis MAC en *Escontria chiotilla* (F.A.C. Weber ex k. Schum) Rose, de la localidad de Coxcatlan, Puebla _____ 237

Toxicología Química _____ ***247***

Aplicación del método HAZOP para análisis de riesgos y simulación de una fuga de gas en el tanque de amoniaco del laboratorio de operaciones unitarias ESIQIE IPN _____ 248

ÍNDICE DE AUTORES _____ ***257***

Química analítica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Extracción de losartán de muestras acuosas empleando microfibras de polisulfona con aliquat 336

Montesinos Vázquez Tanese, Rodríguez Ávila José Antonio, Pérez Silva Irma, Galán Vidal Carlos Andrés, Páez Hernández María Elena*

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: paezh@uaeh.edu.mx

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Losartán, microfibras, polisulfona

Keywords:
Losartan, microfibers, polysulfone

RESUMEN

Los fármacos antihipertensivos, como el losartán, después de ser consumidos son transportados al ambiente en donde pueden encontrarse en concentraciones bajas; por lo anterior es necesario desarrollar técnicas para remover o preconcentrar este tipo de fármacos debido a la dificultad que representa su cuantificación y monitoreo. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se fabricaron fibras mediante el método de soplado para extraer losartán. Las fibras se fabricaron con polisulfona (PS) (9% p/v) y aliquat 336 (A336) variando el porcentaje de A336. Además, se estudió el pH, la masa de fibras empleada y la concentración de losartán. Los estudios de extracción de losartán empleando las fibras obtenidas mostraron que es necesaria la incorporación del A336 para mejorar considerablemente el porcentaje de extracción de las fibras de polisulfona. De esta forma se obtuvieron porcentajes mayores al 92% de extracción empleando 10 mg de fibras PS-A336 (3.5% (p/v) A336, pH 4-8).

ABSTRACT

Antihypertensive drugs, such as losartan, are introduced into the environment where they can be found at low or very low concentrations making difficult their detection and quantification, for this reason the development of analytical techniques is needed. Therefore, in the present work polysulfone fibers loaded with aliquat 336 were fabricated and used to extract losartan from aqueous solution. The fibers were fabricated via solution blow spinning using 9% (w/v) of polysulfone and different content of aliquat 336. The effect on the extraction process of pH, mass of fibers and losartan concentration were investigated. The extraction of losartan was considerably enhanced loading polysulfone fibers with aliquat 336. Under the optimum conditions (10 mg of fibers, 3.5% (w/v) of aliquat 336 and pH 4-8) it was possible to extract more than 92% of losartan.

Introducción

La hipertensión arterial (HTA), también conocida como presión arterial alta, es uno de los problemas de salud más importantes en el mundo y constituye uno de los factores primordiales de riesgo para las enfermedades cardiovasculares. De acuerdo al Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), en México se registran 7 millones de casos de hipertensión arterial la que además provoca más de 50 mil muertes al año (IMSS, 2017). Para controlar la hipertensión arterial se pueden prescribir diversos fármacos con diferentes mecanismos de acción. Los fármacos para tratar la hipertensión arterial pueden clasificarse en cinco grupos: β bloqueadores (propanolol, atenolol), inhibidores de la enzima conversora de angiotensina (IECA) (captopril, enalapril), antagonistas de los receptores de la angiotensina II (ARA-II) (losartán, valsartán), diuréticos (hidroclorotiazida, furosemida) y calcio-antagonistas (verapamilo). En la Ciudad de México uno de los grupos que más se emplea es el de los antagonistas de los receptores de la angiotensina II (ARA-II); de este grupo el fármaco más empleado es el losartán (Alba-Leonel, 2016).

La presencia en el ambiente de estos compuestos y su impacto son escasamente conocidos y en consecuencia sus niveles en medios acuosos aún no han sido regulados. El losartán se encuentra presente en concentraciones bajas (ng·L^{-1} y µg·L^{-1}) (Godoy et al., 2015; Kot-Wasik et al., 2016; Cortez et al., 2018) lo cual hace difícil su cuantificación y monitoreo; por lo anterior es necesario desarrollar técnicas para remover o preconcentrar fármacos como el losartán (Figura 1).

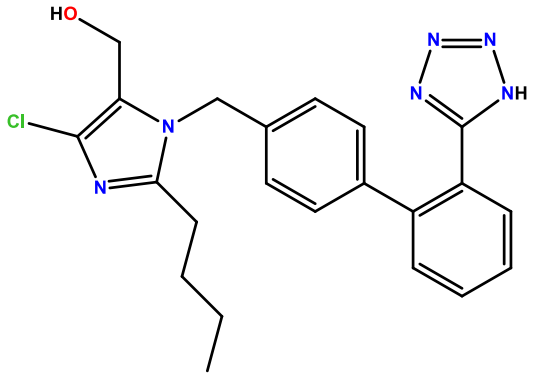


Figura 1. Estructura molecular del losartán

Existen diversas técnicas para extraer compuestos similares al losartán, siendo una de las más empleadas la extracción en fase sólida. La extracción en fase sólida se prefiere sobre otras técnicas como la extracción líquido-líquido, porque emplea cantidades mínimas de solventes y se pueden usar una gran variedad de materiales adsorbentes y regenerables. Uno de los materiales empleados como fase sólida son las microfibras (o nanofibras), las cuales tienen una gran área superficial que facilita la retención de moléculas y analitos de interés. Las fibras pueden obtenerse mediante diversos métodos, como *electrospinning* (electrohilado), soplado, *centrifugal spinning*, moldeo, entre otros. De estos métodos, los más comunes son el *electrospinning* y soplado. En estas técnicas, las fibras se producen al expulsar una disolución del polímero con ayuda de un campo electrostático (*electrospinning*) o con un flujo de aire comprimido (soplado); el solvente se evapora antes de que las fibras resultantes alcancen la superficie colectora (aluminio o vidrio), finalmente las fibras obtenidas son separadas de la superficie y pueden ser empacadas. La técnica de *electrospinning* requiere un equipo sofisticado y caro, además, la velocidad de producción de fibras es lenta, mientras que, la técnica de soplado es relativamente más sencilla y se producen mayores cantidades de fibras en menor tiempo. Las fibras pueden fabricarse con diferentes materiales (polímeros naturales, polímeros sintéticos o materiales semiconductores). Estos polímeros pueden ser modificados con otros compuestos como extractantes orgánicos, para mejorar su selectividad o sus propiedades fisicoquímicas.

En este trabajo se fabricaron fibras de polisulfona con A336 (PS-A336) mediante el método de soplado y se emplearon para extraer losartán de disoluciones acuosas variando factores como la concentración de A336, la masa de las fibras, pH y la concentración de losartán en la disolución.

Metodología

Preparación de las fibras de polisulfona-aliquat 336

Para la fabricación de las fibras se empleó un aerógrafo comercial de succión, con un diámetro de boquilla de 0.75 mm. Las fibras formadas se recolectaron en un cilindro rotatorio recubierto con papel aluminio, manteniendo una distancia entre el aerógrafo y el cilindro de 10 cm (Figura 2). La disolución del polímero con el extractante se realizó pesando la cantidad necesaria de polisulfona (Aldrich, M_n=22,000) junto con el extractante y posteriormente se le añadió una mezcla de cloroformo-acetona (4:1 v/v). La mezcla se agitó por 4 horas a 25°C y una vez concluido este tiempo, la disolución se succionó con el aerógrafo empleando una presión de aire de 40 psi. Se mantuvo constante el porcentaje de polisulfona (9% (p/v)) y se varió el porcentaje de A336 (0-7% (p/v)).

Las fibras después de elaboradas se dejaron secar durante al menos 12 horas y posteriormente se separaron del papel aluminio. Las fibras obtenidas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido para observar la morfología de la superficie.

Figura 2. Esquema del procedimiento para la fabricación de las fibras de PS-A336

Extracción de losartán de disoluciones acuosas

Se preparó una disolución de 100 ppm de losartán empleando tabletas comerciales del fármaco. Las tabletas fueron pulverizadas y se pesó el equivalente a 2.5 mg de losartán al que se le agregaron 15 mL de agua desionizada; la disolución se sonificó por 10 minutos y la disolución obtenida se centrifugó durante 5 minutos a 2500 rpm. El sobrenadante se pasó por filtros para jeringa de nylon de 0.45 µm (Millipore) y finalmente se aforó a 25 mL con agua desionizada. Con esta disolución se prepararon las disoluciones de trabajo realizando las diluciones correspondientes.

Para los experimentos de extracción las fibras de PS-A336 se recortaron en cuadros de 0.5x0.5 cm, se pesaron y se empacaron en jeringas de plástico de 1 mL de capacidad. Las fibras empacadas se lavaron con 1 mL de agua, haciéndola pasar a gravedad. Posteriormente, y también a gravedad, se eluyeron 5 mL de la disolución losartán (velocidad de flujo 0.4-0.6 mL/min). Se evaluó la extracción de losartán empleando fibras con diferente porcentaje de A336 (0-7% (p/v), la cantidad de fibra usada (5-20 mg), el pH de la disolución de extracción (2-10) y la concentración de losartán (5-20 $mg \cdot L^{-1}$). El losartán retenido en las fibras se eluyó haciendo pasar una disolución de HCl 1 $mol \cdot L^{-1}$ para evaluar la reextracción y preconcentración.

Para el cálculo de los porcentajes de remoción, la concentración de losartán antes y después de la extracción se analizó empleando un espectrofotómetro Lambda 40 (Perkin-Elmer) a una longitud de onda de 220 nm. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Resultados y discusión

Extracción de losartán

Influencia del porcentaje de A336

La extracción de losartán empleando las fibras de PS-A336 se evaluó variando el porcentaje de A336 (0, 2.5, 3.5, 5 y 7%). En la Figura 3 se muestran las imágenes de microscopía de las fibras. Como puede observarse, al emplearse solo polisulfona casi no se forman fibras. Al agregar A336 (2.5 y 3.5%) se observa una mayor cantidad de fibras, mientras que al emplear porcentajes mayores (5 y 7%) se observa la formación de nódulos. Esto es debido a que el extractante posee la capacidad de formar micelas, las cuales originan la formación de estas irregularidades. La formación de nódulos disminuye el área superficial del material y esto se ve reflejado en la capacidad de extracción como se muestra en la Tabla 1.

Al emplear sólo polisulfona se obtienen porcentajes de extracción menores al 12%, mientras que al agregar A336 a porcentajes del 2.5 y 3.5% el porcentaje de extracción de losartán es mayor al 92%. La extracción disminuye al emplear 5% de A336 debido a

la formación de nódulos como se mencionó anteriormente.

Al emplear un porcentaje del 7% de A336 se observó que la solución presentaba turbidez, por lo que, la cuantificación del losartán mediante espectroscopía UV no pudo realizarse.

La turbidez puede ser provocada por la lixiviación de A336 de las fibras o por la interacción entre el extractante y el losartán en la disolución.

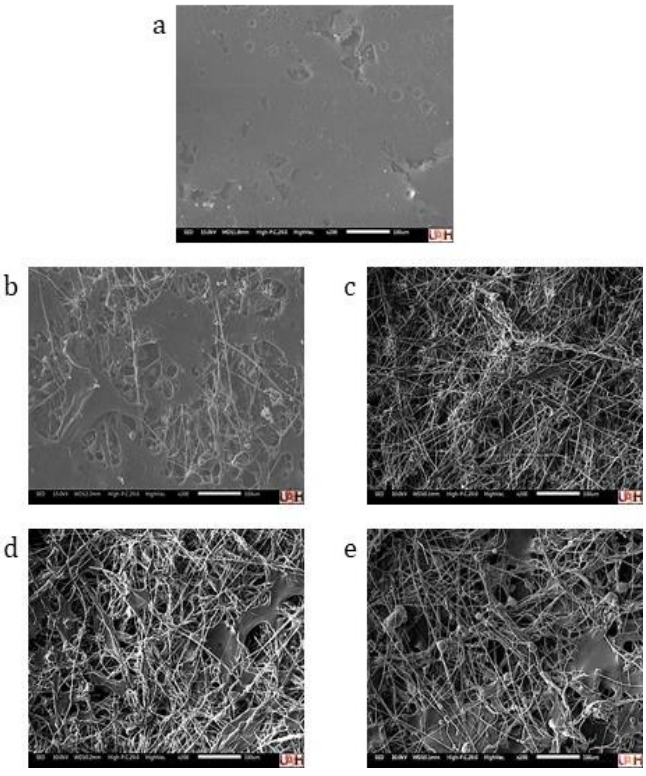


Figura 3. Microscopía de las fibras de PS-A336 variando el porcentaje de A336 (9% de polisulfona): a) 0%, b) 2.5%, c) 3.5%, d) 5% y e) 7.5%.

Se obtuvieron mejores resultados con un porcentaje de A336 del 3.5%, por lo que este porcentaje se empleó para los experimentos siguientes.

Tabla 1. Extracción de losartán empleando diferentes porcentajes de A336 en las fibras. Condiciones: 9% de PS, 10 mg de las fibras PS-A336, 5 mL de la disolución de losartán preparada 10 mg·L^{-1}, pH=6.

Porcentaje de A336 en la fibra	Porcentaje de extracción de losartán*
0%	11.91 (4.27)
2.5%	47.94 (2.04)
3.5%	<LD
5%	48.69(8.47)

*Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis, n=3. Límite de cuantificación=2.7 mg·L^{-1}. Límite de detección=0.81 mg·L^{-1}

Efecto de la variación del pH en la extracción de losartán

El pH de la disolución inicial se ajustó empleando soluciones diluidas de NaOH o HCl. Se emplearon valores de pH de 2, 4, 6, 8 y 10. Como puede observarse en la Figura 4, el porcentaje de extracción de losartán es menor al 50% a un pH de 2, entre valores de pH de 4 y 8 el porcentaje es mayor al 92% y a pH 10 es menor al 90%.

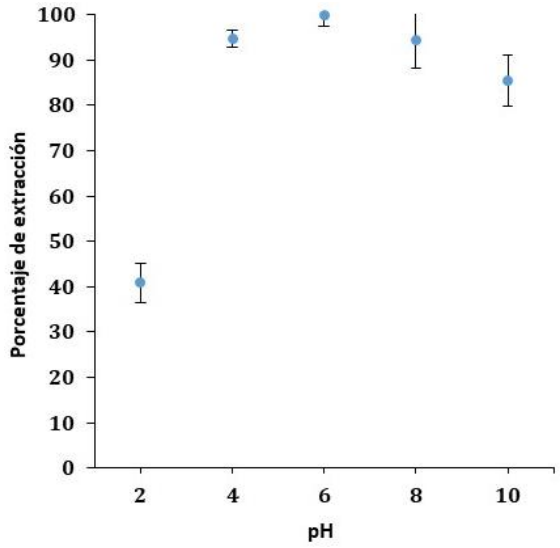


Figura 4. Extracción de losartán a diferentes valores de pH. Condiciones: 10 mg de fibra, 9% de polisulfona, 3.5% A336. 5 mL de la solución de losartán (10 mg·L^{-1})

El mecanismo propuesto de extracción se muestra en la Figura 5: la amina cuaternaria presente en el A336 interacciona de forma electrostática con el losartán aniónico; por esta razón cuando el losartán se encuentra en su forma protonada a pH 2 (Figura 6) la interacción disminuye afectando al porcentaje de extracción. La disminución en la extracción a pH 10 se atribuye a la presencia de los iones OH^-, ya que por su tamaño pueden interferir en la interacción entre el losartán y el A336. Ya que se obtuvieron porcentajes de extracción cercanos al 100% a un pH de 6, este se consideró como el pH de trabajo para los experimentos siguientes.

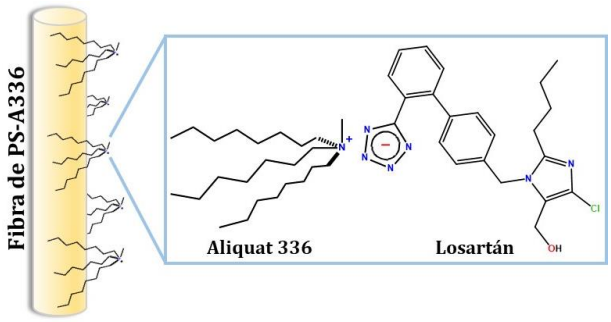


Figura 5. Mecanismo propuesto de la interacción entre el A336 en la fibra y el losartán.

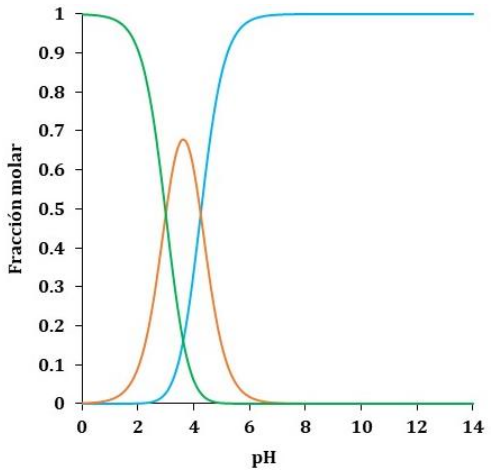


Figura 6. Diagrama de distribución de especies del losartán (L) (pK_{a1}=3.0, pK_{a2}=4.25 (Muszalska et al., 2014)) ■ H_2L^+ ■ HL ■ L^-

Efecto de la variación de la masa de fibras PS-A336

Para evaluar el efecto de la cantidad de fibra en la extracción de losartán se emplearon 5, 10, 15 y 20 mg de las fibras PS-A336. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. Al usar 5 mg se obtuvieron porcentajes de extracción menores al 90%, mientras que empleando desde 10 mg se logró extraer más del 92% del losartán. Ya que no se observa una diferencia importante en el porcentaje de extracción empleando 10, 15 ó 20 mg, se eligió 10 mg como cantidad de fibras adecuada para extraer losartán.

Efecto de la concentración de losartán

La influencia de la concentración de losartán puede observarse en la Figura 8. Empleando concentraciones de 15 y 20 mg·L^{-1} los porcentajes de extracción son menores al 80%, debido posiblemente a que las fibras se encuentren saturadas en estas concentraciones. Lo anterior se comenta con base en que al emplear 5 y 10 mg·L^{-1} de losartán el porcentaje de extracción es mayor (>92%) que a concentraciones mayores de losartán.

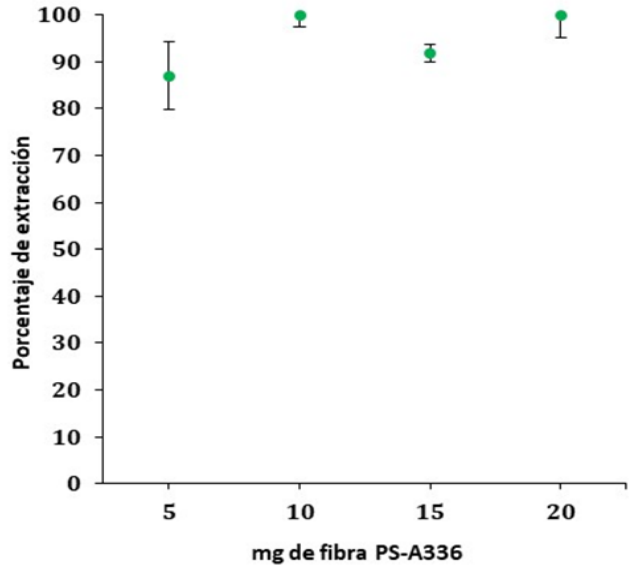


Figura 7. Extracción de losartán variando la masa de fibras de PS-A336. Condiciones: 9% de polisulfona, 3.5% A336. 5 mL de la solución de losartán (10 mg·L^{-1}), pH=6

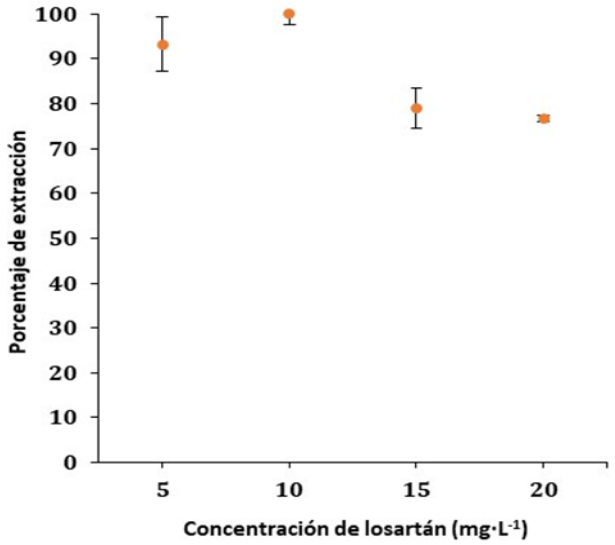


Figura 8. Extracción variando la concentración de losartán en la solución inicial. Condiciones: 10 mg de fibra, 9% de polisulfona, 3.5% A336. 5 mL de la solución de losartán, pH=6

Reextracción de losartán

Aprovechando la dependencia del pH en la extracción y con el fin de desarrollar un método de preconcentración empleando las fibras de PS-A336, se evaluó la posibilidad de reextraer al losartán retenido en las fibras empleando HCl. La reextracción se realizó con 5 mL de una disolución de HCl 1 mol·L^{-1}, logrando recuperar el 75.10 ± 3.20% del losartán extraído en las fibras. Cuando se emplea 1 mL de la disolución de HCl se logró preconcentrar hasta 2.5 veces la concentración inicial de losartán.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que las fibras de polisulfona con A336 (9 y 3.5%) son útiles para extraer losartán.

La extracción del losartán depende del pH de la disolución, ya que es necesaria una interacción electrostática entre la amina cuaternaria del A336 y el losartán en su forma aniónica, por esta razón en un intervalo de pH de 4-8 se observaron porcentajes de extracción mayores al 92% y empleando sólo 10 mg de la fibra de PS-A336.

Como se mencionó anteriormente, el losartán se encuentra en el ambiente en concentraciones de ng·L^{-1} y µg·L^{-1}, por lo tanto, su cuantificación requiere no solo de la extracción sino de una preconcentración. En este trabajo se pudo conseguir un factor de preconcentración de 2.5 que puede incrementarse aumentando el volumen inicial. Con ello sería factible determinar este hipertensivo en muestras reales.

Referencias

Alba-Leonel A. (2016) Patrones de uso de fármacos antihipertensivos en la Ciudad de México. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Cortez F. S., da Silva Souza L., Guimarães L. L., Almeida J. E., Pusceddu F. H., Maranho L. A., Cesar, A. (2018). Ecotoxicological effects of losartan on the brown mussel Perna perna and its occurrence in seawater from Santos Bay (Brazil). *Sci. Total Environ*. 637, 1363-1371.

Godoy A. A., Kummrow F., Pamplin P. A. Z. (2015) Occurrence, ecotoxicological effects and risk assessment of antihypertensive pharmaceutical residues in the aquatic environment. A review. *Chemosphere.* 138, 281-291.

Instituto Mexicano del Seguro Social. (2017). La hipertensión arterial de la población en México, una de las más altas del mundo. México. Recuperado el 10 de Julio del 2019, de http://www.imss.gob.mx/prensa/archivo/201707/203

Kot-Wasik A., Jakimska A., Śliwka-Kaszyńska M. (2016). Occurrence and seasonal variations of 25 pharmaceutical residues in wastewater and drinking water treatment plants. *Environ. Monit. Assess.* 188(12), 661.

Muszalska I., Sobczak A., Dołhań A., Jelińska A. (2014). Analysis of sartans: a review. *J. Pharm. Sci*. 103(1), 2-28.

Química del aire

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Problemática del carbono en aerosoles atmosféricos $PM_{2.5}$

Gómez Chávez Marina Violeta[1], Ortiz Romero Vargas María Elba[2]*, Solís Rosales Corina[3]

[1]Posgrado en Ciencias de la Tierra-Centro de Ciencias de la atmosfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior de Cd. Universitaria, México, D.F., 04510.

[2]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, 02200 e Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México, D.F., 01000.

[3]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, México, D.F., 01000.

* Autor para correspondencia: mariaelbaortiz@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Aerosoles atmosféricos $PM_{2.5}$,
^{14}C contribución fósil y biogénica

Keywords:
Atmospheric aerosols $PM_{2.5}$,
^{14}C, biogenic and fossil contribution

RESUMEN

El objetivo general de este proyecto es analizar las variaciones y el aporte de carbono total (TC), carbono orgánico (OC) y carbono elemental (EC) en aerosoles atmosféricos originados por fuentes fósiles (quema de combustibles fósiles) y por quema de biomasa y emisiones biogénicas (emisiones de la naturaleza). Ya que el carbono juega un rol muy preocupante en el cambio climático, salud humana y equilibrio ecológico, debido a sus propiedades físicas y químicas, y sus emisiones descontroladas; además de que, debido a que no existe un monitoreo o registro completo del carbono, no existen normas reguladoras específicas para éste contaminante. En este trabajo se observó una ligera disminución de la concentración de $PM_{2.5}$ en la UNAM, Ciudad de México (CDMX), pero un aumento en el contenido de carbono, debido principalmente al consumo de combustibles fósiles.

ABSTRACT

The general objective of this project is to analyze the variations and the contribution of total carbon (TC), organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in atmospheric aerosols originated by fossil sources (burning fossil fuels) and by burning biomass and biogenic emissions (emissions from nature). Since carbon plays a very worrying role in climate change, human health and ecological balance, due to physical and chemical properties, and uncontrolled emissions; in addition, there is not complete monitoring or registration of carbon, there are not specific regulatory norms for this pollutant. In this work, there was a slight decrease in the concentration of $PM_{2.5}$ in UNAM, Mexico City (CDMX), but an increase in carbon content, mainly due to fossil fuel consumption.

Introducción

Los aerosoles carbonosos tienen efectos negativos sobre la salud humana y son causa del incremento en la frecuencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares en la población (Knaapen et al., 2004). Pero también tienen efectos negativos medibles sobre el ambiente, por ejemplo, el cambio climático (Aiken et al., 2010). Además de disminuir la visibilidad, afectan el balance radiativo a través de la dispersión y absorción de luz solar, ocasionada por el carbono negro (CN) principalmente, e indirectamente, por el cambio en los patrones de condensación, que altera la formación de las nubes en la atmósfera. El problema de las emisiones de aerosoles gas-partícula en la atmósfera es motivo de estudio, porque sus fuentes y los patrones de distribución son complejas y no se conocen del todo (Szidat, 2009).

Los aerosoles carbonosos están formados por partículas de carbono orgánico (OC) y de carbono elemental (CE) principalmente. Entre los componentes del OC encontramos hidrocarburos policíclicos aromáticos, muy tóxicos y poco reactivos. En tanto que el CE está constituido por carbono amorfo y grafítico, insolubles en agua y en la mayoría de los disolventes orgánicos (Bond et al., 2013). Las partículas de OC son de interés debido a su toxicidad y a que pueden dar lugar a la formación de compuestos aún más tóxicos. Mientras que el CE es de especial interés debido a que causa un forzamiento radiativo negativo (IECEI-ZMVM, 2012). Las principales fuentes de CE y OC son la quema de biomasa y de combustibles fósiles, la resuspensión de suelos y emisiones biogénicas (Szidat, 2009; Zhang et al., 2012).

En este estudio de aerosoles atmosféricos se realizaron tres campañas (2015, 2016 y 2017) de muestreo de aerosoles $PM_{2.5}$. Se dividió cada campaña en Temporadas 1 (T1) y Temporada 2 (T2), correspondientes a enero-abril y noviembre-diciembre, respectivamente. Es en la fracción $PM_{2.5}$ en la que la separación del material carbonoso en OC y CE, aportará mayor información sobre la génesis del material carbonoso en los aerosoles.

Metodología

El muestreo se llevó a cabo en el sitio UNAM, en Ciudad Universitaria, Ciudad de México. Los aerosoles fueron colectados en filtros de cuarzo (Pallflex 2500 de 20 x 25cm, QAT-UP; Pall Sciences, Ann Arbor, MI, USA) usando un muestreador de alto volumen de $PM_{2.5}$ con un flujo de 1.9 m^3/min (Graseby Andersen SA-2000H). Los filtros muestreados fueron envueltos en papel aluminio y almacenados a 4°C. Se midieron los parámetros meteorológicos de temperatura, humedad, presión, velocidad y dirección del viento, para cada sitio de muestreo. El periodo de muestreo para cada muestra fue de 48 horas. Se realizaron tres campañas, cada una se conformó de dos temporadas: 2015-T1 (marzo-abril), 2015-T2 (noviembre-diciembre); 2016-T1 (enero-marzo), 2016-T2 (noviembre-diciembre) y 2017-T1 (enero-febrero). Para obtener el contenido de carbono total (CT) y OC se quemó la muestra en un Analizador Elemental (AE) tipo Vario MICRO CUBE (Elementar Analysensysteme GmbH) a 950°C y 530°C, respectivamente, en presencia de oxígeno. El AE mide directamente el porcentaje de carbono contenido en la muestra.

Resultados y discusión

Concentración de $PM_{2.5}$

En la figura 1 se observa que las concentraciones promedio de $PM_{2.5}$ disminuyen ligeramente con respecto al tiempo, con un aumento ligero en la última temporada (2017-T1). Las medias son similares en su mayoría con los promedios, con excepción de la temporada 2015-T1. La concentración promedio de $PM_{2.5}$ varía de 13 a 26 µg/m3 a lo largo de todas las Temporadas de muestreo (Ver Tabla 1).

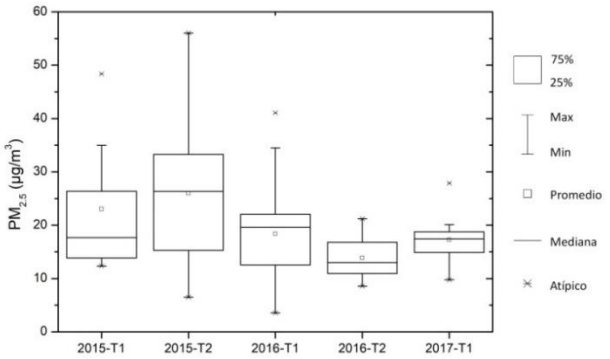


Figura 1. Gráfica de caja y bigotes de concentración de PM2.5 en el sitio UNAM.

La Tabla 1 muestra los promedios, desviaciones estándares y medianas de las concentraciones de aerosoles $PM_{2.5}$ colectados en UNAM durante las cinco temporadas. Se puede observar que la concentración más alta fue en 2015-T2 que alcanzó los 26.0 ± 12.8 µg/m^3 y se encuentra por debajo del límite permisible de 45 µg/m^3, que señala la norma mexicana NOM-025-SSA1-2014.

Tabla 1. Promedios, desviaciones estándares y medianas de $PM_{2.5}$ para todas las temporadas (µg/m^3).

Temporada	2015-T1	2015-T2	2016-T1	2016-T2	2017-T1
Promedio	23.0	26.0	19.9	13.8	17.3
Desv. Est.	11.0	12.8	12.0	3.7	4.3
Mediana	20.3	26.3	19.6	13.5	17.4

Contenido de carbono

La figura 2 muestra el porcentaje (a) y concentración (b) de carbono total. En la figura 2a se observa un ligero aumento en el % CT con respecto al tiempo, una distribución de los datos casi constante y en su mayoría las medias son similares a los promedios. Se puede decir que el porcentaje de carbono en las muestras fue en aumento a través de los años. Más adelante se podrá decir a que se debe este aumento de carbono. En la figura 2b se observa que no hay una tendencia marcada con respecto al tiempo en la concentración de CT, pero si mantiene un comportamiento similar al de la figura 1.

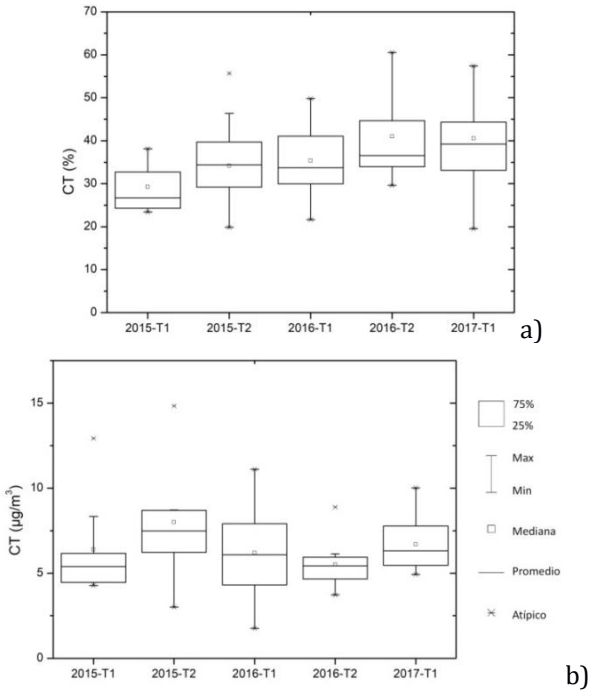


Figura 2. Gráfica de caja y bigotes de CT en % (a) y concentración (b).

La figura 3 muestra los porcentajes y concentraciones de OC y CE para las cinco temporadas. En la figura 4a se observa que % OC no varía notablemente, en cambio, % CE muestra un aumento en el transcurso del tiempo. En la figura 4b, se observa que el OC disminuye con respecto al tiempo y ocurre lo contrario con la concentración de CE. Lo que da a entender que las emisiones de OC son constantes, por lo que sus fuentes son las mismas y con una contribución constante.

En cambio, las emisiones de CE sufren un amento, debido a la suma de otras fuentes de emisión CE o aumento en la contribución. Se considera que casi todo el CE proviene de la quema de combustibles fósiles, como el diesel y combustóleo, por lo que se puede afirmar que este aumento en el CE se debe al uso desmedido de petróleo (huachicoleo).

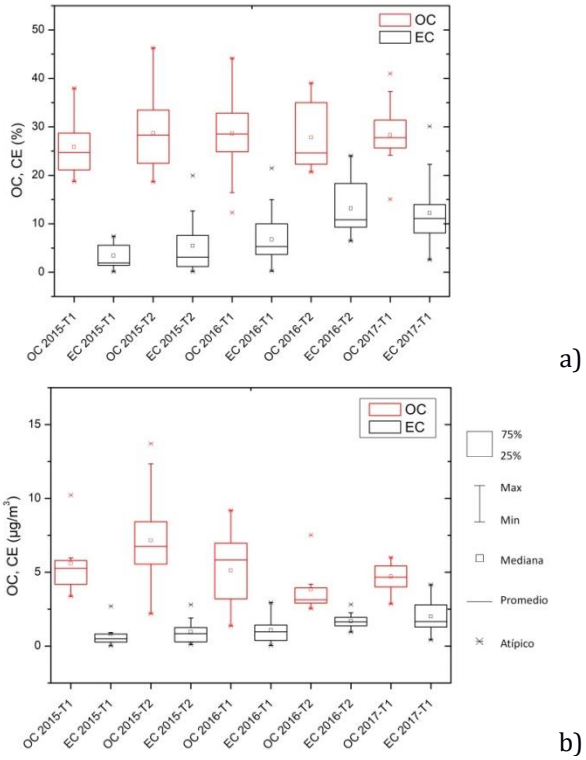


Figura 3. Gráfica de caja y bigotes de OC y EC en % (a) y concentración (b).

La tabla 2 muestra que el promedio de OC es prácticamente constante a lo largo de todas las temporadas. Sin embargo, las medias de CE aumentan con respecto al tiempo, llegándose a cuadruplicar en la última temporada (2017-T1).

Tabla 2. Promedios de contenido de carbono en las cinco temporadas de muestreo (%).

	2015-T1	2015-T2	2016-T1	2016- T2	2017-T1
CT	29.3±5.1	33.6±9.6	35.3±7.8	41.0±10.3	40.6±9.9
OC	25.8±5.6	28.7±7.4	28.6±6.8	27.8±6.6	28.3±5.9
CE	3.4±2.6	5.4±2.4	6.7±5.3	13.2±5.7	12.2±6.9

Conclusiones

La concentración de $PM_{2.5}$ disminuyó ligeramente a través de los años. Sin embargo, el contenido de carbono no presenta el mismo comportamiento. El CT va incrementando a través de los años. Esto se debe principalmente al aumento en el CE, posiblemente por intensificación o incorporación de nuevas fuentes de emisión por quema de diesel y gasolinas. La contribución del carbono orgánico a los aerosoles es casi constante.

Con este tipo de estudios sobre carbono en aerosoles atmosféricos se pretende llamar la atención de la población en general y dependencias gubernamentales para generar conciencia y atender las emisiones de

carbono, así como contribuir en la actualización e implantación de normas regulatorias en materia de calidad del aire.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Armando Retama y Miguel Sánchez del SIMAT, Gobierno de la Ciudad de México; Juan Carlos Reyes Vallejo por su apoyo técnico en las campañas de muestreo, a Arcadio Huerta, María Rodríguez Ceja y Sergio Martínez por la operación del EMA y preparación de muestras.

Este trabajo se realizó con el apoyo parcial de los siguientes proyectos: PAPIIT IG100619 y CONACYT con 232718, 264245, 271802, 205317 y 280769.

Referencias

Aiken, A.C., de Foy, B., Wiedinmyer, C., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Wehrli, M.N., Szidat, S., Prevot, A.S.H., Noda, J., Wacker, L., Volkamer, R.M., Fortner, E., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Molina, L.T., Sosa, G., Querol, X. and Jimenez, J.L. (2010) Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) –Part 2: Analysis of the biomass burning contribution and the non-fossil carbon fraction. Atmos. Chem. Phys., 10, 5315–5341.

Bond, T. C.; Doherty, S. J.; Fahey, D. W.; Forster, P. M.; Berntsen, T.; DeAngelo, B. J.; Flanner, M. G.; Ghan, S.; Kärcher, B.; Koch, D.; Kinne, S.; Kondo, Y.; Quinn, P. K.; Sarofim, M. C.; Schultz, M. G.; Schulz, M.; Venkataraman, C.; Zhang, H.; Zhang, S.; Bellouin, N.; Guttikunda, S. K.; Hopke, P. K.; Jacobson, M. Z.; Kaiser, J. W.; Klimont, Z.; Lohmann, U.; Schwarz, J. P.; Shindell, D.; Storelvmo, T.; Warren, S. G. and Zender, C. S. (2013) Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. Journal of geophysical research, 118, 5380-5552.

IECEI-ZMVM (Inventario de Emisiones Contaminantes y Efecto Invernadero) (2012) Secretaría de Medio Ambiente. Primera Edición 2013.

Knaapen, A. M., Borm, P. J. A., Albrecht, C., and Schins, R. P. F. (2004) Inhaled particles and lung cancer, part A: mechanisms, Int. J. Cancer, 109, 799–809.

Szidat, S. (2009). Radiocarbon Analysis of Carbonaceous Aerosols: Recent Developments, 63(3): 157–161. doi:10.2533/chimia.2009.157.

Zhang, Y.L., Perron, N., Ciobanu, V.G., Zotter, P., Minguillón, M.C., Wacker, L., Prévot, A.S.H., Baltensperger, U., Szidat, S. (2012). On the isolation of OC and EC and The optical strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols. Atmos. Chem. Phys., 12, 10841-10856.

Química del agua

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Simulación numérica de un reactor sonoquímico operado a 500 kHz

Rivadeneyra Romero Gabriela[1*], Gutiérrez Torres Claudia del Carmen[2], González Neria Israel[3], Yáñez Varela J. Antonio[3], Alonzo García Alejandro[4], Martínez Delgadillo Sergio A.[5]

[1]Departamento de Ingeniería de Petróleos, Universidad del Istmo, Ciudad Universitaria S/N, Tehuantepec, Oax., 70760, Méx.
[2]LABINTHAP, Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIME Zacatenco, U.P., Col. Lindavista, 07738 CDMX. Mex.
[3]Posgrado en Ingeniería de Procesos. Universidad Autónoma Metropolitana, San Pablo No. 180, Azc., CDMX. 02200. Méx.
[4]CONACyT-Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Carr. Champotón -Cd Carmen 408, Camp., Mex.
[5]Universidad Autónoma Metropolitana, Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Azcapotzalco. CDMX, 02200.Mex.

*Autor de correspondencia: gabriela.rivadeneyra@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Ultrasonido, sonoquímico, simulación

Keywords:
Ultasound, sonochemical, simulation

RESUMEN

El ultrasonido se presenta como un método potencial para ser aplicado en la remoción de contaminantes de medios acuosos. Por tal razón, es importante su estudio para su aplicación a nivel industrial, de tal manera que se pueda optimizar su diseño, con la finalidad de encontrar las condiciones donde los procesos de micro-mezclado permitan que las reacciones de remoción de contaminantes sean más rápidas con la finalidad de reducir los tiempos de tratamiento y consumos de potencia. En este sentido, en el presente trabajo se simula el comportamiento de un sonoreactor industrial con varios piezoeléctricos de alta frecuencia (500kHz), donde existe interacción entre los campos de velocidad que producen, a diferencia de los estudios con reactores a nivel laboratorio con un solo piezoeléctrico (sonoelectrodo) donde no existe interacción, además de que se utilizan bajas frecuencias (24kHz). Los resultados de la simulación se comparan con estudios experimentales de velocimetria de imagen de partículas (PIV)

ABSTRACT

Ultrasound is presented as a potential method to be applied in the removal of pollutants from aqueous media. For this reason, it is important to study it for industrial application, in such a way that its design can be optimized, in order to find the conditions where micro-mixing processes allow faster removal reactions of contaminants to reduce treatment times and power consumption. In this sense, the present work simulates the behavior of an industrial sonoreactor with several piezoelectric high frequency (500kHz), where there is interaction between the fields of speed that produce, unlike the studies with reactors at laboratory level with only one piezoelectric (sonotrode) where there is no interaction and use low frequencies (24kHz). The results obtained from the simulation were compared with the ones obtained with PIV.

Introducción

El ultrasonido es una nueva tecnología avanzada y se emplea para intensificar varios procesos físicos y químicos mediante la generación de cavitación y corrientes acústicas en medio líquido. La aplicación de ondas de ultrasonido en reactores conduce a una calidad de mezclado más eficiente y mejora el transporte debido a la habilidad de inducir varios efectos favorables (Monnier et al., 1999).

Algunos de estos efectos resultan de la creación de micro corrientes acústicas, cavitación y movimiento oscilante de fluido bajo campos ultrasónicos (Monnier et al., 2012). A pesar de que hay muchas aplicaciones prometedoras del ultrasonido para incrementar la eficiencia del micromezclado en sonoreactores, ha habido mayores problemas en el diseño de reactores sonoquímicos, especialmente para el concepto de reactores industriales.

Una de las razones de este problema se relaciona a la falta del entendimiento de los patrones de flujo y condiciones de distribución de las ondas ultrasónicas entre varios piezoeléctricos ya que, se han reportado principalmente reactores a nivel laboratorio con un solo piezoeléctrico (sonotrodo), además de que se utilizan bajas frecuencias (Sajjadi et al., 2015), por lo cual en esta investigación se empleó simulación para estudiar el comportamiento del fluido en un reactor industrial ultrasónico con varios electrodos que interactúan en el dominio y con alta frecuencia.

Metodología

Determinación de los campos de velocidad

Para la determinación de las velocidades del fluido en una región en función del espacio y el tiempo, se utilizó velocimetría de imágenes de partícula (PIV) con un láser Quantel EverGreen®, con una tasa máxima de repetición de 15 Hz, y un ancho de pulso láser menor o igual a 10 nanosegundos a energía nominal. Se empleó a su vez, una cámara 4MP-LS, Modelo 630090 PowerView™, con una resolución de 2360 x 1776 pixeles, diseñada para ser usada para velocimetría de imágenes de partícula (PIV).

Se emplearon, como partículas trazadoras, esferas de vidrio recubiertas con plata, con un diámetro de 8 µm a 12 µm en promedio y con una densidad entre 1015 Kg/m^3 a 1050 Kg/m^3. Respecto al PIV, en los experimentos la cámara se encontraba aproximadamente a 65 cm del plano de análisis.

El ultrasonido se activó después de unos disparos de laser; los parámetros utilizados fueron Pulse Rep Rate=14.5 Hz y ΔT=100 µs. La zona de análisis se observa en la figura 1.

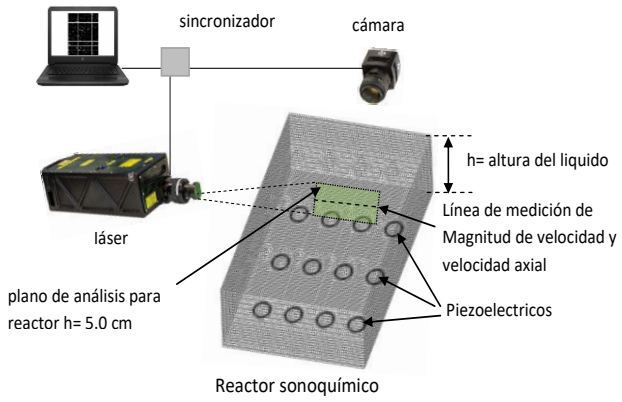


Figura 1. Sistema de medición PIV.

Reactor sonoquímico

El reactor sonoquímico empleado consistió en una estructura de acrílico rectangular, de 250 x 180 x 50 mm, colocada sobre la base con doce piezoeléctricos distribuidos en el fondo del reactor. Se utilizó una fuente de 500 kHz y se conectó a una fuente de potencia de 500 W. Se emplearon 5 cm de altura de agua. Se considera el sistema descrito como de uso industrial. La geometría del reactor sonoquímico así como también el mallado, se realizaron en el Workbech de ANSYS®. En la Figura 2 se observa el reactor y la malla empleados.

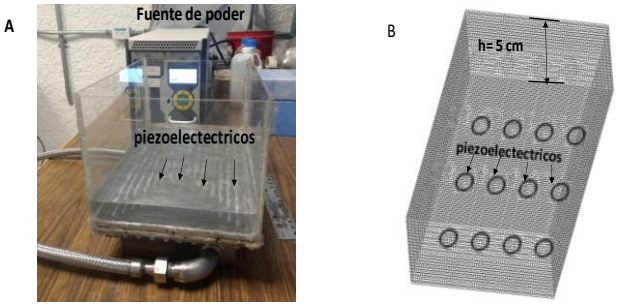


Figura 2. A) Reactor sonoquímico y B) malla hexaédrica.

Simulación

Para la simulación se dispuso de una computadora de 24 núcleos a 2.1 GHz, con una capacidad de 16 Gb de RAM. Para simular en CFD, se utilizaron las siguientes condiciones frontera: en las paredes del reactor se utilizó la condición de pared, no deslizamiento; en la parte superior del fluido se utilizó la condición simetría, y los piezoeléctricos se modelaron como una entrada de velocidad; se creó una UDF, utilizando la siguiente ecuación (Mahdieh et al., 2012):

$$v_0(t) = \omega A_0 \sin(\omega t)$$

A su vez, se tiene que:

$$\omega = 2\pi f$$

Donde f es la frecuencia empleada para la determinación, que fue de 500 kHz, t es el tiempo, ω la frecuencia angular y A_0 el desplazamiento máximo del piezoeléctrico, el cual se estimó experimentalmente, mediante los resultados de PIV, en $7x10^{-9}$ m, que es de misma magnitud que en otros trabajos, tal como $1.35x10^{-9}$ m (Mahdieh et al., 2012).

Así mismo se simuló empleando el modelo LES, con Smagorinsky-Lily. Como algoritmo de acoplamiento para presión-velocidad, se utilizó el esquema SIMPLE. Para la discretización espacial se utilizó, para gradiente, el método basado en nodos Green-Gauss; para presión, PRESTO; y para momento, diferencia central acotada. Para la formulación transitoria, se empleó Segundo Orden Implícito. Se establecieron los residuales para todos los parámetros en $1x10^{-5}$. Se utilizó un espacio temporal de $5x10^{-7}$ y se calcularon 60 iteraciones por cada paso temporal.

Resultados y discusión

Estudio de independencia de malla

Se generaron tres mallas, cuya diferencia en el número de elementos fue de aproximadamente 100 % entre ellas. En todas se empleó el método de refinamiento con base en resultados, en la tabla 1 se muestran las características de las mismas antes del refinamiento. Se consideró la una velocidad máxima (Vmax) de 0.0219912 m/s, y un límite de refinamiento evaluado dividiendo ésta sobre 4, 5 y 6. En la tabla 2 se muestran los detalles del refinamiento.

Tabla 1. Malla 1, 2 y 3 antes del refinamiento.

Malla	No. de elementos	Ortogonalidad min.	Iteraciones	Tiempo de convergencia (minutos)
1	94112	0.68	907	10
2	267288	0.77	2175	46
3	536300	0.81	2847	102

Tabla 2. Refinamiento de mallas 1, 2 y 3 en base a resultados.

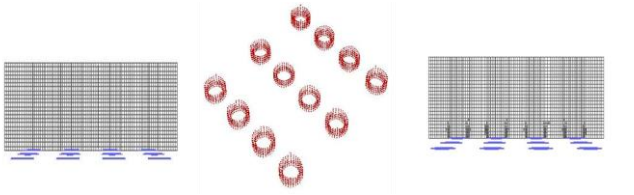
Malla	Límite de refinamiento	Celdas marcadas	Elementos posteriores al refinamiento	Ortogonalidad min.
1	0.0054978	1438	104178	0.545
	0.00439824	5252	141719	0.47
	0.0036652	2960	164637	0.47
2	0.0054978	1970	281078	0.58
	0.00439824	7263	332738	0.47
	0.0036652	4710	368095	0.53
3	0.0054978	2323	552561	0.606
	0.00439824	8398	612103	0.569

En la tabla 3 se aprecian las características de las mallas posteriores al refinamiento. El estudio de independencia de malla se realizó empleando estado estacionario y el modelo de turbulencia k-ε realizable.

Tabla 3. Malla 1, 2 y 3 posteriores a refinamiento.

Malla	No. elementos posteriora ref.	Ortogonalidad mínima	Iteración	Tiempo de convergencia (minutos)
1	164637	0.47	620	12
2	368095	0.53	1056	32
3	612103	0.569	1737	120

La Figura 3 muestra un plano a 0.055 cm sobre el eje z, con los detalles de refinamiento con base en resultados.



A B C

Figura 3. A) Celdas anteriores al refinamiento, **B)** Celdas marcadas para refinamiento, **C)** Celdas posteriores a refinamiento.

Se seleccionó la magnitud de velocidad como variable para evaluar la independencia de malla, la cual se evaluó en una posición a 0.02 cm sobre los piezoeléctricos. La variable se evaluó como promedio en el volumen e integral volumétrica, para cada una de las tres mallas. Así mismo, se evaluó el tiempo de convergencia de cada una de las mallas, empleando residuales de 10^{-6} en los parámetros de continuidad y flujo, los resultados se observan en la Tabla 4.

Tabla 4. Magnitud de velocidad con promedio de volumen e integral de volumen.

Malla	Elementos	Tiempo de cómputo (minutos)	Magnitud de velocidad (Promedio de volumen)	Magnitud de velocidad (Integral de volumen)
1	164637	12	0.01278064	$2.381620x10^{-06}$
2	368095	32	0.01342403	$2.514102x10^{-06}$
3	612103	120	0.01379673	$2.589915x10^{-06}$

En la figura 4 se observan los perfiles de velocidad de las mallas 1, 2 y 3, cuyos datos fueron tomados a 0.02 m sobre la base del reactor para los tres casos. En la gráfica se observa que los perfiles de magnitud de velocidad de las mallas 2 y 3 son más parecidos entre sí que el perfil de la malla 1, sin embargo, dado que existe una diferencia en el tiempo de cómputo para convergencia de 73 % entre la malla 2 y 3, se prefirió utilizar la malla 2 (Figura 3B).

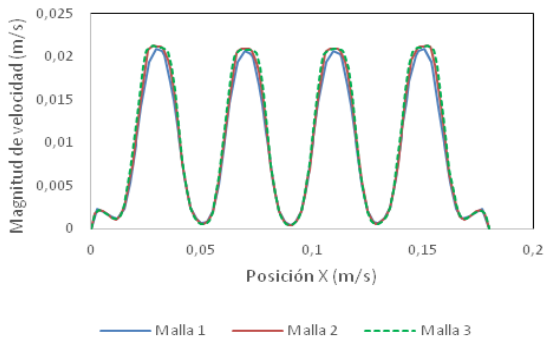


Figura 4. Perfiles de magnitud velocidad de las mallas 1, 2 y 3 a 0.02 m sobre la base del reactor.

Comparación entre los datos experimentales mediante PIV y la simulación

La simulación se efectuó en estado no estacionario empleando un tamaño de paso de 1/8 de la frecuencia, es decir, $3x10^{-7}$s. Así mismo, se empleó Large Eddy Simulation (LES) y la zona estudiada es plano de análisis para reactor h= 5.0 cm (Figura 5). Los resultados presentados se obtuvieron a un tiempo de simulación de 0.11 s. Se observa similitud en los patrones de líneas de corriente.

La figura 6 muestra los resultados de la magnitud de velocidad y en la Figura 7, la velocidad axial, en dos líneas posicionadas a diferentes alturas del piezoeléctrico. Se observan estructuras (remolinos) del fluido similares que se forman en el mismo lugar, sin embargo, el orden de magnitud de la velocidad es mayor en el caso de los resultados del CFD. Esto se puede explicar por el efecto que tiene la potencia, la cual afecta el desplazamiento del piezoeléctrico (A_0). En el caso del CFD se tendrá que calibrar este desplazamiento disminuyéndolo para reducir la velocidad.

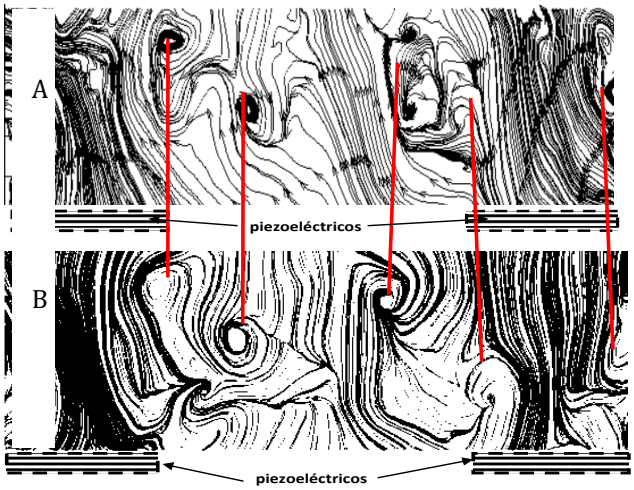


Figura 5. Líneas de corriente obtenidas a 0.11s.

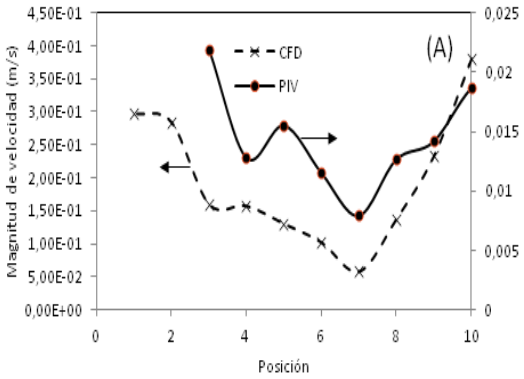


Figura 6. Magnitud de velocidad.

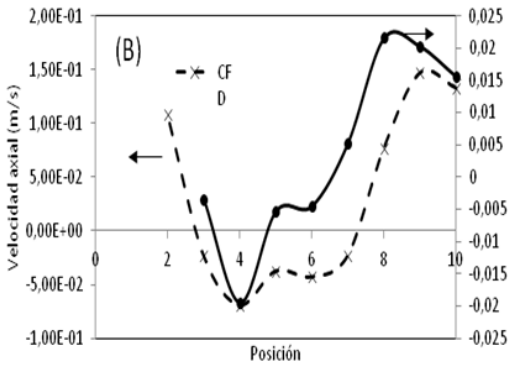


Figura 7. Velocidad axial.

Conclusiones

Con base en los resultados, se muestra que es posible simular el comportamiento del sonoreactor. En la simulación, se obtienen estructuras similares a las experimentales obtenidas mediante PIV, sin embargo, el orden de la magnitud de la velocidad es menor que en el caso de los resultados en CFD, por lo que, es necesario calibrar el modelo con la finalidad de obtener resultados más cercanos a lo experimental.

Referencias

Mahdieh A., Masoud R., Maryam D., Ammar A. (2012). CFD Modeling of Heat Transfer by 1.7 MHz Ultrasound Waves. *J. Num.l Heat Transfer*, Part A: Appl., 62: 822-841.

Monnier H., Wilhelm A. M., Delmas H. (1999). The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor. *Chem. Eng. Sci*. 54 (13–14), 2953–2961.

Monnier F., Rahimi M., Faryadi M., Alsairafi A. A. (2012). Comparison between mixing in novel high frequency sonoreactor and stirred tank reactor. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*. 6(2): 295–306.

Sajjadi B., Aziz A., Raman A., Ibrahim S. (2015). Influence of ultrasound power on acoustic streaming and micro-bubblesformations in a low frequency sono-reactor: Mathematical and 3D computational simulation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24:193–203

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Optimización del proceso de ferroxidación para la eliminación de metales pesados de agua residual

Torres León Diego Abraham[1*], Vaca Mier Mabel[1], Rojas Valencia María Neftalí[2], López Callejas Raymundo[1], Terres Peña Hilario[1], Lizardi Ramos Arturo[1]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. CP. 02200, México.
[2] Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Ciudad de México. CP. 04510, México.

*Autor para correspondencia: torres.leon.diego29@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Optimización, ferroxidación, metales pesados.

Keywords:
Optimization, ferroxidation, heavy metals

RESUMEN

Se buscó optimizar un proceso de remoción de arsénico, cromo y vanadio disueltos en agua residual industrial, mediante ferroxidación con viruta de (Fe (0)). Aplicando un diseño factorial 2^k, se analizaron cuatro parámetros: concentración de contaminantes, tamaño y cantidad de viruta de hierro y tiempo de residencia. Solo el tiempo de residencia afectó significativamente la eficiencia. A partir concentraciones iniciales de 14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L, se obtuvieron remociones de más del 98%, con 8 h y 16 h de tiempo de retención. Cuando se evaluaron tiempos menores a 8 h, en 4 h se observó una remoción mayor al 98% en As y 100% en V, sin embargo, la remoción de Cr sólo fue cercana al 90%, lo que implicó concentraciones finales que rebasan los límites de la NOM-001-SEMARNAT-1996, por lo que se propone combinar la ferroxidación con un proceso de precipitación química.

ABSTRACT

We aimed to optimize a process of removal of arsenic, chromium and vanadium dissolved in industrial wastewater by ferroxidation with Fe (0) chips. Applying a 2^k factorial design, four parameters were analyzed: pollutant concentration, size and amount of iron chips of and residence time. Only the residence time significantly affected efficiency. From initial concentrations of 14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L and 13.53 mg V/L, were removals of more than 98%, with 8 h and 16 h of retention time. When retention times were less than 8 h, in 4 h we observed 98% As and 100% V removals, however, the removal of Cr was only close to 90%, which meant final concentrations that exceed the limits of the NOM-001-SEMARNAT-1996, it was therefore proposed to combine the ferroxidation with a chemical precipitation process.

Introducción

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua se ha incrementado severamente debido a actividades antropogénicas, esto ha iniciado una preocupación ambiental y de salud pública a nivel mundial, debido principalmente a la persistencia, toxicidad y tendencia a la bioacumulación de compuestos de estos contaminantes (Bradl, 2002). En la última década se ha estudiado el uso de hierro de valencia cero para la remoción de contaminantes, esta tecnología es rentable debido a que el material es abundante, económico, fácil de producir y su proceso de regeneración requiere poco mantenimiento (Fu et al., 2014). El proceso fisicoquímico de adsorción y co-precipitación se fundamenta en la oxidación del hierro a especies de valencia (III), las cuales captan a los metales oxidados y finalmente precipitan (Abass et al., 2016). Por otro lado, el hierro cero requiere de la presencia de oxígeno disuelto, ya que transfiere dos electrones a la molécula de O_2 para producir H_2O_2 (Ec. 1). El H_2O_2 puede reducirse a agua mediante otra transferencia de dos electrones desde el hierro (Ec. 2). Además, la combinación de H_2O_2 y Fe^{2+} (conocida como reacción de Fenton) puede producir radicales hidroxilo (·OH) que poseen una fuerte capacidad de oxidación (Ec. 3). Se pueden formar lentamente fases coloidales debido a la insolubilidad de Fe^{3+} para valores de pH entre 5 y 9, típicos de aguas naturales (Ec. 4) (Trizcz et al., 2009).

$$Fe^0 + O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2 \quad (1)$$

$$Fe^0 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^- \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (4)$$

Se han realizado investigaciones enfocadas a la remoción de metales pesados y metaloides como cromo hexavalente, plomo o arsénico; por ejemplo, Olea-Mejía et al. (2017) estudiaron la remoción de cromo (VI) de agua mediante hierro cero nano estructurado, de una concentración inicial de 50 mg/L de Cr (VI), reportando una remoción de 100%; Wang et al. (2017) prepararon hierro cero valente (ZVI por sus siglas en inglés) nano escala, recubierto con Mg para la remoción de Cr^{6+}, variaron el pH en la disolución entre 3 a 11 y encontraron co precitados de Cr (III)-Fe (III) adsorbidos en la superficie del ZVI nano escala recubierto con Mg. Existen algunas investigaciones donde se han optimizado los procesos de remoción de contaminantes o recuperación de algunos materiales, como el trabajo realizado por Rangel et al. (2015), quienes optimizaron un proceso de lavado con diferentes disoluciones para recuperar cromo hexavalente de un residuo industrial y observaron que el factor determinante fue la relación solvente/residuo, logrando recuperar 5394.73 mg/kg de Cr.

En este trabajo se presenta una optimización del proceso de ferroxidación en la remoción de arsénico, cromo y vanadio, disueltos en agua residual proveniente de una industria metal mecánica.

Se optimizó el proceso variando diferentes parámetros, tiempo de residencia, concentración de contaminantes, tamaño de viruta y cantidad de hierro utilizado.

Metodología

Se utilizaron dos muestras de agua residual de una industria metal mecánica contaminada con arsénico, cromo y vanadio, la caracterización fue llevada a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Varian SpectrAA 200, según se describe más adelante, los resultados se muestran en la tabla 1. Se evaluó la técnica con cuatro parámetros como variables, concentración de contaminantes, tamaño de viruta, cantidad de hierro utilizado y el tiempo de residencia.

La viruta utilizada fue de origen comercial y se tamizó obteniendo dos tamaños de partícula diferente, menor a 1 mm y mayor a 1.6 mm.

Los tratamientos se basaron en un diseño factorial 2^k, para conocer los efectos que tienen los parámetros mencionados sobre el proceso de ferroxidación, se evaluaron cuatro parámetros (k=4) por lo que se tuvieron un total de 16 experimentos o tratamientos.

Tabla 1. Caracterización de las muestras de agua industrial.

	Concentración (mg/L)	
Contaminante	**C1**	**C2**
As	14.16	7.08
Cr	12.82	7.44
V	13.53	5.67

Se colocaron las virutas de hierro comercial y 100 mL del agua a tratar en un reactor sellado herméticamente, se inyectó un flujo constante de aire, que serviría para la oxidación del hierro. El hierro se oxidó hasta formar la especie $Fe(OH)_3$ predominantemente, este compuesto es insoluble en agua, se flocula y posteriormente precipita junto con los metales, que retiene por adsorción (Trizcz et al., 2009). Pasado el tiempo de retención el agua del reactor se filtró para separarla de los lodos generados.

Para comprobar la remoción de metales pesados se realizó una caracterización del agua tratada por medio de espectrometría de absorción atómica de acuerdo a la norma NMX-AA-051-SCFI-2016.

Resultados y discusión

Las pruebas de ferroxidación se realizaron con tiempos de residencia de ocho y dieciséis horas variando el tamaño (menor a 1 mm y mayor a 1.6 mm) y la cantidad de viruta de hierro (10 g y 20 g) y la concentración de la muestra, en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos para los primeros 8 tratamientos donde se usó un tiempo de retención de 8 h, también se detalla cada tratamiento. Se observa que la cantidad de viruta utilizada no afecta a la eficiencia del proceso, por lo que se puede inferir que el hierro no es el reactivo limitante en cualquiera de los tratamientos. Los experimentos 5, 6, 7 y 8 resultaron los más eficientes, en éstos se utilizó al inicio la concentración C2 (7.0 mg As/L, 7.43 mg Cr/L y 5.67 mg V/L), la remoción de As y V fue del 100% mientras que se alcanzó una remoción del 98% en estos experimentos. En los tratamientos 1, 2, 3 y 4 la concentración inicial fue C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), con el tratamiento 1 se logró una remoción mayor al 98% para los tres contaminantes, siendo éste el más efectivo cuando se tiene la concentración C1 y 8 h.

La variación de la viruta parece no afectar el rendimiento del proceso al igual que las cantidades de hierro evaluadas en este trabajo.

Tabla 2. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación con 8 horas de tiempo de retención, C se refiere a la concentración utilizada.

	% Remoción			Detalle del tratamiento			
No.	As	Cr	V	Tiempo (h)	Cantidad de viruta (g)	Tamaño de viruta (mm)	C
1	98.2	98.6	98,0	8	10	<1	C1
2	94.5	97.3	93,9	8	10	>1.6	C1
3	97.8	97.7	97,2	8	20	<1	C1
4	89.4	95.7	82,2	8	20	>1.6	C1
5	100	98.4	100	8	10	<1	C2
6	100	98.4	100	8	10	>1.6	C2
7	100	98.6	100	8	20	<1	C2
8	100	98.4	100	8	20	>1.6	C2

Los resultados de los tratamientos con dieciséis horas de retención son mostrados en la tabla 3, al igual que con los tratamientos previos se observa que la cantidad de hierro no es un reactivo limitante pues la variación utilizada no afecta al rendimiento del proceso, de igual forma la variación del tamaño de viruta no causa efecto en el proceso.

Cuando se usó la concentración C2 (tratamientos 13, 14, 15 y 16) se alcanzó una remoción del 100% en As y V, siendo éstos los más eficientes. Mientras que al utilizarse la concentración C1 (tratamientos 9, 10, 11 y 12), la remoción fue de 100% en vanadio en los 4 casos, se alcanzó la mayor remoción en Cr con el tratamiento 12, 20 g de viruta y tamaño mayor a 1.6 mm, aunque se tiene una mínima diferencia con los demás tratamientos.

Tabla 3. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación a 16 horas de tiempo de retención, C se refiere a la concentración utilizada.

	% Remoción			Detalle del tratamiento			
No.	As	Cr	V	Tiempo (h)	Cantidad de viruta (g)	Tamaño de viruta (mm)	C
9	97.7	99.8	100	16	10	<1	C1
10	100	99.9	100	16	10	>1.6	C1
11	98.8	98.8	100	16	20	<1	C1
12	99.1	100	100	16	20	>1.6	C1
13	100	99.9	100	16	10	<1	C2
14	100	98.6	100	16	10	>1.6	C2
15	100	99.6	100	16	20	<1	C2
16	100	99.1	100	16	20	>1.6	C2

Con los resultados obtenidos experimentalmente y con ayuda del software Minitab v18.1 se llevó acabo el análisis estadístico del diseño factorial, obteniendo el diagrama de Pareto de los efectos de las variables, este diagrama determina la importancia de los efectos, en la figura 1 se observa que la variable t (tiempo de retención) es la única que cruza la línea de referencia por lo que es estadísticamente significativa en el nivel de α=0.05, mientras que las demás variables no son significativas para este sistema.

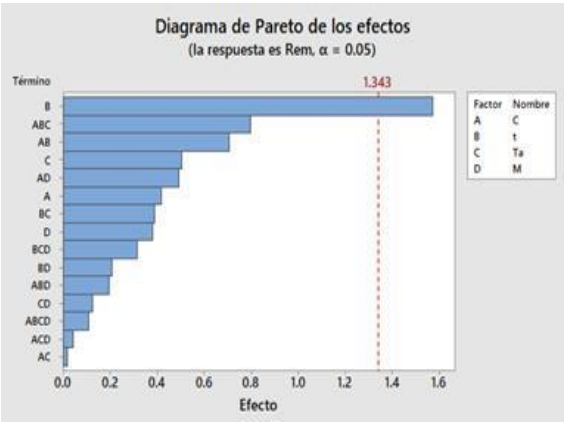


Figura 1. Diagrama de Pareto, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.

Debido a los largos tiempos de retención y la alta generación lodos considerados como residuos peligrosos por su concentración de arsénico, se propuso optimizar el proceso de ferroxidación, por lo que se evaluó disminuyendo el tiempo de residencia. Con base en los resultados del diagrama de Pareto se utilizó sólo un tamaño de viruta (mayor a 1.6 mm) y una sola concentración (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L) pues son variables sin efecto en el proceso de ferroxidación. Se redujo la cantidad de viruta a un gramo pues el hierro se encontró en exceso en los tratamientos anteriores, esto además de generar menos lodos también genera una disminución en los costos al requerir comprar una cantidad menor de hierro, lo que podría hacer más rentable el proceso. La reducción del tiempo de retención también disminuye costos, pues se reduciría el gasto para suministrar oxígeno al reactor.

Los resultados obtenidos en la optimización del proceso de ferroxidación se muestran en la figura 2. Se observa que la concentración de vanadio disminuye en un porcentaje cercano al 95% en una hora de tiempo de residencia, a las cuatro horas el porcentaje de remoción para este metal pesado es de 100%. Con una hora del proceso de ferroxidación se alcanza una remoción cercana a 80% de arsénico, esta remoción aumenta a un 98% pasadas cuatro horas y se mantiene esta concentración hasta las ocho horas.

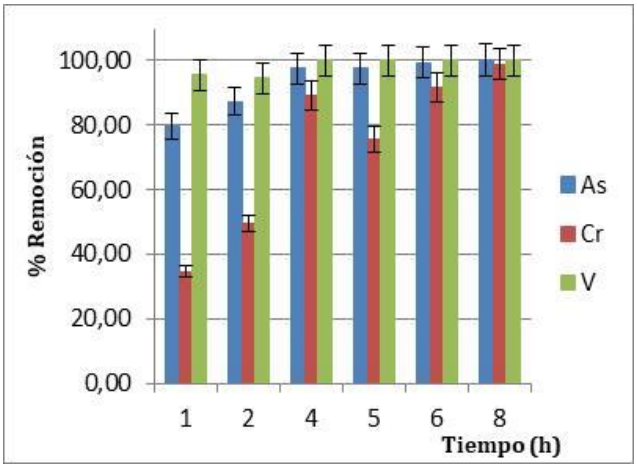


Figura 2. Remoción de arsénico. Cromo y vanadio a diferentes tiempos de residencia.

Se removió cerca del 35% de cromo con una hora de retención, la concentración disminuye hasta alcanzar una remoción de 90% en seis horas y cerca del 98% pasadas ocho horas, siendo este el porcentaje de remoción más alto para este contaminante. De acuerdo con estos resultados el proceso de ferroxidación se podría utilizar con cuatro horas de tiempo de residencia para alcanzar remociones cercanas al 98% de arsénico (0.3 mg/L) y remociones del 100% de vanadio. Sin embargo, la remoción de cromo con este tiempo es del 90%, alcanzando una concentración de 1.2 mg/L.

Con este tiempo de retención, ambas concentraciones, la de As y la de Cr, se encuentran por encima de los límites establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (0.1 mg As/L y 0.5 mg Cr/L), por lo que se propone combinar este proceso con una precipitación química, aumentando el pH hasta la neutralidad para precipitar los remanentes de los dos contaminantes. Al respecto, se han reportado estudios para la remoción de metales y metaloides mediante precipitación química, por ejemplo, Meneses et al. (2018) removieron cromo total adicionando cal (CaO), de una concentración inicial de 24.7 mg/L removieron el 99.6% quedando una concentración de 0.1 mg/L; Torres et al. (2019) trataron un agua industrial contaminada con arsénico, con una concentración inicial de 15.27 mg/L y pH inicial de 2.15, agregaron NaOH 0.2 M para aumentar el pH y promover una precipitación química, obtuvieron una concentración de 0.002 mg As/L, es decir una remoción del 99.99% en un pH=7.

El remover la mayor cantidad de arsénico durante la ferroxidación permitiría que los lodos generados en la precipitación se puedan considerar como un subproducto del proceso y no como residuos peligrosos, pues éstos tendrían en su mayoría Cr y una baja cantidad de As, lo que representa una oportunidad para recuperar el cromo (Meneses et al., 2018). Los compuestos de Cr tienen importancia industrial principalmente el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y el óxido de cromo (CrO_3), se utilizan para la generación de pinturas, pigmentos y recubrimientos plásticos, el dicromato de sodio ($Na_2Cr_2O_7$) y los sulfatos de Cr son utilizados en la industria de curtidos de pieles, catalizadores y conservadores de maderas (Miller, 1992; Albert, 1997).

Conclusiones

En las pruebas de ferroxidación con 8 h de tiempo de retención se obtuvo mayor remoción con la concentración C2 (7.0 mg As/L, 7.43 mg Cr/L y 5.67 mg V/L), con el tratamiento 7 (cantidad de viruta de 20 g y un tamaño de viruta de 0.1mm).

Para As y V la concentración fue menor al límite de detección del espectrómetro y se alcanzó una remoción del 98.5% para el Cr. Tratando la concentración C1(14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), se obtuvo mayor eficiencia de remoción con el primer tratamiento (tamaño de viruta de 0.1 mm y 10 g); se lograron eficiencias de remoción mayores a 98% en los tres contaminantes.

Al tener un tiempo de retención de 16 h y C2 como concentración, se obtuvo una remoción del 99% en Cr, las concentraciones de As y V se encontraron por debajo del límite de detección del equipo. Tratando C1 y 16 h el

mejor tratamiento fue el 10 (10 g de viruta mayor a 1.6 mm) obteniendo una remoción de 100% de As y V y 99% de Cr.

Se optimizó el proceso buscando reducir tiempos y costos, para esto se evaluó la ferroxidación en diferentes tiempos de residencia y se redujo la cantidad de viruta de hierro. Se alcanzó una remoción del 97% de arsénico y 100% de vanadio con cuatro horas de tiempo de retención y utilizando un gramo de viruta de hierro, a pesar de esto la remoción de cromo en este tiempo es cercana al 90% llegando a una concentración de 1.2 mg/L, lo cual resultó por encima del límite (0.5 mg Cr/L) establecido en la NOM-001-SEMARNAT-1996, por lo que se propone utilizar este tiempo de retención y combinar el proceso de ferroxidación con una precipitación química, aumentando el pH hasta 7 para remover el remanente de los contaminantes. El utilizar el proceso combinado ayudará a reducir el gasto de energía utilizado para la oxigenación en la ferroxidación, por otro lado, el remover una gran cantidad de arsénico en la ferroxidación permitirá obtener lodos de la precipitación química con una concentración baja en As y alta en Cr, por lo que estos lodos podrían considerarse subproductos y se pueden tratar para recuperar el cromo.

Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo con la Beca CONACYT Nacional otorgada al primer autor, lo que permitió la realización de este proyecto.

Referencias

Albert L. (1997). Introducción a la toxicología ambiental. 1ª Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, p. 46-227.

Abass, O. K., Zhuo, M., Zhang, K. (2017). Concomitant degradation of complex organics and metals recovery from fracking wastewater: Roles of nano zero valent iron initiated oxidation and adsorption. *Chem. Eng. J.,* 328: 159-171.

Bradl (2002). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. 1ª Ed. Volume 6. Academic Press.

Fu F., Dionysiou D., Liu H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mat.,* 267: 194-205.

Meneses Y., Patiño P., Betancur J. (2018). Removal of chromium in industrial wastewater using biomass of spirulina sp, primary sedimentation and chemical precipitation. *Rev. Inv. Agra. Amb.* 10: 141-152.

Miller N. (1992). Chromium. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Stoeppler Ed, p 540.

Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.

Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales.

Olea-Mejía O., Cabral-Prieto A., Salcedo-Castillo U., López-Téllez G., Olea-Cardozo O., López-Castañares R. (2017). Orange peel + nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water. *Appl. Surf. Sci.,* 423: 170-175.

Rangel A., Isarain E., Maldonado M. (2015). Caracterización y recuperación de sales de cromo hexavalente de un pasivo ambiental. *Rev. Int. Contam. Ambie*., 4: 427-437.

Torres-León D. A, Vaca-Mier M., Rojas-Valencia M. N., Islas-Olvera J, Ortiz-Reyes, T. (2019) Remoción de arsénico, cromo y vanadio de agua residual mediante un proceso de ferroxidación. Memorias del XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ, México.

Trizcz J., Porta A., García F. (2009). Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems. *Chem. Eng. J*., 150: 431-439.

Wang R., Jing G., Zhou X., Lv B. (2017). Removal of chromium (VI) from wastewater by Mg-aminoclay coated nanoscale zero-valent iron. *J. Wat. Proc. Eng.*, 18: 134-143.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Cinética de fitoextracción de arsénico y cadmio mediante *Myriophyllum aquaticum* y *Wolffia columbiana*

Islas Olvera Jessica[1]*, Vaca Mier Mabel[1], Rojas Valencia María Neftalí[2], Lizardi Ramos Arturo[1], López Callejas Raymundo[1], Terres Peña Hilario[1].

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería. Circuito Escolar s/n, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: jio_9397@hotmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Fitoextracción, cinética, bioconcentración.

Keywords:
Phytoextraction, kinetic, bioaccumulation

RESUMEN

Se estudió la cinética de fitoextracción de arsénico y cadmio, en plantas acuáticas *Myriophyllum aquaticum (Vell.) Verdc.* y *Wolffia columbiana Karsten* expuestas a cuatro muestras de agua, con concentraciones de 0.49, 0.82, 1.43 y 2.42 mg/L de arsénico y 0.16, 0.26, 0.99 y 2.05 mg/L de cadmio. Se obtuvieron los parámetros del modelo de Michaelis-Menten, destacando la velocidad máxima de remoción para *M. aquaticum* (0.049 mg As kg^{-1} h^{-1}; 0.616 mg Cd kg^{-1} h^{-1}) y *W. columbiana* (0.273 mg As kg^{-1} h^{-1}; 1428 mg Cd kg^{-1} h^{-1}), necesarios para predecir el tiempo y la velocidad para restaurar cuerpos de agua. De acuerdo con el factor de bioconcentración ambas especies son hiperacumuladoras de cadmio y acumuladoras de arsénico. *W. columbiana* concentró arsénico cuatro veces más que *M. aquaticum. W. columbiana* logró concentrar tres veces más cadmio que arsénico, mientras que *M. aquaticum* extrajo más de 35 veces cadmio que arsénico.

ABSTRACT

The kinetics of phytoextraction of arsenic and cadmium were studied in *Myriophyllum aquaticum (Vell.) Verdc.* and *Wolffia columbiana Karsten* aquatic plants, exposed to four water samples with concentrations of 0.49, 0.82, 1.43, 2.42 mg/L of arsenic and 0.16, 0.26, 0.99, 2.05 mg/L of cadmium. The parameters of the Michaelis-Menten model were obtained, standing out the maximum removal rate for *M. aquaticum* (0.049 mg As kg^{-1} h^{-1}; 0.616 mg Cd kg^{-1} h^{-1}) and *W. columbiana* (0.273 mg As kg^{-1} h^{-1}; 1428 mg Cd kg^{-1} h^{-1}), necessary to predict to rate the time and speed to restore bodies of water. According to the bioconcentration factor both species are hyperaccumulative for cadmium and they are arsenic accumulators. *W. columbiana* concentrated arsenic four times more than *M. aquaticum*. *W. columbiana* managed to concentrate three times more cadmium than arsenic, while *M. aquaticum* extracted 35 more times cadmium than arsenic.

Introducción

La contaminación por metales pesados en la naturaleza ha provocado serios problemas ambientales debido a su alta toxicidad, persistencia y naturaleza bioacumulativa (Zheng et al., 2018).

El arsénico afecta los sistemas: dérmicos, gastrointestinales, hepáticos, neurológicos y respiratorios. El cadmio puede afectar los sistemas: cardiovasculares, del desarrollo, gastrointestinales, neurológicos, renales, reproductivos y respiratorios (ASTDR, 2007; ASTDR, 2008).

Existen diferentes técnicas físicas, químicas y biológicas para restaurar sitios contaminados con metales, destacando la fitorremediación como un proceso económico sustentable en el que las plantas se utilizan para eliminar contaminantes del agua (Ali et al., 2013). Dentro de los mecanismos que se llevan a cabo en la fitorremediación el más utilizado es la fitoextracción que consiste en la captación de contaminantes inorgánicos, principalmente metales por raíces de plantas y su translocación a los órganos superiores de las plantas.

Las plantas utilizadas para la fitorremediación deben ser preferentemente nativas y tener una rápida tasa de crecimiento, un extenso sistema radical, alto rendimiento de biomasa, adaptación a diferentes hábitats, alta tolerancia y capacidad de acumulación (Valipour y Ahn, 2016).

Para mantener un metabolismo, crecimiento y desarrollo saludable, las plantas, necesitan elementos como nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio (Marschner, 2011).

Los metales no esenciales como el cadmio, el plomo y el mercurio y el metaloide arsénico son tóxicos a las plantas en concentraciones bajas porque alteran las funciones enzimáticas, reemplazan metales esenciales en pigmentos o generan especies reactivas de oxígeno (Guterres et al., 2019).

Cuando las plantas se cultivan en medios contaminados con metales pesados, son capaces de tolerarlos y acumularlos mediante ajustes y modificaciones de sus mecanismos fisiológicos, dependiendo del tipo de contaminante, concentración y condiciones de las especies (Islam et al., 2015).

Los valores del factor de bioconcentración (FBC) muestran si las especies vegetales son tolerantes (FBC de 0.1–1), acumuladoras (FBC> 1), o hiperacumuladoras, si además las concentraciones de metales en la planta superan el 0.1% en biomasa seca (Baker y Brooks, 1989).

La captación y transporte de metales en las plantas frecuentemente se lleva a cabo mediante sistemas de transporte de alta afinidad y generalmente siguen la cinética de Michaelis-Menten (Guterres et al., 2019). La velocidad máxima de remoción, V_{max} y la constante cinética de saturación k_m podrían estimarse ajustando los datos experimentales a este modelo (Brix et al., 2002).

Algunos autores (Rezania et al., 2016; Romero-Hernández et al., 2017; Sricoth et al., 2018) han reportado el potencial de fitoextracción de diferentes plantas acuáticas pero muy pocos han evaluado la cinética del proceso. En esta investigación se estudió la capacidad fitoextractora de las plantas acuáticas *Myriophyllum aquaticum (Vell.) Verdc. (Haloragaceae)* y *Wolffia columbiana Karsten. (Lamnaceae)*, determinando el factor de bioconcentración, así como la cinética de absorción de arsénico y cadmio, para establecer su potencial como plantas fitoextractoras para remediar cuerpos de agua contaminados con estos metales.

Metodología

En las Figuras 1 y 2 se observan plantas de las especies fitoextractoras utilizadas en esta investigación, *M. aquaticum* (nombre común: sirenita), y *W. columbiana* (nombre común: lenteja), respectivamente.

Figura 1. Imagen de *Myriophyllum aquaticum (Vell.) Verdc.*

Figura 2. Imagen de *Wolffia columbiana Karsten.*

Los ejemplares de *M. aquaticum* fueron recolectados del embarcadero de Nativitas (latitud 19.248984, longitud -99.093296), en la alcaldía de Xochimilco, Ciudad de México. Los ejemplares de *W. columbiana* fueron recolectados del amanal (latitud 19.698935, longitud -98.754746), en el municipio de Otumba, Estado de México. En total se recolectaron 18 ejemplares por cada especie, para cada muestra de agua se emplearon 3 individuos, ya que las experimentaciones se realizaron por triplicado y se tenía un blanco por muestra de agua, así como dos ejemplares que no fueron sometidos a la experimentación, pero se recolectaron por si se requerirían para algún análisis cuantitativo. Se trasladaron al laboratorio donde se lavaron minuciosamente con agua para remover suelo adherido y se colocaron en contenedores de plástico, añadiendo agua blanca, se verificó la concentración de 12 mg N/L y 1.04 mg P/L a pH de 6.5; se aclimataron durante 3 semanas en el invernadero. Las condiciones promedio del invernadero fueron: 37 ° C y una humedad relativa de 30.5 %.

Se obtuvieron cuatro muestras de agua residual provenientes de la industria metal-mecánica. Los ejemplares de cada especie se traspasaron a nuevos recipientes de plástico de 4 L, que contenían muestras de agua residual con 4 diferentes concentraciones combinadas de arsénico y cadmio: MA(0.49 y 0.16 mg/L), MB(0.82 y 0.26 mg/L), MC(1.43 y 0.99 mg/L) y MD(2.42 y 2.05 mg/L). Todas las muestras tenían un pH de 6.5. Cada tratamiento se llevó a cabo durante 60 días en donde el monitoreo de la remoción de As y Cd en las muestras de agua se realizó por intervalos de 0, 15, 30, 45 y 60 días. Se recuperó el agua perdida por evapotranspiración. La cuantificación de metales en el agua se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, empleando los métodos EPA 3015A (U. S. EPA, 2007) y la norma NMX-AA-051 (SCFI, 2016), en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian de modelo Spectra A-200. Las digestiones ácidas se realizaron en un horno de microondas marca MARS-X. Al final de la experimentación se determinó la concentración de metales en los ejemplares de las especies vegetales, las cuales previamente se separaron en raíz y órganos superiores (tallo y hojas), las cuales se secaron a temperatura ambiente, se trituraron y colocaron 0.5 g de cada muestra con 10 mL de ácido nítrico, para la digestión ácida, de acuerdo con el método EPA 3051A (U.S. EPA, 2007).

La ecuación de Michaelis-Menten (Ec. 1) describe la velocidad de remoción del sustrato, V (mg h^{-1}) con una concentración del contaminante, C (mg L^{-1}), la biomasa de la planta en base seca, M (kg), la velocidad máxima de remoción, V_{max} (mg kg^{-1} h^{-1}) y la constante de Michaelis-Menten, k_m (mg L^{-1}), que es la concentración de saturación (Dowd y Riggs, 1965), sin embargo, en la práctica es complicado evaluar V_{max} con precisión a partir de la gráfica ya que la curva se aproxima asintóticamente.

$$V=\frac{V_{max}C}{k_m+C}M \quad (1)$$

La linealización de la ecuación (1) que corresponde al modelo Lineweaver-Burk para trazar datos cinéticos, se muestra en la ecuación (Zhang y Dong, 2007) (2).

$$\frac{M}{V}=\frac{k_m}{V_{max}}\left(\frac{1}{C}\right)+\frac{1}{V_{max}} \quad (2)$$

Las rectas representativas de la cinética de arsénico y cadmio fueron determinadas mediante la correlación de la biomasa de la planta/velocidad de absorción y el inverso de la concentración del agua a la que fueron expuestas.

La capacidad de fitoextracción se evaluó mediante el factor de bioconcentración (FBC) que determina la eficiencia de la planta para acumular el metal proveniente del agua en sus tejidos y se calcula mediante la ecuación (3)

$$FBC=\frac{\text{Concentración del metal en los organos vegetales}}{\text{Concentración del metal en el agua}} \quad (3)$$

Resultados y discusión

Modelo de Michaelis-Menten

La cinética de absorción de arsénico y cadmio en el agua contenida en *W. columbiana* se observa en las figuras 3 y 4, respectivamente.

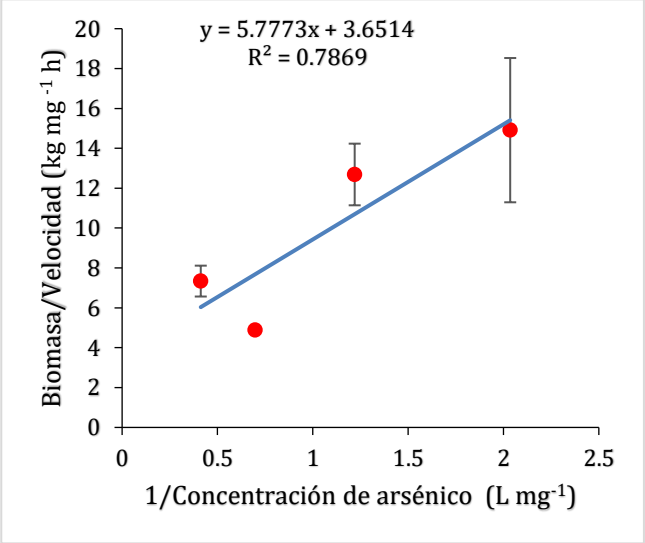


Figura 3. Cinética de arsénico en *W. columbiana.*

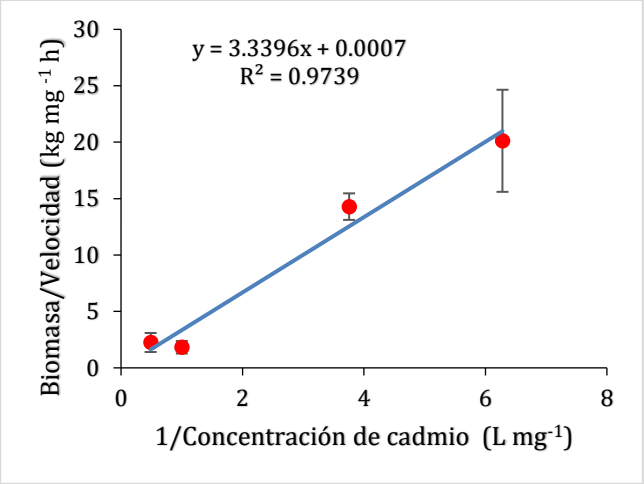


Figura 4. Cinética de cadmio en *W. columbiana.*

Al comparar la ecuación de la recta, se observó un mayor ajuste lineal en cadmio con un factor R^2 de 0.9739, mientras que en arsénico fue de 0.7869. Así mismo, el valor de la intersección con el eje y, fue aproximadamente 1000 veces menor en cadmio, lo que se relaciona con una mayor V_{max}, ya que ésta es el inverso de la intersección. Para el arsénico se observó una pendiente casi del doble que aquella del cadmio.

En las figuras 5 y 6 se presenta la cinética de absorción *M. aquaticum* mediante el modelo de Michaelis-Menten, de arsénico y cadmio, respectivamente.

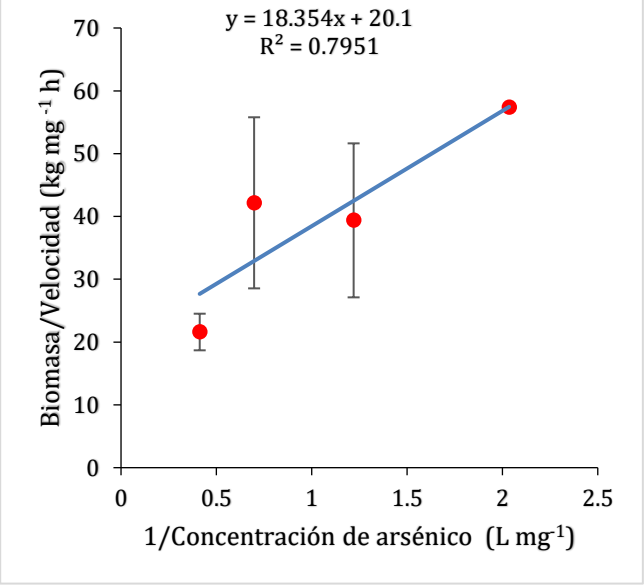


Figura 5. Cinética de arsénico en *M. aquaticum.*

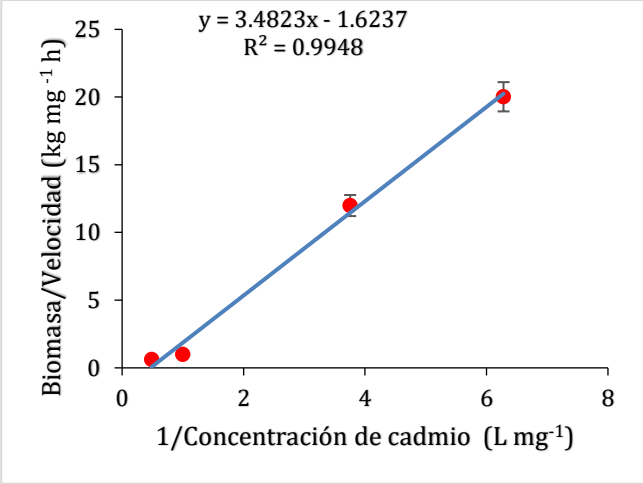


Figura 6. Cinética de cadmio en *M. aquaticum.*

De igual manera se obtuvo un mejor ajuste de los datos en la experimentación con cadmio que con arsénico, mostrando un valor de R^2 de 0.9948 y 0.7951, respectivamente. Se presentó el mejor ajuste lineal de los datos en la experimentación con *M. aquaticum*, que con *W. colmbiana*. El modelo de arsénico mostró una pendiente aproximadamente 5 veces mayor que la pendiente con cadmio. La intersección en el eje y fue negativa para el modelo de cadmio, sin embargo, se toma el valor absoluto, de igual modo en el cadmio se tiene un valor menor en la intersección con el eje y, indicando que este contaminante tendrá una V_{max} mayor que el arsénico.

Los parámetros obtenidos del ajuste de datos experimentales de arsénico y cadmio se muestran en las tablas 1 y 2 respectivamente. Así como los parámetros k_m y V_{max} del modelo de Michaelis-Menten, los cuales describen la constante cinética media de saturación (mg L^{-1}) y la velocidad máxima de remoción (mg kg^{-1} h^{-1}).

Tabla 2. Parámetros de ajuste de la cinética de arsénico en las especies vegetales.

Arsénico	Lineal y=Bx+A	
	M. aquaticum	*W. columbiana*
R^2	0.795	0.7869
A (kg mg $^{-1}$ h)	20.10	3.651
B (h L^{-1})	18.35	5.777
V_{max} (mg kg^{-1} h^{-1})	0.049	0.273
k_m (mg L^{-1})	0.912	1.582

Tabla 3. Parámetros de ajuste de la cinética de cadmio en las especies vegetales.

Cadmio	Lineal y=Bx+A	
	M. aquaticum	*W.columbiana*
R^2	0.994	0.973
A (kg mg $^{-1}$ h)	1.623	0.0007
B (h L^{-1})	3.482	3.339
V_{max} (mg kg^{-1} h^{-1})	0.616	1428.5
k_m (mg L^{-1})	2.145	4770

La velocidad máxima de remoción de arsénico se logró mediante *W. columbiana* (0.273 mg kg^{-1} h^{-1}), siendo 5 veces mayor su velocidad que la especie *M. aquaticum* (0.049 mg kg^{-1} h^{-1}) de igual modo al emplear *W. columbiana* se logró una constante cinética superior.

W. columbiana tiene una velocidad máxima de remoción de cadmio (1428.5 mg kg^{-1} h^{-1}) que al compararla es mucho más grande que la de *M. aquaticum* (0.616 mg kg^{-1} h^{-1}), cuando estos valores se comparan con los de arsénico, se observa que el cadmio es más fácil de remover. Al tener un valor mayor de 1400 en la V_{max} con *W. columbiana* se obtuvo una constante cinética de 4770 mg/L, ya que ésta es el producto de la V_{max} y la pendiente, lo que indica un valor muy por encima al de *M. aquaticum,* el cuál fue de 2.15 mg/L.

La concentración de arsénico y cadmio en ambas especies al final de la experimentación se observa en las tablas 3 y 4 respectivamente, así mismo se presenta el factor de bioconcentración (FBC) para los dos contaminantes.

Tabla 4. Concentración y Factor de bioconcentración de arsénico en las especies vegetales.

	M. aquaticum		*W. columbiana*	
Arsénico (mg/L)	Concentración (mg/kg)	FBC	Concentración (mg/kg)	FBC
0.49	25.1±0.0	0.51±0.0	102.6±24.9	2.1±0.5
0.82	40.5±12.6	0.49±0.2	115.2±14.0	1.4±0.2
1.43	38.1±12.3	0.28±0.0	294.9±1.8	2.1±0.0
2.42	67.9±9.2	0.27±0.1	198.4±20.9	0.8±0.1

La concentración de arsénico es 4 veces mayor en *W. columbiana* (*p.e.* 102.6 mg/kg) que en *M. aquaticum* (25.1 mg/kg), de igual modo se obtuvieron valores superiores del factor de bioconcentración en la especie *W. columbiana*. (1.4) y en *M. aquaticum (0.49)*

Tabla 5. Concentración y Factor de bioconcentración de cadmio en las especies vegetales.

	M. aquaticum		*W.columbiana*	
Cadmio (mg/L)	Concentración (mg/kg)	FBC	Concentración (mg/kg)	FBC
0.16	72.1±3.9	4.5±0.2	75.4±16.9	4.7±1.1
0.26	120.6±7.8	4.5±0.3	101.5±8.4	3.8±0.3
0.99	1429±57.8	14.3±0.6	868±26.4	8.7±2.6
2.05	2331±30.3	11.4±0.1	745±27.8	3.6±1.4

En concentraciones menores de 0.26 mg/L de cadmio se observa que no hay diferencia significativa en la capacidad de acumular el cadmio por las especies al final de la experimentación, así como su factor de bioconcentración entre ambas especies. Sin embargo, al ser expuestas altas concentraciones de cadmio se obtuvo una mayor concentración de cadmio por la especie *M. aquaticum* (2331.5 mg/kg y FBC:11.4), así como un factor de bioconcentración casi del doble que *W. columbiana* (745.1 mg/kg y FBC:3.6). La especie *W. columbiana* logró concentrar 3 veces más cadmio que arsénico (198.4 mg As/kg y 745.1 mg As/kg), mientras que *M. aquaticum* (38.1 mg As/kg y 1429.6 mg As/kg) concentró más de 35 veces cadmio que arsénico, lo que refleja una mayor afinidad por cadmio.

Un ejemplo de aplicación del modelo de Michaelis-Menten es el siguiente: si se remediara un cuerpo de agua de 1000 m^3, que tiene una concentración de 10 mg/L de Cd, mediante la especie *W. columbiana*. Y se utilizara la biomasa promedio empleada en la experimentación que fue de 3.95 g, el cálculo de la velocidad de remoción como se muestra a continuación.

$$V=\frac{V_{max}CM}{k_m+C}$$

$$V=\frac{\left(\frac{1428.5mg}{kg\ h}\right)\left(10\frac{mg}{L}\right)(0.00395\ kg)}{\left(4470\frac{mg}{L}\right)+10\frac{mg}{L}}$$

$$V = 0.012\ mg\frac{Cd}{h}ejemplar$$

Por lo tanto, el tiempo en remediar el sitio, es

$$t=\frac{C*Vol}{V*\ No.ejemplares}=\frac{\frac{10mg}{L}*1000000\ L}{0.012\frac{mg}{h}*(125000)}$$

$$t=277\ días$$

De acuerdo con la experimentación, un ejemplar ocupa un volumen de 0.008 m^3, por lo que se decide emplear 125,000 ejemplares. Este proceso toma un largo tiempo, pero es un proceso económicamente viable que podría aplicarse en determinados cuerpos de agua donde no se tiene acceso a los métodos tradicionales de tratamiento, más costosos.

Conclusiones

La especie *W. columbiana*, tiene la mayor V_{max} de remoción de As, siendo 5 veces mayor y una constante cinética de absorción casi de doble, en comparación con *M. aquaticum*. En el caso del Cd también la especie *W. columbiana* presentó mayores valores en la V_{max} y en k_m, sin embargo, es importante mencionar que el valor de la V_{max} es superior a los 1428 (mg kg^{-1} h^{-1}), lo que indica una alta capacidad para remover el cadmio.

Al comparar los valores obtenidos de V_{max} y k_m, en arsénico y cadmio, se demostró una velocidad mayor para remover cadmio en cuerpos de agua.

Se lograron obtener los parámetros del modelo de Michaelis-Menten, necesarios para la predicción del tiempo y la velocidad de remoción de estos contaminantes en cuerpos de agua con diferentes concentraciones, así como la biomasa necesaria para la restauración.

En la especie *W. columbiana* se logró concentrar aproximadamente 4 veces más el arsénico, que al emplear *M. aquaticum*.

Con respecto al cadmio se observó que, en altas concentraciones, la especie *M. aquaticum*, logró acumular casi el doble que la especie *W. columbiana*, ya que en bajas concentraciones no se observó diferencia significativa.

Se observó una mayor concentración de cadmio que arsénico en las dos especies y ambas son candidatas para utilizarse en procesos de fitorremediación.

Con base en el factor de bioconcentración de arsénico, ambas especies son catalogadas como acumuladoras, sin embargo, para el cadmio las dos especies se clasificaron como hiperacumuladoras.

Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a la primera autora, logrando así el desarrollo de esta investigación.

Referencias

Ali H., Khan E., Sajad M. (2013). Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. Chemosphere. 91: 869-881.

ATSDR. (2007). ToxFAQs for Arsenic. Agency for toxic substances and disease registry. Recuperado: el 17 de febrero de 2019 de https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts2.pdf

ATSDR. (2008). ToxFAQs for Cadmium. Agency for toxic substances and disease registry. Recuperado: el 17 de febrero de 2019 de https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts5.pdf

Baker A., Brooks R. (1989). Terrestrial Higher Plants which Hyperaccumulate Metallic Elements - a Review of their Distribution, Ecology and Phytochemistry. *Biorecovery.* 1: 81-126.

Brix H., Dyhr-Jensen K., Lorenzen B. (2002). Root-zone acidity and nitrogen source affects *Typha latifolia* L. growth and uptake kinetics of ammonium and nitrate. J. of Exp. Bot., 53: 2441-2450.

Dowd J., Riggs D. (1965). A Comparison of Estimates of Michaelis-Menten Kinetic Constants from Various Linear Transformations. J. Biol. Chem., 240: 863-869.

Guterres J., Rossato L., Doley D., Pudmenzkyc A. (2019). A new conceptual framework for plant responses to soil metals based on metal transporter kinetic parameters. J. Hazar. *Mat.,* 364: 449-467.

Islam M., Saito T., Kurasaki M. (2015). Phytofiltration of arsenic and cadmium by using an aquatic plant, *Micranthemum umbrosum*: phytotoxicity, uptake kinetics, and mechanism. Ecotox. Environ. Safe, 112: 193-200.

Marschner H. (2011). Mineral Nutrition of Higher Plants. 2ª Ed. Academic press, pp.229-299.

Norma mexicana NMX-AA-051-SCFI 2016. Análisis de agua. Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba. Secretaría de medio ambiente y recursos naturales. Diario Oficial de la Federación. Recuperado: el 17 de febrero de 2019 de http://www.economia-nmx.gob.mx/normas/nmx/2020/nmx-aa-051-scfi-2016.pdf

Rezania S., Taib S., Din Md., Dahalan M., Kamyab H. (2016). Comprehensive review on phytotechnology: Heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater. J. Hazard. Mater., 318: 587-599.

Romero-Hernández J. A., Amaya-Chávez A., Balderas-Hernández P., Roa-Morales G., González-Rivas N., Balderas-Plata M. Á. (2017). Tolerance and hyperaccumulation of a mixture of heavy metals (Cu, Pb, Hg, and Zn) by four aquatic macrophytes. Int. J. Phytoremediat., 19: 239-245.

Sricoth T., Meeinkuirt W., Pichtel J., Taeprayoon P. & Saengwilai P. (2018). Synergistic phytoremediation of wastewater by two aquatic plants (*Typha angustifolia* and *Eichhornia crassipes*) and potential as biomass fuel. Environ. Sci. Pollut. Res., 25: 5344-5358.

U.S. Environmental Protection Agency EPA 3015A. (2007). Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. Recuperado: el 17 de febrero de 2019 de https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf

U.S. Environmental Protection Agency EPA 3051A. (2007). Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Recuperado: el 17 de febrero de 2019 de https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf

Valipour A., Ahn Y. (2016). Constructed wetlands as sustainable ecotechnologies in decentralization practices: a review. Environ. Sci. Pollut. Res., 23: 180-197.

Zhang X., Dong J. (2007). Differences in Michaelis–Menten kinetics for different cultivars of maize during cyanide removal. Ecotox. Environ. Safe, 67: 254-259.

Zheng B., Lu S., Wu J., Guo X., Wu F., Li X. He Q., Fu Z., Xu L. (2018). Heavy metal distribution in Tiaoxi River's sediment. Environ. Sci. Pollut. Res., 25: 2603-2613.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Tratabilidad de un agua residual industrial contaminada con metales y sulfatos mediante un proceso combinado de ferroxidación y precipitación química

Bautista García José Alfredo[1], Vaca Mier Mabel[1*], López Callejas Raymundo[1], Terres Peña Hilario[1], Lizardi Ramos Arturo[1], Rojas Valencia María Neftalí[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. CP. 02200, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Ciudad de México. CP. 04510, México.

*Autor para correspondencia: mvm@azc.uam.mx

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Ferroxidación, precipitación química, metales pesados.

Keywords:
Ferroxidation, chemical precipitation, heavy metals

RESUMEN

Se evaluó la eficiencia de remoción de contaminantes de un agua residual industrial mediante un proceso combinado de ferroxidación con hierro de valencia cero y precipitación química (utilizando hidróxido de calcio). La compleja matriz ácida (pH=3.4) presentaba elevadas concentraciones promedio de aluminio (357 mg/L), arsénico (26.6 mg/L), cobre (1295. 9 mg/L), hierro (344.4 mg/L), magnesio (5197.6 mg/L), manganeso (13.3 mg/L), níquel (207.8 mg/L), zinc (4.5 mg/L) y sulfatos (16047.2 mg/L). El sistema combinado separó Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn con eficiencias entre 80.67 y 99.88 %, mientras que el magnesio y los sulfatos sólo se redujeron a 50% de su concentración inicial. El proceso de ferroxidación por si solo contribuyó a la reducción del 70% de As, 50 % de Al y 30 % de Cu. Con ello se alcanzaron los límites de la norma de descarga de aguas residuales (NOM-002-SEMARNAT-1996).

ABSTRACT

We assessed the efficiency of removal of contaminants from an industrial wastewater through a combined process of ferroxidation with zero-valent iron and chemical precipitation (using calcium hydroxide). The complex acidic matrix (pH = 3.4) had high concentrations of aluminum (357 mg/L), arsenic (26.6 mg/L), copper (1295. 9 mg/L), iron (344.4 mg/L), magnesium (5197.6 mg/L), manganese (13.3 mg/L), nickel (207.8 mg/L), zinc (4.5 mg/L) and sulfates (16047.2 mg/L). The combined system separated As, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn with efficiencies between 80.67 and 99.88%, while the magnesium and sulfates were just reduced to 50% of their initial concentration. The process of ferroxidation by itself contributed to the reduction of 70% of As, 50% of Al, and 30% of Cu. Thus the limits of discharge standard for wastewater (NOM-002-SEMARNAT-1996) were accomplished.

Introducción

La contaminación del agua por metales pesados, tales como arsénico, cadmio, cromo, cobre, plomo y zinc se asocia con los residuos generados en las actividades de minería y también con los procesos industriales; afecta a los organismos vivos y genera impactos en la biósfera (Domenech y Peral, 2008; Islam et al., 2015). La presencia de sulfatos (SO_4^{2-}) en grandes concentraciones en el agua sólo puede originarse por derrames de productos de sulfatos o ácido sulfúrico en las actividades de minería o producción y refinamiento mineral (Miao et al., 2013; Silva et al., 2012). La toxicidad, la persistencia y su propensión a la bioacumulación hace de estos contaminantes una gran preocupación a nivel mundial y requiere urgente atención (Bradl, 2002). Muchos procesos convencionales se han empleado en el tratamiento de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales, pero en general son de alto costo energético y operacional, lo que dificulta su implementación y sustentabilidad; por ello se han desarrollado tratamientos alternativos (Caviedes et al., 2015).

Uno de estos procesos es la ferroxidación, que es un método efectivo y económico para el tratamiento de aguas, en el cual se emplea viruta de hierro valencia cero, Fe (0), que es un subproducto industrial. Este elemento ha sido empleado como adsorbente o reductor para la remoción de cromo, arsénico, selenio y fosfatos, ya sea creando accesos a la química del núcleo elemental del Fe (0), o mediante el proceso de adsorción-oxidación iniciado por la formación de óxidos o hidróxidos alrededor de la capa estructural del núcleo del Fe (0) durante su corrosión (Abass et al., 2017). El mecanismo para la formación óxidos o hidróxidos de hierro ocurre durante la oxidación del Fe (0) a Fe (II) y Fe (III) en una solución acuosa; los óxidos o hidróxidos de hierro originan preponderantemente la remoción de los contaminantes; la oxidación del Fe (0) también produce la reducción electroquímica de algunos metales pesados a sus estados de oxidación más bajos y sus formas menos solubles, las cuales precipitan o coprecipitan con los óxidos o hidróxidos férricos (Bang et al., 2005).

El hierro de valencia cero se ha aplicado en la remoción del arsénico de aguas contaminadas (Sun et al., 2011), la remoción de plomo (Zhang et al., 2011) o la reducción del cromo hexavalente (Qiu et al., 2012), entre otros propósitos, pero pocos estudios han explorado su aplicación a matrices complejas o mezclas de diversos metales y algunos se limitan a unos cuantos elementos (Liu et al., 2013; Fu et al., 2014).

Por otra parte, la precipitación química se produce cuando hay condiciones de sobresaturación, en las cuales los iones se separan de forma insoluble como óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos mediante el uso de coagulantes (Santhosh y Sridevi, 2013). Precisa de un aditivo químico coagulante que inicie el proceso, para neutralizar las cargas de los contaminantes, para que posteriormente se precipiten, liberando iones con cargas positivas. Es común el empleo de la cal hidratada (hidróxido de calcio), reactivo comercial de bajo costo (Engelhardt, 2010; Barakat, 2011). La precipitación química se emplea comúnmente para la remoción de metales pesados en agua, pero también hay reportes de la remoción de sulfatos utilizado este proceso (Silva et al., 2012). Para separar el cromo del agua por precipitación química se han empleado como coagulantes el policloruro de aluminio con un polielectrolito e hidróxido de calcio (Santhosh y Sridevi, 2013); en la remoción de combinaciones de cromo, zinc, hierro y níquel disueltos en agua se ha utilizado el cloruro férrico (Soto et al., 2006). También se ha reportado la remoción eficiente de sulfatos usando como coagulantes hidróxido de calcio y aluminato de sodio (Tolonen et al., 2016).

En este trabajo se evalúo la eficiencia del proceso combinado de ferroxidación y precipitación química de un agua residual proveniente de un proceso de la industria metal-mecánica que contenía elevadas concentraciones de aluminio, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, zinc, arsénico y el anión sulfato, buscando por un lado alcanzar los límites de descarga que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (DOF, 1996), así como de algunos otros parámetros que sólo está regulados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés) (EPA, 2017).

Metodología

Se empleó una muestra de agua residual de una industria metal mecánica contaminada con aluminio, arsénico, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, zinc y sulfatos. Para la determinación de metales se llevó a cabo una digestión ácida en un sistema de digestión de microondas (EPA, 2007). Los sulfatos se determinaron por colorimetría, con base en el método comercial HACH 8051 (HACH, 2013). Los metales se determinaron por absorción atómica de acuerdo con la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2001); el arsénico se determinó por absorción atómica con generador de hidruros, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica de flama Varian SpectrAA 200. Se determinaron el pH, la conductividad y el color real como parámetros adicionales.

La viruta utilizada fue de origen comercial con tamaño mayor a 1.6 mm de diámetro medio. Adicionalmente se

determinaron el pH, la conductividad y el color, como medidas de control cualitativo de los procesos.

En la figura 1 se presenta un diagrama del proceso combinado a escala laboratorio, el cual consistió en una fase de ferroxidación y otra de precipitación química, con la finalidad de dar tratamiento al agua contaminada con metales y sulfatos. Se emplearon cuatro reactores de ferroxidación en serie (FEO1, FEO2, FEO3 y FEO4), seguidos por un sedimentador primario (SEP), un reactor de neutralización (NEU) y finalmente un sedimentador secundario (SES).

El efluente se alimentó al sistema desde un recipiente de 20 L de capacidad. Se adaptó un depósito de alimentación de solución de cal al 5%, con agitador de laboratorio equipado con una propela. Este sistema se conectó en serie a diferentes alturas para mantener el movimiento del efluente por gravedad.

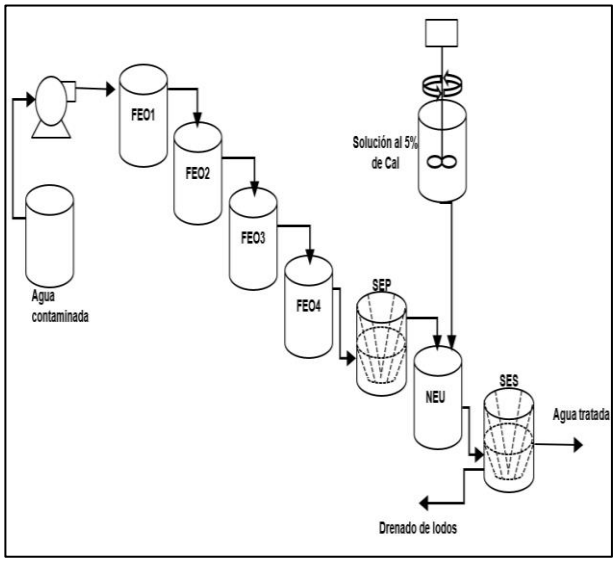


Figura 1. Diagrama del proceso combinado de ferroxidación y precipitación a escala laboratorio: reactores de ferroxidación en serie (FEO1, FEO2, FEO3 y FEO4), sedimentador primario (SEP), reactor de neutralización (NEU) y sedimentador secundario (SES).

Se emplearon muestras de 20 L de agua contaminada que se alimentaron al sistema a diferentes tiempos de retención en el proceso de ferroxidación (variando el flujo de entrada): 2 horas (TR1); 2.5 horas (TR2) y 3 horas (TR3). La precipitación química tuvo un periodo de reacción máximo de 5 minutos.

La eficiencia del proceso combinado (EPC) fue calculada a partir de las concentraciones del contaminante a la entrada y a la salida del sistema combinado de tratamiento (concentración del contaminante en el SES) (ec.1). Mientras que las eficiencias de ferroxidación (EFO) (ec. 2) y la eficiencia de la precipitación química (EPQ) (ec. 3) fueron calculadas con respeto a las concentraciones de los contaminantes a la entrada y salida de cada uno de los procesos

EPC = ((CDCENT-CDCSES)/CDCENT) ×100 (ec. 1)

EFO = ((CDCENT-CDCSEP) /CDCENT) ×100 (ec. 2)

EPQ = ((CDCSEP-CDCSES) /CDCSEP) ×100 (ec. 3)

donde:

CDCENT: es la concentración del contaminante a la entrada del sistema

CDCSEP: es la concentración del contaminante en el sedimentador primario

CDCSE: es la concentración del contaminante en el sedimentador secundario

Resultados y discusión

En la tabla 1 se presentan las concentraciones promedio de los contaminantes presentes en el agua residual industrial, las cuales se encuentran muy por encima de los límites que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 (DOF, 1997).

Tabla 1. Concentración promedio inicial de contaminantes en el agua residual industrial.

Contaminante	Concentración promedio ± D. E. (mg/L)
Al	358.0 ± 247.64
As	26.6 ± 12.12
Cu	1295.9 ± 291.93
Fe	344.4 ± 87.84
Mg	5197.6 ± 1811.11
Mn	13.3 ± 3.47
Ni	207.8 ± 190.32
Zn	4.5 ± 1.23
SO_4^{2-}	16047.2 ± 411.23

Los resultados obtenidos considerando los tres tiempos de retención TR1, TR2 y TR3, no mostraron diferencias estadísticamente significativas ($P<0.01$) en las eficiencias obtenidas, por lo que se considera que un tiempo de 2 horas es adecuado (p. e. consultar resultados en la tabla 4). No obstante, a mayor tiempo de contacto la concentración inicial de los contaminantes como hierro, manganeso y sulfatos se incrementó después de la ferroxidación.

El valor del pH del agua, que originalmente era de 3.50 unidades, se incrementó después del proceso de ferroxidación (FO) hasta un promedio de 4 unidades, pues la concentración de los iones H^+ disminuye por la oxidación del hierro; después de la precipitación química (PQ) el pH se elevó a 8, por la neutralización por la adición de la solución de cal (figura 2).

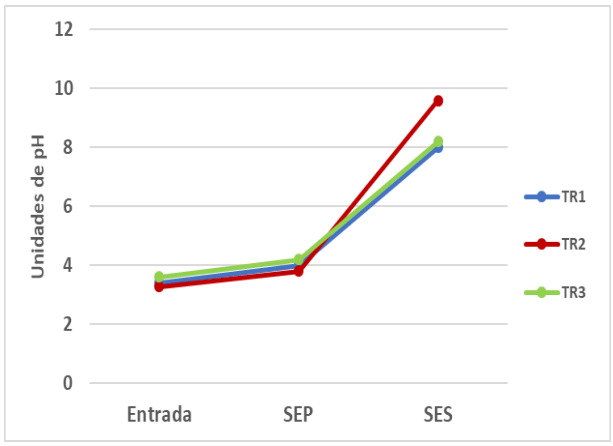


Figura 2. Valores de pH en el sistema combinado de tratamiento. SEP: sedimentador primario y SES: sedimentador secundario.

La conductividad en promedio en la entrada (19 mS/cm) aumentó después de la ferroxidación (22 mS/cm) y presentó una disminución después de la precipitación química (16 mS/cm); el aumento de iones libres en la solución después de FO puede deberse a un posible desequilibrio del ácido sulfúrico que lleva a su disociación, reflejándose en un aumento de los iones SO_4^{2-} y la disminución después de PQ se debe a la remoción de los iones por la neutralización y la posterior precipitación. No obstante, el valor final es muy elevado, a pesar de la remoción de los contaminantes.

La intensidad del color del agua residual color fue disminuyendo conforme el proceso de tratamiento, en la entrada el promedio de color real fue de 397 Pt-Co, 173 Pt-Co en SEP y 75 Pt-Co al final del sistema; esta tendencia era la esperada ya que conforme el efluente pasa por los procesos de FO y PQ los metales causantes del color en el agua son precipitados o coprecipitados.

La eficiencia promedio de los tratamientos se presenta en la tabla 2. Se observó que el sistema combinado es eficiente en la remoción de Al, Ar, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn ya que los porcentajes de remoción de estos contaminantes fueron de entre 80.67 y 99.88 %. No obstante, para el caso del magnesio y los sulfatos sólo se redujo alrededor del 50% de su concentración inicial.

Tabla 2. Eficiencias promedio obtenidas en los tratamientos de ferroxidación (EFO), precipitación química (PQO) y la del proceso combinado (PQO).

Contaminantes	EFO[1]	EPQ	EPC
		%	
Al	29.99	99.63	99.74
As	69.06	97.94	99.36
Cu	56.26	98.71	99.43
Fe	-220.57	99.84	99.48
Mg	7.14	46.23	50.07
Mn	-60.35	94.31	90.89
Ni	11.41	99.06	99.16
Zn	10.79	99.24	99.37
SO_4^{2-}	0.01	49.00	48.54

[1] El signo negativo presente en EFO manganeso y hierro, indica el aumento de sus concentraciones.

La ferroxidación por si sola contribuyó a la separación del 70, 30 y 50 % de la concentración inicial del As, el Cu y el Al, respectivamente. Es de notar que en los casos del Mn y del Fe la eficiencia es negativa, es decir, hay un incremento de estos iones en el agua debido a la disolución de las virutas de Fe (0), las cuales, por tratarse de un material de origen industrial, poseían un contenido apreciable de Mn, que también fue liberado. Los sulfatos se mantuvieron en disolución al pH de 3.5 en que se llevó a cabo la ferroxidación.

Con respecto al Ni, Mg y Zn, la ferroxidación no influyó de manera significativa en su remoción pues los máximos porcentajes de remoción estuvieron alrededor del 10%; sin embargo, fueron removidos eficientemente por medio de la precipitación química.

En las tablas 3 y 4 se presenta un comparativo de las concentraciones obtenidas al final del proceso combinado de ferroxidación y precipitación química y los límites que señala la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (DOF, 1996), así como los que marca la EPA para algunos parámetros que no se contemplan en la legislación mexicana (EPA, 2017).

En síntesis, se logró obtener concentraciones finales que cumplen con los límites nacionales e internacionales de descarga de agua a alcantarillado en todos los contaminantes, exceptuando el magnesio y los sulfatos, los cuales no están considerados contemplados en ambas normatividades.

Tabla 3. Concentraciones de algunos contaminantes remanentes y los límites que semana la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 (D.O.F, 1997).

	TR	Concentraciones de salida mg/L	Límites máximos permisibles mg/L	
			Promedio mensual	Promedio diario
As	TR1	0.24	0.5	0.75
	TR2	0.18		
	TR3	0.16		
Cu	TR1	9.23	10	15
	TR2	6.38		
	TR3	4.54		
Ni	TR1	3.57	4	6
	TR2	0.89		
	TR3	1.51		
Zn	TR1	0.04	6	9
	TR2	0.06		
	TR3	0.05		

Tabla 4. Concentraciones de algunos contaminantes remanentes y límites permisibles de la EPA en efluentes industriales (EPA, 2017).

	Concentraciones de salida mg/L	**Límites permitidos por (EPA, 2017) mg/L**	
		Promedio mensual	**Promedio diario**
Al	1.29±0.53	2	1
Fe	3.63±0.99	7	3.5
Mn	1.58±0.22	4	2

Conclusiones

Se evaluó el proceso combinado de ferroxidación y precipitación química para el tratamiento de un agua residual industrial contaminada con metales pesados y sulfatos. Se concluye que el proceso es eficiente removiendo el aluminio, el arsénico, el cobre, el hierro, el manganeso, el níquel y el zinc; en porcentajes de eficiencia de entre 80.67 y 99.88 %. Por otro lado, el sistema presentó eficiencias inferiores en la separación de sulfatos y magnesio, cercanas tan sólo al 50%.

Para el proceso de ferroxidación se observaron remociones del As, Al y Cu de alrededor de 70, 30 y 50% respectivamente; en cuanto al Fe y al Mn durante la ferroxidación se presentó un aumento de las concentraciones iniciales, debidas a la disolución de las virutas Fe (0) y sus impurezas de Mn, que son un subproducto industrial. En referencia al Ni, Mg y Zn, la ferroxidación no influyó de manera significativa en su separación pues los máximos porcentajes de remoción estuvieron alrededor del 10%, sin embargo, fueron eficientemente removidos por la precipitación química.

Los diferentes tiempos de contacto no tuvieron algún efecto estadísticamente significativo en la remoción de contaminantes del proceso combinado.

El proceso combinado resultó adecuado para el tratamiento del efluente industrial bajo estudio, con concentraciones elevadas de metales pesados, pues los parámetros del agua tratada alcanzaron los límites establecidos por las normas nacionales (DOF, 1996) e internacionales (EPA, 2017a) que regulan la disposición del agua en alcantarillado.

Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo con la Beca CONACYT Nacional otorgada al primer autor.

Referencias

Abass, O. K., Zhuo, M., Zhang, K. (2017). Concomitant degradation of complex organics and metals recovery from fracking wastewater: Roles of nano zero valent iron initiated oxidation and adsorption. *Chem. Eng. J*., 328: 159-171.

Bang, S., Johnson, M. D., Korfiatis, G. P., Meng, X. (2005). Chemical reactions between arsenic and zero-valent iron in water. *Wat. Res*., 39: 763–770.

Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal Chem*ical, 4: 361-377.

Bradl. (2002). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. 1ª Ed. Volumen 6. Academic Press.

Caviedes, D. M., Muñoz R. A., Perdomo A., Rodríguez D., Sandoval I. J. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Rev. Ing. Reg*.:13: 73-90.

DOF. (1996). Norma oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996; *que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.* Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. Diario Oficial de la Federación

DOF. (2001) Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua - Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Diario Oficial de la Federación

Domenech X., Peral J. (2008). Química Ambiental de Sistemas Terrestres. Editorial Reverté. Barcelona

Engelhardt, T. L. (2010). Coagulation, flocculation and clarification of the drinking water. Hach Company, EUA.

EPA. (2007) Method 3015A microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. United States Environmental Protection Agency, EPA, EUA.

EPA. (2017). United States Environmental Protection Agency. Industrial Effluent Guidelines. Recuperado el 17 de enero del 2019, https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations

Fu F., Dionysiou D., Liu H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *J. Hazard. Mat.,* 267: 194-205.

HACH (2013). DR/890 colorimeter procedures manual. HACH Company, EUA.

Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah - Al- Mamun, M., Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol. Indica.* 48: 282-291.

Liu T., Yang X., Wang Z. L., Yan X. (2013) Enhanced chitosan beads-supported Fe0-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater impermeable reactive barriers, *Water Res*., 47: 6691–6700

Miao, Z., Carroll, K. C., Brusseau, M. L. (2013). Characterization and quantification of groundwater sulfate sources at a mining site in an arid climate: The Monument Valley site in Arizona, USA. *J. Hydrol*., 504: 207-215.

Qiu X., Fang Z., Yan X., Gu F., Jiang F. (2012) Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: laboratory study and numerical simulation, *Chem. Eng. J.,* 193–194: 358–365.

Santhosh, P., Sridevi, A. (2013). A lab-scale study on reduction of heavy metals from electroplating effluent using conventional chemical precipitation. *J. Environ. Res. Develop.*, 8: 102-108.

Silva, A. M., Lima, R. M. F., Leão, V. A. (2012). Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mat*., 221–222: 45-55.

Soto, E., Miranda, R., Sosa, C., Loredo, J. (2006). Optimización del proceso de remoción de metales pesados de agua residual de la industria galvánica por precipitación química. *Información Tecnológica,* 17: 33-42.

Sun, F., Osseo-Asare, K. A., Chen, Y., Dempsey, B. A. (2011). Reduction of As (V) to As (III) by commercial ZVI or As (0) with acid-treated ZVI. *J. Hazard. Mat*., 196: 311-317.

Tolonen, E., Hu, T., Rämö, J., Lassi, U. (2016). The removal of sulphate from mine water by precipitation as ettringite and the utilisation of the precipitate as a sorbent for arsenate removal. *J. Environ. Manag.* 181: 856-862.

Zhang X., Lin S., Chen Z. L., Megharaj M., Naidu R. (2011) Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb^{2+} from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism, *Water Residual.* 45: 3481–348.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Alternativa para el tratamiento de efluentes de la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT-IPN) mediante fitorremediación

Velasco Vite Juan Carlos*, Contreras Contreras Ricardo

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Unidad Zacatenco. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Miguel Bernard s/n, Edificio de Posgrado e Investigación. Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", col. Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: carvvite@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Fitorremediación,
efluentes,
color

Keywords:
Phytoremediation,
effluents,
color

RESUMEN

Los procesos textiles generan efluentes que contienen diversos contaminantes tales como colorantes, pigmentos, sales, etc. De acuerdo con la norma PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, se debe eliminar el 85 % de coloración del efluente antes de descargarlo al drenaje. La fitorremediación utiliza especies vegetales para remover, degradar o inmovilizar contaminantes en suelo y agua, y además funciona como alternativa para tratar efluentes textiles con menor costo e impacto ambiental que los procedimientos convencionales. En esta investigación se diseñaron y construyeron reactores para evaluar y comparar la remoción del color en los efluentes de los procesos de teñido practicados en ESIT-IPN, empleando las especies vegetales *Phragmites australis* y *Eichhornia crassipes*, conocidas como lirio acuático y carrizo común respectivamente. El carrizo registró mayores eficiencias de remoción (80 – 90 %), aunque el lirio también ofreció resultados aceptables (60 – 80%) y una alta tolerancia a los efluentes textiles. Este trabajo demuestra que la fitorremediación es una alternativa viable para el tratamiento de aguas pigmentadas, con costos reducidos de implementación-operación.

ABSTRACT

Textile processes generate effluents with a variety of contaminants such as wastes of textile dyes, pigments, and etcetera. In accordance with standard PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017 it has to be eliminated 85 % of the effluent color before of being discharged to the drain. Phytoremediation uses plant species to remove, degrade or immobilize contaminants from soil or water and also it´s an alternative to treat textile effluents with a lower cost and reduced environmental impact than conventional treatments. In this investigation reactors was built to evaluate and compare the removal of the color from the effluents of the dyeing process carried out in ESIT-IPN using the plant species *Phragmites australis* and *Eichhornia crassipes* known as water lily and common reed respectively. It was observed a higher capacity of removal in the reed (80 – 90 %), however, *Eichhornia crassipes* gave acceptable results (60 – 80%) and a high tolerance to the dyed effluents. This work demonstrate that phytoremediation is a feasible alternative to treat textile effluents.

Introducción

Las actividades industriales como la aplicación del color textil, la extracción del aceite de oliva o la manufactura de pulpa y papel, se caracterizan por sus altos consumos de agua y el empleo intensivo de colorantes, lo que ocasiona la liberación de grandes cantidades de efluentes pigmentados al medio ambiente (Dias et al., 2007). En general, las industrias textiles utilizan productos de composición química variada, que van desde simples componentes inorgánicos hasta polímeros y productos orgánicos (Robinson et al., 2001). Como consecuencia de sus actividades, tales industrias liberan al ambiente, diariamente, millones de litros de efluentes contaminados (Kabra et al., 2011). Tales descargas pueden contener colorantes, pigmentos, surfactantes, grasas y aceites, metales, sulfatos, cloratos, entre otros; todos ellos afectan, en menor o mayor grado, la calidad del agua en los cuerpos receptores (Shehzadi et al., 2014).

Como señalamos, los procesos tradicionales de coloración textil generan gran cantidad de efluentes coloreados. Así, por ejemplo, se requieren alrededor de 100 litros de agua para procesar un Kg de colorante (Dias et al., 2007). Además, la eficiencia de los procesos de teñido no es absoluta; aproximadamente un 15% de los colorantes aplicados se desperdicia y se vierte directamente al efluente industrial (Dias et al., 2007; Kabra *et al*., 2011). Una industria textil típica genera entre 40 y 65 litros de agua residual por cada Kg de producción (Manu y Chaudhari, 2002). Se estima que en todo el mundo se descargan 280 000 toneladas de colorantes textiles cada año (Pereira y Alves, 2012), y alrededor del 9% de la cantidad total de colorantes producidos a nivel mundial se vierten directamente a las aguas residuales (O´Neill et al., 1999).

En el caso específico de México, se generan alrededor de 230 m^3/s de aguas residuales, de los cuales, reciben tratamiento sólo el 57%; en primera instancia, esto indica que se requiere de mayor infraestructura y recursos humanos capacitados para revertir la contaminación del recurso hídrico. Aunque ciertamente, el contexto ecológico, económico y cultural es más complejo; urgen propuestas innovadoras que permitan la implementación del tratamiento en diferentes condiciones ambientales y socioeconómicas (CNA, 2017).

Entre las soluciones más atractivas para el problema planteado, se encuentran los tratamientos que emulan los fenómenos que ocurren de manera espontánea en la naturaleza, denominados tratamientos naturales de aguas residuales. Éstos producen efluentes de buena calidad, al tiempo que implican bajos costos de inversión, operación y mantenimiento (Arias y Brix, 2003).

La fitorremediación ha demostrado ser uno de los procesos naturales de tratamiento más efectivos. Esta alternativa utiliza especies vegetales para remover, reducir, degradar o inmovilizar diversos contaminantes del suelo y el agua.

La propuesta de este trabajo es generar e implementar un tratamiento efectivo, con bajo impacto ambiental y costos reducidos para retirar los residuos de colorantes de los efluentes generados en la Escuela Superior de Ingeniería Textil.

Metodología

El trabajo experimental inició con la recolección, adaptación y reproducción de las especies vegetales lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y carrizo común (*Phragmites australis*). Posteriormente, se preparó el material para el lecho filtrante, constituido por grava fina (3–5 mm). Una vez dispuesto el material, se procedió a la construcción de los sistemas experimentales, donde se trataron efluentes con diversos colorantes provenientes de los procesos de teñido practicados en la ESIT.

Finalmente, las muestras tratadas se sometieron a diversos análisis de laboratorio para evaluar la capacidad de remoción en cada sistema y con cada colorante utilizado.

Recolección de especies vegetales

Se seleccionó la especie *Eichhornia crassipes* para el tratamiento de flujo superficial, pues ha demostrado ser muy efectiva en el tratamiento de metales pesados, compuestos orgánicos y colorantes (Guevara y Ramírez, 2015); además, dado su carácter invasivo, es ampliamente aprovechada en procesos de fitorremediación. Los ejemplares utilizados en esta experimentación fueron recolectados en el llamado Canal Nacional, ubicado en el límite entre las alcaldías Xochimilco y Tlalpan, CDMX.

Para el flujo subsuperficial se usó la especie *Phragmites australis*, ya que posee excelente capacidad de adaptación a diversas condiciones ambientales; es utilizada en humedales artificiales por su tolerancia a condiciones salinas y altos niveles de DQO; ofrece pocas exigencias de mantenimiento y una baja susceptibilidad a accidentes, plagas y enfermedades.

Además, suministra oxígeno de manera directa a los microorganismos circundantes; de hecho, cuando éste se libera en las raíces, se crean en torno micrositios oxidantes. Los ejemplares de *Phragmites australis* fueron extraídos de la localidad de Huitznopala, municipio de Lolotla, Estado de Hidalgo.

Adaptación y reproducción de las especies vegetales

Se construyó un invernadero para brindar a las plantas protección contra factores ambientales como la lluvia, el viento y el frio, y lograr así un mayor control durante la experimentación. Las especies vegetales tardaron entre 3 y 4 meses en adaptarse exitosamente, desde el momento de su extracción hasta el momento en que se observaron cambios fisiológicos importantes, como la reproducción de ambas especies y el veloz crecimiento de los nuevos individuos.

Extracción del soporte para el lecho filtrante

Se sabe que las características físicas y químicas del soporte influyen directamente en el tratamiento, por lo que su selección debe garantizar ciertos requerimientos necesarios, como la resistencia al desgaste provocado por las aguas residuales, proporcionar sitios para el almacenamiento de los contaminantes removidos y suministrar un área superficial para la fijación de microorganismos. Se utilizó un suelo grueso como lecho filtrante, consistente en un material natural de gravas finas limpias pobremente graduadas (GP), de acuerdo con la clasificación del Sistema Unificado de Clasificación de Suelos (SUCS). Su curva granulométrica demostró estar dentro del rango recomendado (Gauss et al., 2004). Sus principales características fueron: diámetro por el que pasa un 10% del suelo (D_{10}) =3.4; diámetro por el que pasa un 30% del suelo (D_{30}) =5.1; diámetro por el que pasa un 60% del suelo (D_{60}) =6.8; Coeficiente de uniformidad (C_u)=2; Coeficiente de curvatura (C_c) =1.125 y porosidad del 30–35%, lo cual brindó al soporte una excelente capacidad de drenaje. Para la extracción del soporte se cribó una masa de suelo por varias mallas hasta conseguir el diámetro requerido (3 – 5 mm); posteriormente, se lavaron a conciencia las partículas para eliminar el exceso de material fino.

Construcción de sistemas experimentales

Los reactores se alojaron en contenedores rectangulares de plástico con las siguientes dimensiones: 50X30X35 cm. Para cada sistema, se emplearon dos contenedores conectados en serie con tubería de PVC y con una pendiente del 15%, para que el flujo circulara por gravedad.

También se utilizó un contenedor adicional como medio de control, con las mismas características del sistema, pero sin contener ninguna especie vegetal. La macrófita seleccionada para el primer reactor (figura 1), *Eichhornia crassipes*, al ser una especie flotante, mantiene la mayor parte de su estructura en contacto directo con el agua y no requiere medio alguno de soporte para desarrollarse; no obstante, en el sistema se incluyó un medio de soporte compuesto por gravas finas y con un espesor de 5 cm, con el fin de facilitar la fijación y desarrollo de los microorganismos propios de un sistema acuático.

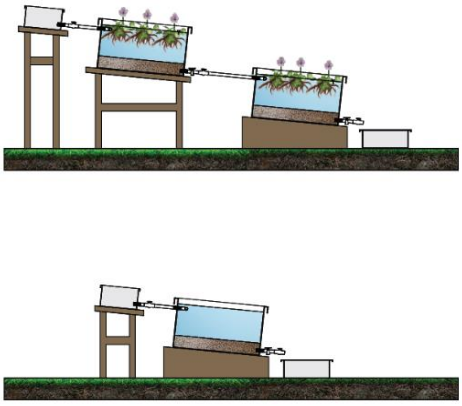


Figura 1. Sistema de *Eichhornia crassipes* —lirio acuático— y su medio de control (elaboración propia).

La macrófita empleada en el segundo reactor (figura 2) fue el carrizo común, *Phragmites australis*; esta especie sí requiere de un medio de soporte para desarrollar su rizósfera y soportar su estructura aérea; dado que estas plantas alcanzan grandes tallas, se consideró necesario un espesor de soporte de 30 cm, constituido por gravas finas.

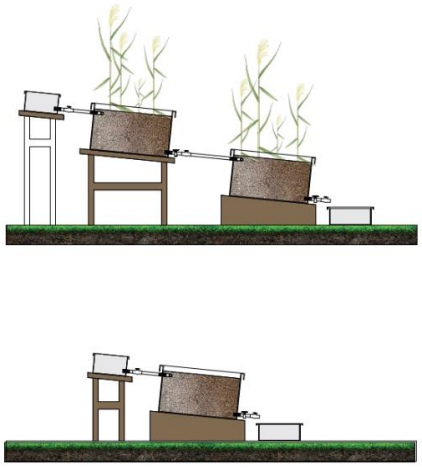


Figura 2. Sistema de *Phragmites australis* —carrizo común— y su medio de control (elaboración propia).

Como puede observarse en las figuras 1 y 2, la tubería instalada en ambos sistemas permitió que el flujo fuera del tipo laminar, tal como sugiere la bibliografía consultada.

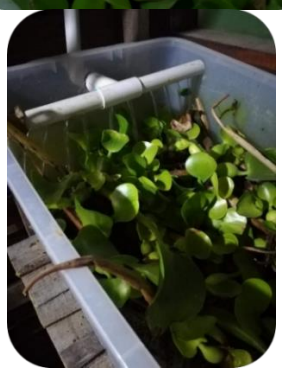
Descripción general de la experimentación

Según la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, 1988), el TRH ideal en los humedales artificiales oscila entre los 6 y 7 días (Arias y Brix, 2003; Ayala y González, 2008, Haiming et al., 2014). Asimismo, se recomienda un

TRH de 5 a 30 días para humedales a flujo libre y mayor de 5 días para humedales a flujo subsuperficial. Siguiendo los criterios anteriores y tomando en cuenta el hecho de que los efluentes generados en la ESIT son semanales, se consideró un TRH de 7 días en cada reactor experimental.

Para el suministro de los efluentes a los reactores se siguió la recomendación de experimentaciones realizadas previamente (Davies et al., 2005; Khandare et al., 2011; Núñez et al., 2007; Saeed y Sun, 2013; Sivakumar et al., 2013; Watharkar et al., 2012) donde el suministro del efluente con colorante se efectuó de manera gradual (primero en poca cantidad) para observar el comportamiento de las plantas y permitir que se adaptaran a las condiciones del efluente. Así, se realizaron 5 fases experimentales. En la 1ª, se suministraron 125 ml de efluente; en la 2ª, se duplicó la cantidad de efluente hasta 250 ml; y en la 3ª, 4ª y 5ª fases se suministraron 500 ml de efluente. Por supuesto, el efluente sometido a tratamiento en cada sistema y durante cada fase fue siempre de igual naturaleza y concentración, con el fin de obtener resultados controlados y comparables.

Los efluentes tratados contenían diversos tipos de colorante, según eran utilizados en las prácticas de laboratorio de la ESIT durante el periodo de experimentación. No obstante, se cuidó que cada efluente contuviera un único tipo de colorante, cada uno con naturaleza variada. Podemos observar algunos momentos de la experimentación en las figuras 3 y 4 con el lirio y en las figuras 5, 6 y 7 con el carrizo.



Figuras 3 y 4. Experimentación en los reactores con la especie *Eichhornia crassipes* —lirio acuático— (fotos propias).

Figuras 5, 6 y 7. Experimentación en los reactores con la especie *Phragmites australis* —carrizo común— (fotos propias).

Pruebas de laboratorio

Todas las muestras de los efluentes pigmentados, así como las resultantes de la experimentación, se analizaron en laboratorio. Se realizaron pruebas de diversos parámetros fisicoquímicos antes y después de cada tratamiento con la finalidad de conocer el porcentaje de remoción en los sistemas de humedales. Las pruebas de color consistieron en una filtración para determinar el color verdadero con el matraz Kitasato, embudo Büchner y filtros de nitrocelulosa de 0.45 µm. La DBO_5 se determinó con el equipo DBO TrackTM. Para la DQO usamos el equipo DRB200. La conductividad, los sólidos suspendidos, los sólidos disueltos, la turbidez y el pH se determinaron con un potenciómetro.

Resultados y discusión

Los resultados fueron diferentes en cada experimentación debido a varios factores como son la naturaleza del efluente con colorante, la especie vegetal, etc. También se observó una gran diferencia en los reactores control ya que, al no contener especie vegetal su capacidad de remoción fue mínima respecto a los sistemas que sí contenían.

Resultados 1° experimentación

Las muestras tratadas en la primera experimentación en el sistema con la especie *Eichhornia crassipes*, se muestran en la figura 8: R1) reactor 1; R2I) reactor 2, parte inferior; R2S) reactor 2, parte superior; RC1) reactor control del sistema.

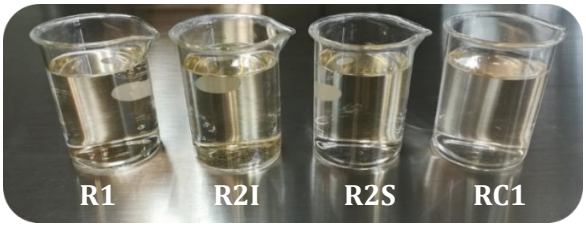


Figura 8. Muestras de la 1º experimentación en los reactores con la especie *Eichhornia crassipes* (foto propia).

Las muestras de la primera experimentación en el sistema de *Phragmites australis*, se muestran en la figura 9: R3) reactor 3; R4I) reactor 4 en la parte inferior; R4S) reactor 4 en la parte superior y RC2) reactor control del sistema.

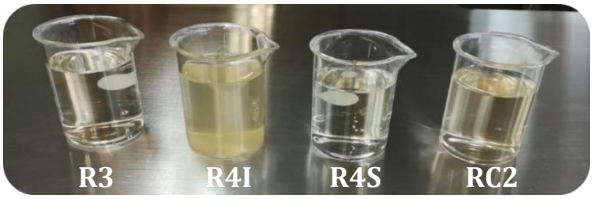


Figura 9. Muestras de la 1º experimentación en los reactores con la especie *Phragmites australis* (foto propia).

Se puede apreciar el porcentaje de remoción de la primera experimentación en la Tabla 1, las abreviaturas de la columna azul hacen referencia a características del experimento y los parámetros evaluados en laboratorio, de esta manera tenemos que M es la cantidad de muestra del efluente textil suministrado a los reactores; E se refiere a la especie vegetal: *Eichhornia crassipes* o *Phragmites australis*; UE son las unidades experimentales de acuerdo a la especie vegetal, para *Eichhornia crassipes* tenemos el reactor 1 (R1), el reactor 2 (R2) y su reactor control (RC1) y para *Phragmites australis* tenemos el reactor 3 (R3), el reactor 4 (R4) y su reactor control (RC2); pH es potencial hidrógeno; T es la turbidez (FAU); CV es color verdadero (Pt-Co); SDT son los sólidos disueltos totales (ppmil); SS son los sólidos suspendidos (mg/L); DBO_5 es la Demanda Biológica de Oxígeno (mg/L); DQO es la Demanda Química de Oxígeno (mg/L); CE es la conductividad eléctrica (mS).

Tabla 1. Porcentaje de remoción en la 1º experimentación.

M	125 ml de efluente con colorante verde reactivo 19					
E	*Eichhornia crassipes*			*Phragmites australis*		
UE	R1	R2	RC1	R3	R4	RC2
Ph	15.84	19.35	16.13	17.17	30.17	16.22
T	13.98	9.68	-966.67	58.06	-77.42	-19.35
CV	96.24	-8.92	-6.42	83.57	82.86	19.25
SDT	-268.63	-641.18	-190.20	-167.65	-207.35	-152.94
SS	81.98	92.79	-245.95	86.49	90.54	67.57
DBO_5	--------	-28.00	--------	--------	74.40	--------
DQO	-285.19	-951.85	-344.44	83.33	-161.11	-11.11
CE	-169.66	-461.80	-121.72	-104.49	-134.83	-86.52

Fuente: elaboración propia

Resultados 2° experimentación

Las muestras de la segunda experimentación en el sistema con *Eichhornia crassipes* aparecen en la figura 10: R1I) reactor 1 parte inferior; R1S) reactor 1 parte superior; R2I) reactor 2 parte inferior; R2S) Reactor 2 parte superior, y RC1) reactor control del sistema.

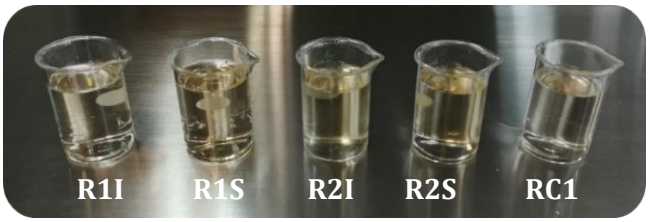


Figura 10. Muestras de la 2º experimentación en los reactores con la especie *Eichhornia crassipes* (foto propia).

Las muestras de la segunda experimentación en el sistema con la especie *Phragmites australis*, componen la figura 11: R3I) reactor 3 nivel inferior; R3S) reactor 3 nivel superior; R4I) reactor 4 nivel inferior; R4S) reactor 4 nivel superior y RC2) reactor control del sistema.

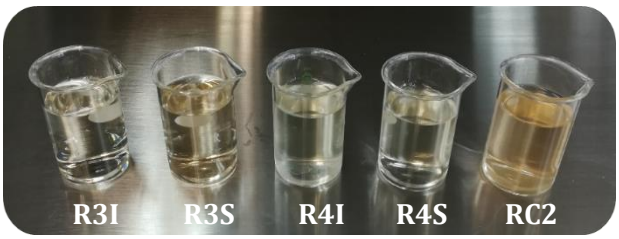


Figura 11. Muestras de la 2º experimentación en los reactores con la especie *Phragmites australis* (foto propia).

En la tabla 2, se muestran los resultados de la segunda experimentación considerando el mismo criterio que la tabla 1.

Tabla 2. Porcentaje de remoción en la 2º experimentación.

M	250 ml de efluente con colorante rojo ácido 151					
E	*Eichhornia crassipes*			*Phragmites australis*		
UE	R1	R2	RC1	R3	R4	RC2
Ph	16.44	13.89	2.78	9.61	7.22	3.33
T	82.80	79.03	84.95	94.96	51.61	91.53
CV	55.50	53.90	7.09	81.05	51.33	16.36
SDT	-361.11	-413.89	-355.56	-127.08	-152.08	-91.67
SS	-61.90	-147.62	-52.38	71.43	-903.57	57.14
DBO_5	--------	7.78	--------	--------	8.33	--------
DQO	-197.78	-92.59	61.48	65.00	2.78	82.22
CE	-361.11	-413.89	-355.56	-127.08	-150.00	-97.92
Fuente: elaboración propia						

Resultados 3° experimentación

Las muestras del sistema de *Eichhornia crassipes* en la tercera experimentación según aparecen en la figura 12, fueron: R1I) reactor 1 parte inferior; R1S) reactor 1 parte superior; R2I) reactor 2 parte inferior; R2S) reactor 2 parte superior; RC1I) reactor control del sistema parte inferior, y RC1S) reactor control del sistema parte superior.

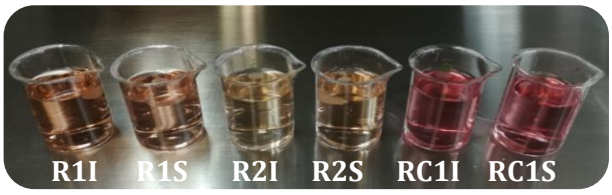


Figura 12. Muestras de la 3º experimentación en los reactores con la especie *Eichhornia crassipes* (foto propia).

Las muestras de la tercera experimentación en el sistema con la especie *Phragmites australis*, aparecen en la figura 13: R3I) reactor 3 parte inferior; R3S) reactor 3 parte superior; R4I) Reactor 4 parte inferior; R4S) Reactor 4 parte superior; RC2I) reactor control del sistema parte inferior, y RC2S) reactor control del sistema parte superior.

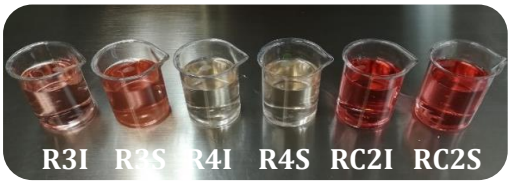


Figura 13. Muestras de la 3º experimentación en los reactores con la especie *Phragmites australis* (foto propia).

La tabla 3 consigna las mediciones y características durante la tercera experimentación siguiendo los criterios considerados previamente.

Resultados 4° experimentación

Considerando los criterios de las abreviaturas explicados con anterioridad, las muestras de la cuarta experimentación en el sistema con la especie *Eichhornia crassipes*, aparecen en la figura 14 y las muestras en el sistema con *Phragmites australis* aparecen en la figura 15. En la tabla 4 se observa el porcentaje de remoción durante esta experimentación.

Tabla 3. Porcentaje de remoción en la 3º experimentación.

M	500 ml de efluente con colorante violeta básico 3					
E	*Eichhornia crassipes*			*Phragmites australis*		
UE	R1	R2	RC1	R3	R4	RC2
Ph	19.47	21.23	12.11	19.37	30.15	15.24
T	54.51	70.72	29.54	85.10	79.80	61.57
CV	57.15	66.15	14.42	75.81	64.62	18.38
SDT	-208.05	-218.77	-168.20	-51.72	-45.98	-31.03
SS	64.91	73.10	52.63	94.74	79.82	73.25
DBO_5	--------	22.51	--------	--------	70.09	--------
DQO	-252.49	90.80	-174.33	-43.68	-93.10	4.02
CE	-202.82	-215.63	-165.16	-49.44	-43.50	-27.68
Fuente: elaboración propia						

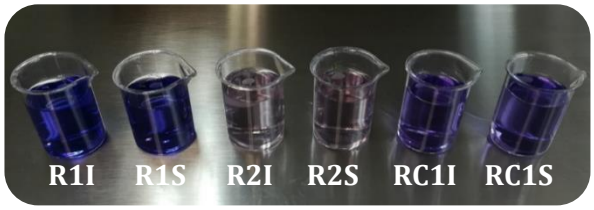


Figura 14. Muestras de la 4º experimentación en los reactores con la especie *Eichhornia crassipes* (foto propia).

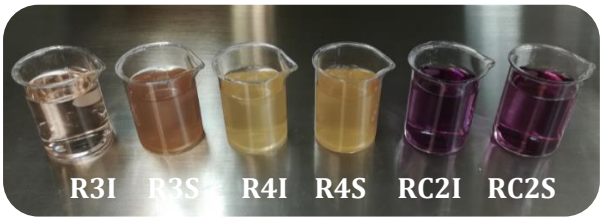


Figura 15. Muestras de la 4º experimentación en los reactores con la especie *Phragmites australis* (foto propia).

Resultados 5° experimentación

Los resultados de la quinta experimentación en el sistema con la especie Eichhornia crassipes se observan en la figura 16.

Figura 16. Muestras de la 5º experimentación en los reactores con la especie *Eichhornia crassipes* (foto propia).

Tabla 4. Porcentaje de remoción en la 4º experimentación.

M	500 ml de efluente con colorante azul directo 98					
E	*Eichhornia crassipes*			*Phragmites australis*		
UE	R1	R2	RC1	R3	R4	RC2
Ph	8.84	10.57	5.97	10.47	15.94	8.30
T	64.82	87.47	75.12	97.55	83.78	71.30
CV	60.82	74.46	19.93	87.65	37.87	21.71
SDT	-3477.78	-3966.67	-3166.67	-2083.33	-2550.00	-1583.33
SS	69.79	92.12	81.17	94.13	86.08	80.25
DBO_5	--------	65.68	--------	--------	88.12	--------
DQO	92.59	75.41	86.96	87.33	83.67	91.44
CE	-3455.56	-3988.89	-3233.33	-2079.17	-2550.00	-1562.50
Fuente: elaboración propia						

Los resultados de la quinta experimentación en el sistema con la especie *Phragmites australis* se observan en la figura 17.

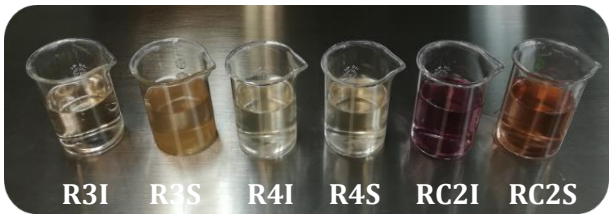


Figura 17. Muestras de la 5º experimentación en los reactores con la especie *Phragmites australis* (foto propia).

Finalmente, la tabla 5 muestra el porcentaje removido durante la quinta experimentación. Se observó la capacidad de las especies *Phragmites australis* y *Eichhornia crassipes* para remover el color de los efluentes textiles en niveles superiores al 50%. No obstante, los resultados de cada experimentación fueron diferentes debido a: (1) la naturaleza química de cada efluente y (2) la capacidad de remoción específica de cada sistema, dada por la especie vegetal utilizada y por los procesos aerobios o anaerobios suscitados en cada caso. Además, se tomaron dos muestras por colorante tratado en cada reactor: una en la parte inferior y otra en la superior.

Tabla 5. Porcentaje de remoción en la 5º experimentación.

M	500 ml de efluente con colorante amarillo disperso 3					
E	*Eichhornia crassipes*			*Phragmites australis*		
UE	R1	R2	RC1	R4	R5	RC2
Ph	7.81	10.29	1.82	5.67	10.07	1.38
T	31.03	50.96	-56.32	78.45	77.87	49.43
CV	62.50	71.85	7.73	88.51	86.84	16.23
SDT	-6655.56	-7811.11	-5100.00	-4000.00	-5616.67	-2933.33
SS	-67.32	26.80	-169.28	92.16	88.24	47.06
DBO_5	--------	73.39	--------	--------	87.40	--------
DQO	-427.20	-120.69	-1064.75	54.02	50.57	-443.68
CE	-4640.74	-5174.07	-3381.48	-2605.56	-3733.33	-1927.78
Fuente: elaboración propia						

Al comparar nuestros resultados con la información disponible acerca del uso específico de la fitorremediación en el tratamiento de agua residual textil o de efluentes con colorantes en general, encontramos que se han empleado éstas y otras especies vegetales, cuyas eficiencias de remoción se muestran a continuación.

Davies et., al (2005), usaron un humedal a flujo vertical con la especie *Phragmites australis*, para la degradación del colorante azoico naranja ácido 7, con eficiencias de remoción de hasta 70% de color y 60% de DQO.

Mahmood et al., (2005), construyeron un reactor a nivel laboratorio, donde se experimentó con *Eichhornia crassipes* para tratar agua residual textil durante un TRH de 96 horas; se lograron eficiencias de remoción de pH de 56% y reducción de DBO y DQO entre 40 y 70%.

Rizwana et al., (2014), usaron *Eichhornia crassipes* para tratar agua residual de industrias textiles, con TRH de 96 horas; reportaron eficientes reducciones en las concentraciones de sólidos totales, pH y conductividad.

Saeed y Sun (2013), experimentaron con un sistema que integraba dos humedales artificiales: uno a flujo vertical y otro de flujo subsuperficial con soporte de arena sílica y bagazo de caña; utilizaron las especies *Phragmites australis*, *Dracaena sanderiana* y *Asplenium platyneuron* para tratar agua residual textil. Tras 15 semanas de experimentación, reportaron eficiencias de remoción de color de 61-79% para la parte sometida a flujo subsuperficial, y de 37-61% para el área con flujo vertical. Otros valores de remoción (para ambas secciones), fueron: DQO 60-90%; DBO 74-95%; turbidez 50-90%, y SST hasta 62%.

Sivakumar et al., (2013), usaron *Eichhornia crassipes* para tratar agua residual textil con un TRH de 15 días. La remoción de color fue baja al principio, pero después fue

aumentando hasta alcanzar valores entre 30 y 90%; parámetros como DBO, DQO y SDT, presentaron remociones de hasta 90%.

Si comparamos los datos anteriores con los resultados reportados en este trabajo, podemos afirmar que nuestra investigación fue exitosa, pues se alcanzaron porcentajes de remoción considerables, aunque disímiles, según la especie vegetal utilizada. En general, la fitorremediación de los efluentes de la ESIT contaminados con colorantes, arrojó mejores resultados en los experimentos efectuados con la especie *Phragmites australis*, con remociones de color de 50-85%; turbidez 70-85%; SST entre 55–94%; DBO de 74 a 88%, y DQO entre 60 y 90%. Por su parte, la especie *Eichhornia crassipes* mostró remociones de color de 50-75%; turbidez 48–75%; sólidos suspendidos 62-75%; DBO 66–73% y DQO del 72 al 93%. Sin embargo, y a pesar de que se logró una buena remoción de la coloración presente en los efluentes de la ESIT, no fue posible obtener un 100% de transparencia, debido principalmente a las sustancias húmicas generadas por las plantas empleadas en el tratamiento y (como se evidenció en el caso de los controles) al reciclaje de las sustancias removidas.

También es necesario señalar que el empleo de humedales artificiales para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes, promueve una alcalinización en el efluente tratado, lo cual, en términos comparativos, equivale el tratamiento químico convencional realizado en la ESIT para la remoción de color; no obstante, aunque con ambos procesos se alcanzan porcentajes de remoción similares (60-80%), la fitorremediación no consume reactivos químicos para su funcionamiento.

Por otro lado, resulta notable la alta tolerancia que ambas especies mostraron ante los efluentes textiles. Sin embargo, parámetros como la conductividad y los Sólidos Disueltos Totales (SDT), aumentaron considerablemente en ambos sistemas: ¡en algunos casos hasta 5 veces la concentración inicial! Esto sugiere que en los humedales deben ocurrir transformaciones fisicoquímicas que disparan los valores de tales parámetros. No existe bibliografía que explique a detalle este comportamiento, por lo que, de momento, podemos asociar el incremento de los SDT a la transformación de los SS, pues estos últimos consisten en partículas relativamente grandes que se transforman en partículas cada vez más pequeñas cuando se someten a tratamiento; esto se puede apreciar claramente en las experimentaciones donde hubo remociones de hasta 90% de SS, y a la par hubo un aumento de los SDT de hasta 40 veces la concentración inicial. En el mismo sentido, la conductividad es directamente proporcional a los SDT.

Cabe resaltar que en el sistema de *Phragmites australis*, los contaminantes comenzaron a precipitar en la superficie del medio de control, formando una capa delgada. Se investigó si el precipitado era únicamente superficial y se corroboró que sí, pues no se encontró a otras profundidades sino en zonas específicas en torno a la rizósfera, lo cual sugiere la existencia de una "rizofiltración" del contaminante en el sistema o la existencia de micrositios oxidantes que facilitan dicha precipitación en torno a las raíces.

Con respecto a los medios de control cabe destacar que, aun cuando existió una ligera remoción de ciertos componentes —principalmente por medios físicos—, ésta no fue comparable con las remociones observadas en los sistemas que sí contenían especies vegetales. Esto demuestra la importancia de las especies vegetales en los sistemas, pues su presencia trae aparejado el desarrollo de microorganismos involucrados en la degradación de la materia —proceso fundamental del tratamiento mediante humedales artificiales—, en tanto que, en ausencia de plantas, es difícil que dichos organismos proliferen.

Conclusiones

Este trabajo demostró que es posible obtener una eficiente remoción del color de las aguas residuales provenientes de los procesos de teñido realizados en la ESIT, sin la necesidad de usar reactivos químicos adicionales. La evaluación del porcentaje de remoción del color de los efluentes de la ESIT —usando la fitorremediación basada en dos especies vegetales: *Eichhornia crassipes y Phragmites australis* —, mostró mejores resultados con la segunda especie, por lo que puede considerarse la más apta para implementar este tipo de sistemas. No obstante, en términos generales, ambas presentaron buena respuesta al suministro de los efluentes con colorantes; en consecuencia, dadas sus formas vegetativas disímiles, bien podrían complementarse en un humedal de tipo mixto.

Además de un mejor desempeño en la remoción del color, la especie *Phragmites australis* ofrece otras ventajas respecto a *Eichhornia crassipes*, tales como |una mayor tolerancia a la temperatura, crecimiento y reproducción más aceleradas, buen desarrollo de raíces y menor requerimiento de agua. Por otra parte, el tamaño de partícula del material empleado como sustrato resultó adecuado y propició una excelente filtración del efluente.

Los parámetros pH, SS, DQO y turbidez, disminuyeron sus concentraciones hasta niveles muy aceptables si se les compara con las experimentaciones llevadas a cabo por los autores consultados. No obstante, hay que tener en cuenta que los SDT y la conductividad aumentaron notablemente sus concentraciones finales, por lo que

sería necesario revertir esa tendencia en caso de una futura aplicación.

Como ya se mencionó, no se obtuvo un agua 100% cristalina de manera posterior al tratamiento, pues ambos sistemas de experimentación proporcionaron cierta coloración a los efluentes tratados, atribuible al humus generado por las especies vegetales. Por último, cabe señalar que la eficiencia de remoción de color en el sistema con *Eichhornia crassipes*, no cumple con el requerimiento establecido en la norma PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, la cual exige eliminar el 85% de color en los efluentes que sean descargados en cuerpos receptores. Para el caso del sistema basado en *Phragmites australis*, se alcanza apenas el límite porcentual establecido, por lo que sería deseable su perfeccionamiento. No obstante, en términos comparativos, ambos sistemas igualan las eficiencias de remoción de color alcanzadas mediante el tratamiento químico convencional llevado a cabo en la ESIT (60–80%), por lo que bien pueden considerarse como un método alternativo de tratamiento con bajo impacto ambiental y menores costos.

Referencias

Arias C. A., Brix H. (2003). Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales. Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 13: 17 - 24

Ayala R., González G. (2008). Apoyo didáctico en la enseñanza – aprendizaje de la asignatura de plantas de tratamiento de aguas residuales. Tesis de grado, Universidad de San Simón, Cochabamba, Bolivia.

Comisión Nacional del Agua (CNA). (2017). Situación del subsector agua potable, alcantarillado y saneamiento.

Davies L C., Carias C. C., Novais J. M., Martins-Dias S. (2005). Phytoremediation of textile effluents containing azo dye by using Phragmites australis in a vertical flow intermittent feeding constructed wetland. Ecological Engineering, 25: 594-605.

Dias A. A., Sampaio A., Bezerra R. M. (2007). Environmental applications of fungal and plant systems: decolourization of textile wastewater and related dyestuffs. En Singh S. N., Tripathi, R. D. (Ed.), Environmental Bioremediation Technologies, 1° Ed. Springer, p. 445 – 463.

Environmental Protection Agency (EPA). (1988). Design manual. Constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewater treatment.

Gauss M., Cáceres V., Fong N. (2004). Investigaciones y experiencias con biofiltros en Nicaragua y Centroamérica. Simposio Internacional de Tecnologías Alternativas en Agua y Saneamiento para Pequeñas Localidades llevada a cabo en Lima, Perú. Organización Panamericana de la Salud.

Guevara M. F., Ramírez L. J. (2015). Eichhornia crassipes, su invasividad y potencial fitorremediador. La Granja: Revista de Ciencias de la Vida, 22 (2): 5-11.

Haiming W., Jian Z., Huu N., Wenshan G., Zhen H., Shuang L., Jinlin F., Hai L. (2014). A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. Bioresource Technology, 175: 594-601.

Kabra A. N., Khandare R. V., Waghmode T. R., Govindwar S. P. (2012). Phytoremediation of textile effluent and mixture of structurally different dyes by Glandularia pulchella (Sweet) Tronc. Chemosphere, 87: 265-272.

Khandare R. V., Kabra A. N., Kurade M. B., Govindwar S. P. (2011). Phytoremediation potential of Portulaca grandiflora Hook. (Moss Rose) in degrading a sulfonated diazo reactive dye Navy Blue HE2R (Reactive Blue 172). Bioresource Technology, 102: 6774-6777.

Mahmood Q., Zheng P., Islam E., Hayat Y., Hassan M. J., Jilani G., Jin R. C. (2005). Lab scale studies on water hyacinth (Eichhornia crassipes) for biotreatment of textile wastewater. Caspian Journal of Environmental Sciences, 3 (2): 83-88.

Manu B., Chaudhari S. (2002). Anaerobic decolourization of simulated textile wastewater containing azo dyes. Bioresource Technology, 82 (3): 225-231.

Núñez R. A., Meas Y., Ortega R., Olguín E. J. (2004). Fitorremediación: fundamentos y aplicaciones. Ciencia, 55 (3): 69- 82.

O´Neill C., Hawkes F. R., Hawkes D. L., Lourenço N. D., Pinheiro H. M., Delée, W. (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74: 1009 – 1018.

Pereira L. R., Alves, M. S. (2012). Dyes – Environmental Impact and Remediation. En Malik, A., Grohmann, E. (Eds), Environmental Protection Strategies for Sustainable Development. Strategies for Sustainability, India y Alemania: Springer.

Rizwana M., Darshan M., Nilesh D. (2014). Phytoremediation of textile waste water using potential wetland plant: eco sustainable approach. International Journal of Interdisciplinary and Multidisciplinary Studies (IJIMS), 1 (4): 130-138.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77: 247-255.

Saeed T., Sun G. (2013). A lab-scale study of constructed wetlands with sugarcane bagasse and sand media for the treatment of textile wastewater. Bioresource Technology, 128: 438-447.

Shehzadi M., Afzal M., Umar M. K., Islam E., Mobin A., Anwar S., Mahmood Q. K. (2014). Enhanced degradation of textile effluent in constructed wetland system using Typha domingensis and textile effluent-degrading endophytic bacteria. Water Research, 58: 152-159.

Sivakumar D., Shankar D., Vijaya A., Valarmathi M. (2013). Constructed wetland treatment of textile industry wastewater using aquatic macrophytes. International Journal of Environmental Sciences, 3 (4): 1223-1232.

Watharkar A., Khandare R., Kamble A., Mulla A., Govindwar S. Jadhav J. (2012). Phytoremediation potential of Petunia grandiflora Juss, an ornamental pant to degrade a disperse, disulfonated triphenylmethane textile dye Brilliant Blue G. Environmental Science and Pollution Research International, 20 (2): 939-949.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Influencia de la dosificación de dos adsorbentes en la remoción de Cd (II) en solución acuosa

García Albortante Julisa*, Mijangos Ramírez Martha Beatriz, Barceló Quintal Icela Dagmar, Solís Correa Hugo Eduardo, Osornio Berthet Luis Jesús

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

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

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Langmuir,
dosis

Keywords:
Langmuir,
dose

RESUMEN

La adsorción es una técnica alternativa para la remoción de metales en solución acuosa, su diseño es de bajo costo y genera cantidades mínimas de residuos. En esta investigación se utilizó el modelo de Langmuir para determinar la influencia en el comportamiento adsortivo del Cd (II) con diferentes dosis de adsorbente (bagazo de cebolla y bagazo de coco), respectivamente. Se utilizó el contacto batch con pH y temperatura constante. El área superficial fue mayor para el bagazo de cebolla y los grupos funcionales en ambos adsorbentes fueron asociados a celulosa, hemicelulosa y lignina. Las capacidades máximas de adsorción (q_{max}) fueron de 79.36 y 50.32 mg. g^{-1}, respectivamente, empleando 0.5 g de adsorbente. Por lo que el uso de estos adsorbentes sin modificación química son materiales viables para adsorber Cd (II).

ABSTRACT

Adsorption is an alternative technique for the removal of metals in aqueous solution, it is design is low cost and generates minimal amounts of waste. In this investigation, the Langmuir model was used to determine the influence on the adsorptive behavior of Cd (II) with different doses of adsorbent (onion bagasse and coconut bagasse), respectively. Batch contact with constant pH and temperature was used. The surface area was greater for onion bagasse and the functional groups in both adsorbents were associated with cellulose, hemicellulose and lignin. The maximum adsorption capacities (qmax) were 79.36 and 50.32 mg. g-1, respectively, using 0.5 g of adsorbent. Therefore, the use of these adsorbents without chemical modification are viable materials for adsorbing Cd (II).

Introducción

La adsorción es una técnica físico química alternativa y competitiva en el tratamiento de aguas residuales que contienen metales con bajas concentraciones, debido a su simplicidad de diseño es de bajo costo, generando cantidades mínimas de residuos, los cuales pueden ser tratados químicamente para la recuperación de los metales (Perry, 2001; García et al., 2018). Este proceso utiliza diversos materiales como algas, plantas, productos agroindustriales, de fácil disponibilidad, como por ejemplo el olote de maíz, la cáscara de coco, residuos de cebolla, que son sólidos que se generan en grandes cantidades (SAGARPA, 2012) y que pueden emplearse como la fase sólida o adsorbente en este tratamiento con la fase líquida, que contiene a las especies disueltas (iones metálicos) que son transferidos hacia la fase sólida, quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente.

El contacto entre la fase sólida y líquida es llevado a cabo mediante dos técnicas: unidades por lotes (experimentos en reactores batch) y columnas de lecho fijo, donde se obtienen valores óptimos de los distintos parámetros que influyen en el proceso de adsorción a partir de los cuales es posible estudiar las condiciones aplicables a un proceso real.

Para ello se requiere un conocimiento previo de las condiciones más favorables en que se produce este fenómeno, ya que la capacidad de adsorción se ve afectada principalmente por la naturaleza de la sustancia a remover, la estructura y características del solido adsorbente, así como por las condiciones experimentales tales como el pH, temperatura, concentración de metal, competencia con otros iones, tamaño de partícula y la dosis de adsorbente empleado (García et al., 2016; Veneu et al., 2013; Abdel y El, 2014), siendo este último un parámetro importante que determina la eficiencia del adsorbente para remover iones metálicos a partir de una concentración inicial, debido a que proporciona mayor superficie y disponibilidad de sitios activos, lo que conlleva a porcentajes de remoción más altos (Hossain, et al., 2012; Ghaedy et al., 2013); sin embargo la capacidad de adsorción disminuye cuando la dosis de adsorbente aumenta como resultado de una menor relación de adsorbato que interactúa con los sitios activos (Ahalya et al., 2003; Abdel y El, 2014). Considerando lo anterior es importante continuar investigando las variables que influyen en el proceso de adsorción cuando se utilizan residuos sin modificación química, que permitan aportar resultados acerca de los mecanismos de adsorción, para reducir los ensayos de laboratorio y en consecuencia el desarrollo de adsorbentes económicamente atractivos comparados con productos empleados en la actualidad.

Por lo que el objetivo de esta investigación fue el de determinar la influencia en el comportamiento adsortivo del Cd (II) en solución acuosa empleando diferentes dosis de adsorbente (bagazo de cebolla y de coco), respectivamente, con un pH y temperatura constante.

Metodología

Preparación y caracterización del bagazo de cebolla (BCe) y bagazo de coco (BCo)

Los sólidos utilizados en este estudio se recolectaron por separado, la cáscara de cebolla en la central de abastos, y la de coco se obtuvo del balneario las termas en Atotonilco, en Zacualpan de Amilpas, Morelos, la cáscara de cebolla se molió en una licuadora y la de coco se trituro en un molino de 72 martillos marca azteca, modelo 301085. Posteriormente cada adsorbente fue tamizado y se trabajó con el recolectado de la malla tipo Tyler No. 325 (<0.044 mm). Se realizó la determinación del Área superficial (BET) en un equipo marca BEL, modelo BELSORP, se obtuvieron los grupos funcionales de cada adsorbente empleando un espectrofotómetro infrarrojo, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10 y se determinó la concentración de cadmio en cada adsorbente posterior a una digestión ácida y empleando un espectrofotómetro de Absorción atómica marca Thermo Elemental modelo SOLAAR M6 (AA).

Tiempo de contacto para los adsorbentes

El tiempo de contacto es uno de los parámetros importantes para realizar la adsorción, ya que de este depende que se llegue al equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente (Misihairabgwi et al., 2014). El tiempo de contacto para el bagazo de cebolla (BCe) se obtuvo con una prueba preliminar con 30 ml de solución de nitrato de cadmio $Cd(NO_3)_2$. 4 H_2O y 2 g de BCe con diferentes tiempos (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 min). Para el caso del bagazo de coco (BCo) se utilizó 20 min de tiempo de contacto (García et al., 2018).

Estudios de adsorción por lotes con diferentes dosis de bagazo de cebolla (BCe) y bagazo de coco (BCo)

Todas las adsorciones se realizaron por contacto batch, por triplicado, con un volumen de 40 ml y 8 concentraciones diferentes (90-1216 ppm) de Cd (II). Para determinar la influencia de la dosificación de adsorbente, se mantuvieron las condiciones de temperatura (25 °C a °± 0.1 °C), pH (5 ±0.1) y agitación constante (100 rpm). Posteriormente se filtraron y la concentración de metal no adsorbida se determinó empleando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo elemental modelo SOLAAR M6. Este procemiento se repitió con cada dosis de adsorbente para las diferentes concentraciones de cadmio.

Isotermas de adsorción

Con los resultados de la concentración de equilibrio determinada en la A.A. y el cálculo de la capacidad de remoción (qe), se elaboraron las isotermas experimentales de adsorción para el Cd (II) con el bagazo de cebolla y el bagazo de coco, con 0.5, 1 y 2 g, respectivamente.

Se empleó el modelo de Langmuir para determinar los parámetros (qmax, K, R^2) que permitan explicar la influencia en la eficiencia de remoción del metal, así como en la capacidad máxima de remoción de Cd (II), para cada dosis empleada de los adsorbentes mencionados.

Resultados y discusión

Caracterización del bagazo de cebolla (BCe)y el de coco (BCo)

El área superficial específica determinada en cada adsorbente fueron pequeñas comparadas con un carbón activado (Misihairabgwi et al., 2014), sin embargo, el bagazo de cebolla presentó mayor área superficial que el de coco (Tabla 1), lo que permite inferir que posiblemente presentara mayor porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con el metal en estudio.

Tabla 1. Áreas superficiales y tamaño de poro del bagazo de cebolla y de coco.

Material adsorbente	Área superficial m^2/g	Dporo (nm)
BCo	1.7 ± 0.02	32.15
BCe	3.1 ± 0.03	28.51

En los resultados de la espectroscopia infrarroja del bagazo de cebolla (BCe) y el de bagazo de coco (BCo), los resultados determinados fueron similares para los dos materiales, se encontraron con picos entre 3200 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} (grupos OH-), 1600 cm^{-1} y 1680 cm^{-1}(C=C), 1540 cm^{-1} y 2420 cm^{-1} (C=O), 1375 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} (CH3), 1300 cm^{-1} y 1565 cm^{-1} (CH2), 1000 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} (C-O), 830 cm^{-1} y 900 cm^{-1} (CH) que corresponden a enlaces que forman parte de grupos funcionales que pertenecen a estructuras de la celulosa, hemicelulosa y lignina que forman parte de la estructura de los adsorbentes (Barranco, 2015; Mijangos, 2017) que se relacionan con la adsorción entre los grupos funcionales y los metales adsorbidos.

Concentración metálica

La concentración de Cd (II) determinada en el BCe presentó concentraciones por debajo del límite de detección en flama, sin embargo, para el bagazo de coco la concentración fue de 0.164 (mg/Kg) (Tabla 2).

Los parámetros utilizados por el equipo de AA para la determinación de cadmio utilizando la técnica de flama fueron: LD= 0.02 (mg/L), λ= 228.8 nm, Slit = 0.5 nm.

Tabla 2. Concentraciones de Cd en los sólidos adsorbentes (Elaboración propia).

Adsorbente	mg/Kg
BCe	<LD
BCo	0.164± 0.004

Tiempo de contacto para el bagazo de cebolla (BCe)

Los resultados de la prueba preliminar con contacto Batch con el BCe en diferentes periodos de tiempo para la remoción de Cd (II), denoto que en 5 min se logra una remoción con alto porcentaje de metal (94 %), aumentando lentamente, hasta la saturación del sólido en un tiempo de 15 minutos, con un porcentaje máximo de remoción final de 97.01 %(Figura 1), comparado con el tiempo de contacto reportado en la investigación de Barranco (2015) para el bagazo de coco sin modificación química fue menor (20min).

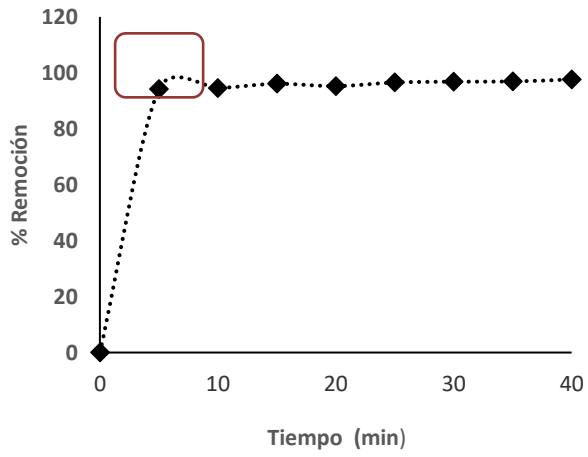


Figura 1. Porcentaje de remoción de Cd (II) con BCe.

Isotermas de adsorción experimentales para el bagazo de cebolla (BCe) y bagazo de coco (BCo)

Al graficar la concentración de equilibrio (Ceq) con los mg de metal removido por g de adsorbente (qe), se puede observar que cuando se utilizaron 0.5 g de bagazo de cebolla, la capacidad de remoción fue mayor y creciente, hasta llegar al equilibrio tendiendo a una isoterma tipo I (Figura 2).

Para la isoterma con 1 y 2 g, la tendencia de la capacidad de adsorción (qe) fue menor comparada con la dosis de 0.5 g. En estas isotermas experimentales no se alcanza el equilibrio.

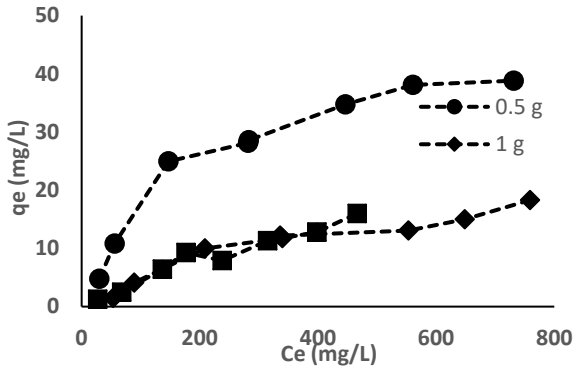


Figura 2. Isotermas de adsorción con BCe.

Para el bagazo de coco, se observó una tendencia similar para la dosis de 0.5 g, es decir la adsorción aumenta hasta llegar al equilibrio, siguiendo la tendencia de una monocapa, pero esta adsorción es menor, comparada con la del bagazo de cebolla, debido a que el área superficial resulto ser mayor que la del bagazo de coco. En la dósis de 1 g, la capacidad de remoción (qe) presentó un comportamineto creciente pero sin lograr completamente el equilibrio, con la dosis de 2 g , la capacidad de adsorción (qe) es mayor comparada con las anteriores y no tiene una tendencia clara al equilibrio.

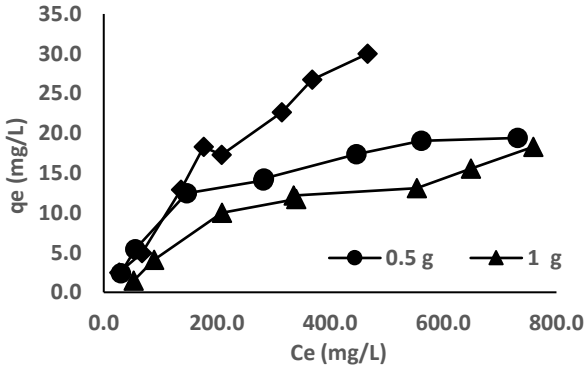


Figura 3. Isotermas de adsorción con BCo

Para determinar la variación de la eficiencia del proceso de adsorción y la capacidad de adsorción en ambos adsorbentes, se seleccionó la concentración más baja de Cd (II) (90 ppm) y se graficó el porcentaje de remoción con la capacidad de adsorción y las diferentes dosis de bagazo de cebolla (BCe) y bagazo de coco (BCo) (0.5, 1 y 2 g) (Figura 4 y Figura 5). En la figura 4, se observó que el porcentaje de remoción aumentó de 60 a 90 % cuando se incrementó la dósis de bagazo de cebolla, este comportamiento se puede atribuir al incremento de la superficie y la disponibilidad de sitios activos en las diferentes dosis de adsorbente que incremento la remoción de Cd (II), sin embargo, la capacidad de adsorción disminuyó de 4.8 a 1.2 mg.g-1, debido a una disminución en la relación de adsorbato y sitios activos (Figura 4).

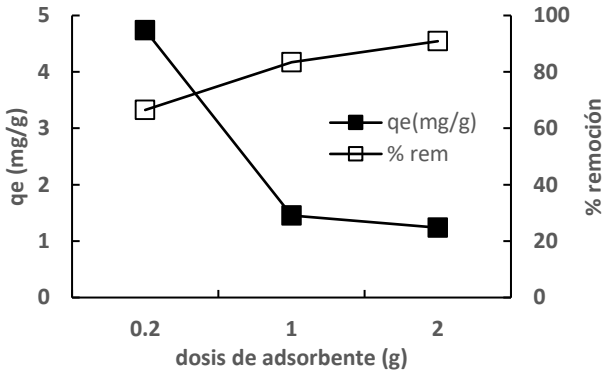


Figura 4. Efecto de la dosis de adsorbente (BCe).

En cuanto al porcentaje de remoción del bagazo de coco se presentó un aumento no tan significativo como en el del bagazo de la cebolla. Con la dósis de 0.5 g de BCo se obtuvo un porcentaje de remoción de 66 % de Cd (II), con 1 y 2 g se mantuvo constante (69 %) (Figura 5). Este comportamiento podría explicarse por la formación de agregados del bagazo de coco a dosis más altas, lo que disminuyó la superficie efectiva para la remoción del metal. En cuanto a la capacidad de adsorción (qe), esta presentó la misma tendencia que en el bagazo de cebolla, disminuyo de 11 a 0.8 mg.g^{-1}, cuando la dosis de adsorbente se incrementó (Kumar y Gaur, 2011).

Los resultados anteriores coinciden con las investigaciones de Abde et al. (2007) que utilizó cáscaras de arroz, mazorcas de maíz y aserrín con diferentes proporciones, donde la capacidad de adsorción más alta resultó con la dósis de adsorbente más pequeña; Abdel y El (2014), utilizaron diversas dósis de un alga llamada *Anabaena* en la adsorción de Cd (II) y Pb (II), obteniendo una disminución en la capacidad de adsorción (qe); Ghaedi et al. (2013) empleo *Trichoderma reesei* para la remoción de Co (II), Cu (II), Ni (II), Pb (II) y Cd (II) con pH constante y concentraciones bajas de cada metal, obteniendo capacidades máximas de remoción de 9.43 a 0.37 mg. g^{-1}.

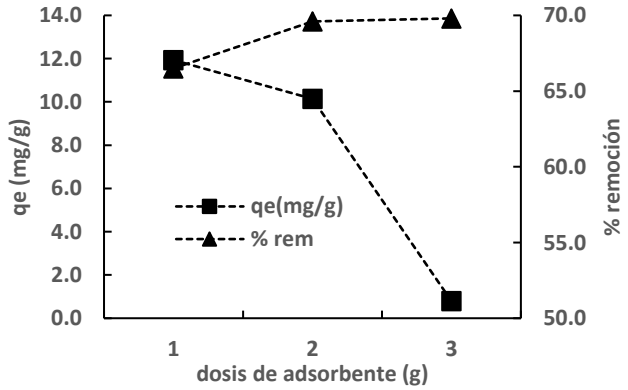


Figura 5. Efecto de la dosis de adsorbente (BCo)

Para determinar las capacidades máximas de remoción (qmax) en el bagazo de cebolla y en el bagazo de coco, se utilizó el modelo de Langmuir, donde se observó que los datos experimentales del bagazo de cebolla se ajustaron en su totalidad al modelo lineal cuando la dosis de adsorbente fue menor (Figura 6).

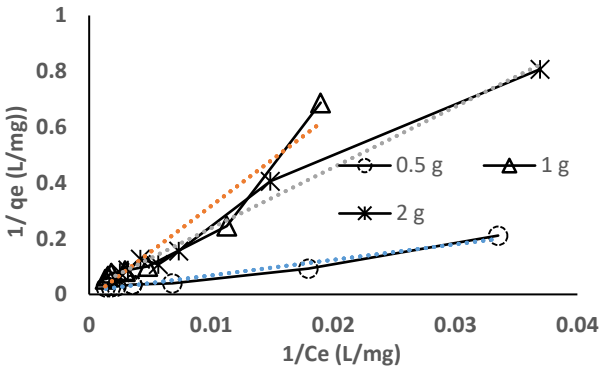


Figura 6. Isotermas de Langmuir para el BCe

Con respecto a la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) , el comportamiento preliminar de la capacidad de adsorción del bagazo de cebolla con Cd (II) se confirmó, ya que, se obtuvo una capacidad máxima de remoción de 79.36 $mg.g^{-1}$ cuando se utilizó 0.5 g de adsorbente y esta disminuyó conforme el adsorbente aumentó ((Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros de Langmuir para (BCe).

Dosis de bagazo de cebolla (BCe) (g)		
g	R^2	qm ($mg.g^{-1}$)
0.5	0.9747	79.36
1	0.9293	68.05
2	0.9066	50

Para el caso del bagazo de coco, el modelo de Langmuir se ajusto con una mayor correlación para 0.5 g de adsorbente (Figura 7).

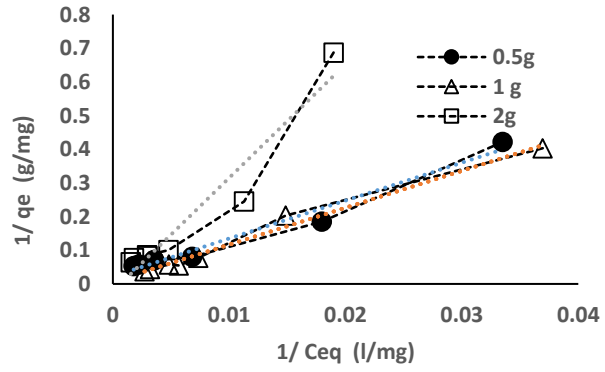


Figura 7. Isotermas de Langmuir para el BCe.

La capacidad máxima de remoción para el bagazo de coco, se comportó de forma similar. Se obtuvo una q_{max}=50 $mg.g^{-1}$ con 0.5 g de este adsorbente y conforme se incrementó la dosis de bagazo de coco, la capacidad máxima de adsorción disminuyó hasta 14 $mg.g^{-1}$.

Tabla 4. Parámetros de Langmuir para (BCo).

Dosis de bagazo de coco (BCo) (g)		
g	R^2	qm ($mg.g^{-1}$)
0.5	0.9865	50.32
1	0.9635	45.05
2	0.9289	14.02

Comparando las capacidades máximas de adsorción en el bagazo de cebolla y el bagazo de coco, se obtuvo una mayor capacidad de adsorción para el bagazo de cebolla, debido a que es un sólido que presentó mayor área superficial (Tabla 1).

Conclusiones

Con base en los resultados anteriores, se concluye que el aumento de masa o adsorbente en los estudios de adsorción mediante ensayos batch con pH y temperatura constante es un parámetro que influye de manera significativa en la eficiencia de remoción y en la capacidad máxima de adsorción.

Donde la dosis de adsorbente más favorable es cuando se encuentra en menor cantidad permitiendo la mayor eficiencia de remoción de Cd (II). De tal modo que, el bagazo de cebolla y el bagazo de coco pueden ser utilizados como materiales eficientes de bajo costo para la remoción de concentraciones de Cd (II) en solución acuosa permitiendo que dichas concentraciones se ajusten a la normatividad ambiental.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para la realización de esta investigación a las instalaciones del Área de química y Fisicoquímica Ambiental.

Referencias

Abdel-Ghani, N. T., y El-Chaghaby, G. A. (2014). Biosorption for metal ions removel from aqueous solutions: A review of recent studies. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 3: 24-42.

Abdel-Ghani N, Hefny M, El-Chaghaby G. (2007). Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *International Journal of environmental Science and Technology*, 4:67-73.

Ahalya, N., Ramachandra, T. V., Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of Heavy Metals. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 7: 71-79.

Barranco B. H. (2015). Evaluación de la capacidad de adsorción del bagazo de coco y el olote de maíz para remoción de cobre y plomo en aguas residuales. Proyecto terminal de investigación en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.

Hossain M a, Ngo HH, Guo WS, Setiadi T. (2012). Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresoucer Technology*., 121:386-395.

García A. J., Barceló Q. I. D, Solís C. H.E., Salazar P. M. L. (2016). Bioadsorción de Pb (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos. V Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (CIDIQ), México, D.F, 77-82.

Ghaedi M, Hajati S, Karimi F, Barazesh B, Ghezelbash G. (2013). Equilibrium, kinetic and isotherm of some metal ion biosorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* 19: 987-992.

Kumar D, Gaur JP. (2011) Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass concentration, pretreatment and reuse. *Bioresource Technology*., 10:2529-2535.

Misihairabgwi J. M., Kasiyamhuru A., Anderson P., Cunningham C. J., Peshkur T. A., NcubeIgnatious I. (2014). Adsorption of heavy metals by agroforestry waste derived activated carbons applied to aqueous solutions. *Academic journals*. 14: 1579-1587.

Mijangos Ramírez Martha Beatriz. (2017). Bioadsorción de Cd (II) en agua residual utilizando cáscara de cebolla. Proyecto terminal de investigación en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.

SAGARPA (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación). (2012). Estudio de registró de producción de hortalizas.

Perry, R. H. (2001). Manual del ingeniero químico. 6ª Ed. Mexico: McGraw-Hill.

Veneu, D. M., Torem, M. L., Pino, G. A. (2013). Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain. *Minerals Engineering*, 48: 44 - 50.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Efecto de ciclos hidratación-deshidratación durante la germinación en semillas del género ferocactus

C. Monsalvo-Reyes*, J. R. Ortiz-Sanchez., M Martinez-Garcia., V.M. Salazar Rojas., J.E. Campos Contreras.

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Unidad de Biología y Prototipos. Laboratorio de Bioquimica Molecular. Av de los Barrios No1. Los Reyes Iztacala. Tlalnepantla. Edo de Méx. C.P. 54090

*Autor para correspondencia: reyesac2001@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Ferocactus recurvus, Germinación, Memoria de Hidratación.

Keywords:
Ferocactus recurvus, Germination, Memory Hidration.

RESUMEN

El proceso de germinación para la planta es una etapa arriesgada durante su ciclo de vida, en especial para aquellas pertenecientes a zonas áridas como ocurre con las cactáceas, que pasan por períodos discontinuos de hidratación, por lo que, la memoria de hidratación es un proceso vital y una adaptación natural para estas plantas. En el presente trabajo se utilizaron las semillas de *E. grusonii*, *F. clausen*, *F. peninsulae*, *F. pilosus*, *F. recurvus*; de las cuales únicamente la última de estas evidenció dicho fenómeno al expresar curvas de germinación similares a *F. peninsulae*, planta que en el 2014 fue confirmada la presencia de este proceso; la temperatura, además del agua, fue un factor de restricción en los ensayos, al someter a las especies a distintas temperaturas que afectaron en mayor medida la germinación conforme esta disminuyó.

ABSTRACT

The germination process for the plant is a risky stage during its life cycle, especially for those belonging to arid areas such as cacti, which go through discontinuous periods of hydration, so hydration memory is a process vital and a natural adaptation for these plants. In the present work the seeds of E. grusonii, F. clausen, F. peninsulae, F. pilosus, F. recurvus were used; of which only the last of these evidenced this phenomenon by expressing germination curves similar to F. peninsulae, a plant that in 2014 was confirmed the presence of this process; temperature, in addition to water, was a restriction factor in the tests, by subjecting the species to different temperatures that affected germination to a greater extent as it decreased.

Introducción

Las plantas son una parte vital de la biodiversidad convirtiéndose en un recurso esencial del planeta, teniendo suma importancia económica, cultural, alimenticia, medicinal, etc., a nivel mundial; debido a esto han tenido un desarrollo antropocéntrico (SCDB, 2009). México es un país megadiverso, en el que 60% de su territorio es árido o semi desértico, permitiendo así, el desarrollo de un gran número de cactáceas, por lo que posee más de la mitad de las casi 2,000 variedades de cactáceas y suculentas registradas ante la Red Mundial de Reservas de Biosfera de la Unesco y un alto índice de endemismo a nivel genérico (73%) y especie (78%) (Hernández y Godínez, 1994). Entre la diversidad presente de la familia cactaceae podemos destacar los cactus columnares (viejitos y tetechos); los cactus candelabriformes (cardones, órganos y pitayas); las biznagas y biznaguitas (chilitos); algunas trepadoras como los nopalillos (*Heliocereus* spp.); las pitahayas (*Hylocereus* spp.), y una gran variedad de nopales, entre otras, refiriéndonos a la zona del valle de Tehuacán-Cuicatlán, Puebla (Jiménez, 2011).

Las cactáceas al ser plantas angiospermas presentan la formación, dispersión y germinación de semillas, como eventos fundamentales en el ciclo de vida; fungiendo con la función de multiplicar y perpetuar la especie; por lo tanto, es el principal órgano reproductivo de la gran mayoría de las plantas superiores (Doria, 2010). La semilla es una unidad reproductiva compleja, que en especies de zonas áridas han desarrollado estrategias para germinar con poca humedad disponible y prolongadas sequías. Se ha reportado que semillas de algunas cactáceas pertenecientes al género *Ferocactus* responden a eventos de humedad discontinuos ("memoria de hidratación"), debido que en algunas especies se acorta el tiempo de germinación después de tratamientos de deshidratación comparado con tratamientos de humedad constante. Al ser el agua un factor limitante en los ambientes áridos, ésta juega un papel clave en la germinación de las plantas (Evenari, 1985) por lo que es un proceso de transición arriesgada para la semilla, sobre todo en este tipo de ambientes secos al no ser estables los periodos de humedad que se recibe (Dubrovsky, 1996; Cervantes y Martínez, 2000; López et al, 2014; Contreras et al, 2015).

Por otra parte, la propagación de plantas por medio de semillas es de gran importancia ecológica debido a que interviene en gran parte en el mantenimiento de la diversidad genética de las especies (Dubrovsky, 1998), por lo que, el presente trabajo tiene la finalidad de identificar el efecto de ciclos de hidratación-deshidratación en semillas del género *Ferocactus*.

Metodología

Se realizó la estandarización de técnicas para germinación en semillas de *E. grusonii* (Zacatecas, 2016), *F. clausen* (Zacatecas, 2018), *F. peninsulae* (Baja California, 2014), *F. pilosus* (Zacatecas, 2017), *F. recurvus* (Puebla, 2018); estableciendo la elaboración de 3 ensayos: T=15°C con fotoperiodo controlado (12 horas dia/noche), T=25°C con fotoperiodo del laboratorio y T=35°C con fotoperiodo controlado (12 horas dia/noche); todos con una humedad relativa constante del 60-65%.

Para cada uno de los ensayos, fueron extraídas 50 semillas de su fruto, separándolas de la pulpa para realizar un lavado de ellas, escarificándolas con solución de hipoclorito de sodio al 30% por 15 minutos y después fueron enjuagadas con agua hasta retirar por completo la solución; por especie se utilizaron dos cajas (una correspondiente al tratamiento de hidratación-deshidratación (HD) y otra al Control) con 25 semillas cada una, la caja petri fue revestida previamente con una capa de papel filtro humedecido con 6ml de agua destilada, preparadas las cajas fueron selladas con egapack para evitar la pérdida de humedad al interior.

Tratamiento de semillas

El tratamiento fue sujeto a un solo ciclo de HD (hidratación-deshidratación) que consiste en incubarlas bajo condiciones de germinación durante 3 días, desecación por 4 días en oscuridad total al envolver la caja petri con aluminio y finalmente se colocaron de nuevo en condiciones de germinación. Mientras que las semillas correspondientes al tratamiento control siempre mantuvieron las condiciones de germinación.

El tiempo medio de germinación fue calculado con $\frac{\Sigma G_i i}{\Sigma G_i}$, donde i es el día uno de germinación y G_i es el número de semillas germinadas en el dia 1 (Dubrovsky, 1996).

Separación de muestras

Las muestras fueron colocadas en tubos eppendorf para ser congeladas hasta la extracción de RNA de acuerdo a los siguientes tiempos:

1. T. cero: Después de ser escarificadas las semillas
2. T. deshidratación: Cuando el tratamiento se retiró de condiciones de germinación
3. T. hidratación: El tratamiento fue colocado en condiciones de germinación
4. T. germinación: La radícula mide medio centímetro

Extracción de RNA

El RNA fue extraído de las muestras congeladas utilizando el kit Direct-zol™ RNA MiniPrep Plus de la marca ZYMO RESEARCH con 50 -100 mg de semillas, siguiendo el protocolo del fabricante. Finalizada la extracción las muestras fueron congeladas a -70° C.

Resultados y discusión

En el primer ensayo las semillas que se sometieron a baja temperatura (15°C) no generaron las condiciones óptimas para la germinación, causando un lento desarrollo y la proliferación de hongos en las semillas, afectando su desarrollo, tardando en germinar 3 semanas por lo que no fueron incluidas en los análisis posteriores. Por otra parte, el ensayo elaborado a una temperatura de 25° C presentó el mayor porcentaje de germinación (Figura 1), sin embargo, no se observó en los tratamientos de deshidratación una clara evidencia de memoria de hidratación al germinar en un rango mayor de tiempo al esperado (Tabla 1).

Tabla 1. Registro diario correspondiente al ensayo de 25°C; en color azul se indica el tiempo de hidratación, amarillo deshidratación, rosa germinación y verde el total de germinación. Para *F. pilosus* (1C y 1HD), *F. clausen* (2C y 2HD), *F. recurvus* (3C y 3HD), *F. peninsulae* (4C y 4HD) y *E. grusonii* (5C y 5HD).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Tg
1C										25											25
1 HD												8									8
2C								25													25
2 HD											5	5			2						12
3C											11	14									25
3 HD											5				8		2				15
4C										2	12	2			2		2				20
4 HD															1		5				6
5C											5				6		2				13
5 HD																	6				6

Sin embargo, *F. recurvus* presentó la mejor curva patrón esperada en relación a *F. peninsulae* como se observa en la Figura 1a al germinar 4 días antes el tratamiento HD que las semillas control; *E. grusonii* fue la especie empleada como control negativo al no pertenecer al género *Ferocactus,* presentó los resultados esperados al verse afectada su germinación al deshidratarse (Figura 2a y 3a). Por otra parte *F. clausen* mantuvo el mismo tiempo de germinación con o sin deshidratación, pero se vio afectado un 50% el número de semillas germinadas en relación con su grupo control; mientras que *F. pilosus* tuvo una ligera disminución en el tiempo de germinación después de tener el tratamiento HD pero de igual manera que *F. clausen* su porcentaje de semillas germinadas se vio afectado (Figura 2a y 3a).

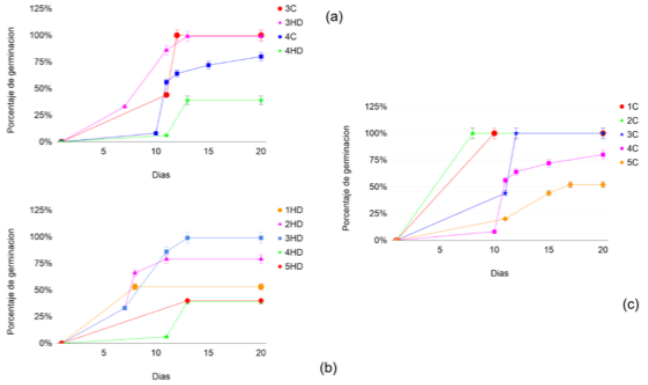


Figura 1. Efecto en la germinación en el ensayo de 25°C, (a) Curvas de germinación comparativas de *F. recurvus* (3C y 3HD) y *F. peninsulae* (4C y 4HD) para muestras Control y HD. (b) Curvas de germinación comparativas de todos los tratamientos HD; en color naranja de observa *F. pilosus,* en rosa *F. clausen,* en azul *F. recurvus,* en verde *F. peninsulae y* en rojo *E. grusonii* (c) Curvas de germinación comparativas de todos los tratamientos control; en color rojo de observa *F. pilosus,* en verde *F. clausen,* en azul *F. recurvus,* en rosa *F. peninsulae y* en naranja *E. grusonii*

El ensayo llevado a cabo a 35ºC mostró una disminución en el tiempo de germinación en relación a lo observado en pruebas anteriores (Tabla 1), lamentablemente se presentó el inconveniente de que la germinadora utilizada quemó las cajas por su proximidad a la resistencia que generaba calor, finalizando así el ensayo en su dia 13.

Tabla 2. Registro diario correspondiente al ensayo de 35°C; en color azul se indica el tiempo de hidratación, amarillo deshidratación, rosa germinación y verde el total de germinación. Para *F. pilosus* (1C y 1HD), *F. clausen* (2C y 2HD), *F. recurvus* (3C y 3HD), *F. peninsulae* (4C y 4HD) y *E. grusonii* (5C y 5HD).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	TG
1 C								2		9				11
1 HD													1	1
2 C							8	8	1	1				18
2 HD										2			3	5
3 C							4	3	3	1				11
3 HD										1			6	7
4 C							1			1				2
4 HD													5	5
5 C								2						2
5 HD														0

A esta temperatura se observó la mayor disminución en el tiempo de germinación, siendo más evidente para *F. recurvus* al germinar antes y 10% más que las semillas control (Figura 2b y 2c), por lo que el compararlas con *F. peninsulae* (Figura 2a) se observa presuntivamente un proceso de memoria de hidratación, por lo tanto, debe ser corroborado por un análisis genómico.

Por otro lado, *F. pilosus* con esta temperatura tuvo una disminución drástica en el porcentaje de germinación para las semillas que fueron deshidratadas, así como la disminución de la misma (Figura 2b y 2c); *F clausen* presentó una disminución en el tiempo de germinación, pero también se afectó su porcentaje de semillas germinadas en casi un 50% (Figura 2b y 2c), por lo que estas especies no serán consideradas para un análisis genómico posterior.

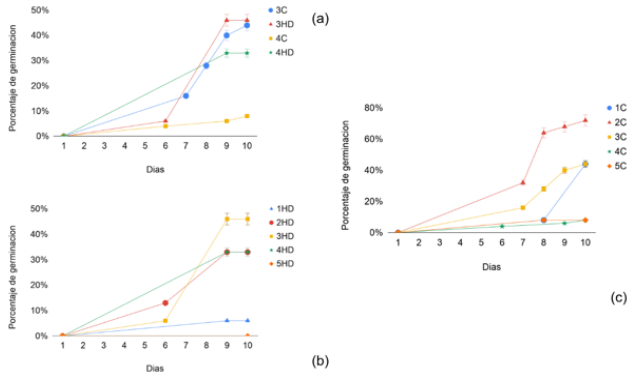


Figura 2. Efecto en la germinación en el ensayo de 35°C, (a) Curvas de germinación comparativas de *F. recurvus* (3C y 3HD) y *F. peninsulae* (4C y 4HD) para muestras Control y HD. (b) Curvas de germinación comparativas de todos los tratamientos HD; en color azul de observa *F. pilosus,* en rojo *F. clausen,* en amarillo *F. recurvus,* en verde *F. peninsulae y* en naranja *E. grusonii*. (c) Curvas de germinación comparativas de todos los tratamientos control; en color azul de observa *F. pilosus,* en rojo *F. clausen,* en amarillo *F. recurvus,* en verde *F. peninsulae y* en naranja *E. grusonii*.

Finalmente, con los datos obtenidos se calculó el tiempo medio de germinación en el que *E. grusonii* obtuvo los valores mayores en comparación a las demás cactáceas; las semillas que tuvieron un menor tiempo medio de germinación fue *F. pilosus*, mientras que *F. recurvus* y *F. peninsulae* presentaron datos intermedios (Figura 3).

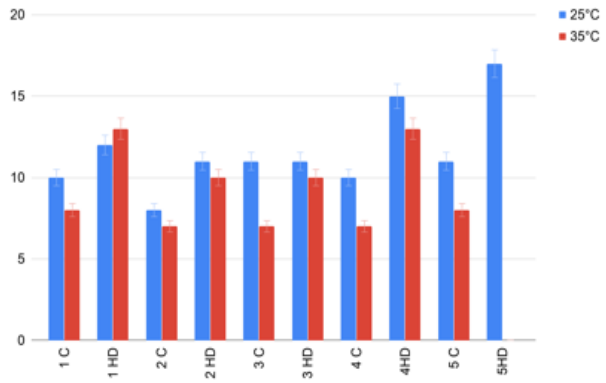


Figura 3. Tiempo medio de germinación expresado en días para *F. pilosus* (1C y 1HD), *F. clausen* (2C y 2HD), *F. recurvus* (3C y 3HD), *F. peninsulae* (4C y 4HD) y *E. grusonii* (5C y 5HD).

Los ensayos a distinta temperatura mostraron una optimización a 35°C, pero de acuerdo a Castillo en 1986, *F. histrix* presenta una mejor germinación a 25°C; mientras que Flores *et al* en 2017 y Pérez *et al* en 2011 para la misma especie observaron que a 30°C aumenta el porcentaje de germinación, por lo que se puede observar con estas variaciones es que las semillas de Ferocactus son muy sensibles a cambios en la temperatura, aumentando el tiempo de germinación al no estar en condiciones óptimas, como se observó al someterlas a 15°C, aunado a esto una vez germinada la semilla si se mantienen temperaturas bajas la plántula se ve muy expuesta a la infección de hongos y al deterioro de la raíz a causa de los mismos.

La escarificación es un paso importante para la germinación *in vitro* de semillas, puesto que permite el ablandamiento de la testa y la permeabilidad a la hidratación y así permitir la activación del embrión presente en la semilla, estudios previos como el realizado por Barrera *et al* en 2014 y Lima-Meiado en 2018, resaltan la importancia de la escarificación, debido una vez realizada, las semillas mejoran la germinación y presenta mayor vigor la radícula en sus primeras etapas de crecimiento; además de esto una correcta escarificación retira de la semilla algunas bacterias y hongos que puedan afectar el desarrollo de la plántula en sus primeras etapas.

La escarificación empleada en este trabajo se encuentra mayormente enfocada a la esterilización del exterior de la semilla por lo que es necesario de igual manera el incorporar a la metodología técnicas que permitan una escarificación completa y que busque simular las condiciones naturales que enfrenta la semilla, como lo realizó Alvarez y Montaña en 1997 al someter a semillas de *F. latispinus* a una escarificación que simulaba la digestión ocurrida en el tracto digestivo de aves (escarificación química) y al arrastre natural que tendría la semilla cuando cae al suelo generada por el aire (escarificación mecánica).

Dubrovsky en 1996 con semillas de *Stenocereus* observó que algunas especies tienen la habilidad de conservar, durante una deshidratación temporal cambios fisiológicos como la expresión proteica, inducido por la hidratación de la semilla, este proceso se le conoce como memoria de hidratación y puede ser replicado *in vitro* al someter a la semilla a tratamientos o ciclos HD. En lo que respecta a estos tratamientos, López *et al* en 2014 estandarizaron ciclos de 4 dias de hidratacion y 3 dias en constante deshidratación que fueron empleados en el presente trabajo, con la modificación de Dubrovsky en 1996 al estresar más las semillas al mantenerlas en oscuridad total durante la deshidratación, esto con la

finalidad hacer más notorio el efecto esperado, teniendo una media de germinación de 10 días, pero Santini *et al* en 2017 en semillas de *Ferocactus* muestran una media de 7 días al tener ciclos de 4 días de hidratación y 1 dia de deshidratación, por lo que se es necesario realizar un trabajo posterior para conocer la conformación más óptima de los ciclos HD para semillas de *Ferocactus*.

La modificación de obscuridad realizada a los ciclos HD permite como ya se mencionó previamente, que el efecto de memoria de hidratación sea más evidente pero conforme mayor sea el tiempo en la oscuridad la semilla presenta mayores complicaciones para germinar.

Como lo explican Romero *et al* en 1992 al someter a *F. peninsulae* a distintas condiciones de estrés, la germinación se detiene por completo al dejar la semilla mucho tiempo en oscuridad, además de que también se reduce la germinación al dejar grandes cantidades de tiempo a la semilla sin agua (1 mes), por lo que es necesario tener cuidado al realizar los tratamientos.

De las 3 plantas problema empleadas en este trabajo solamente en *F. recurvus* se observó el patrón con mayor similitud a *F. peninsulae,* la cual en 2014 López *et al* determinaron que presenta el fenómeno de memoria de hidratación por lo que es sumamente probable que *F. recurvus* de igual manera lo presente, para lo que es necesario realizar un perfil de expresión genómica para corroborar estos resultados.

F. recurvus presenta especial importancia puesto que de acuerdo a Martínez *et al* en 2017 esta es una especie con múltiples usos en comunidades de Oaxaca, entre los que se destaca el uso comestible, ceremonial y ornamental, por lo que es cultivada por sus habitantes y este proceso de memoria de hidratación podría mejorar su producción, así como el reducir la cantidad de agua necesaria para su germinación y desarrollo.

El efecto de ciclos HD en plantas cactáceas permite que se presente el efecto de memoria de hidratación por lo que esta es una adaptación especial presentada de manera natural a estas plantas para lograr sobrevivir a las condiciones adversas presentes en sus ambientes; esto lo corrobora Contreras *et al* en 2005 al someter a estos ciclos *in vitro* a semillas de plantas no cactáceas, observando así que no mejora la germinación.

Además, este proceso tiene especial importancia para plantas cactáceas como lo observa Armador *et al* al comparar el efecto que tiene en relación a distintos reguladores del crecimiento como AIA, ANA y AG; determinando que el mejor desarrollo se observa en semillas que sufren ciclos HD.

Conclusiones

La temperatura es un factor de importancia para la germinación de las semillas, observando que la mejor germinación se encuentra entre ló 25°C y 30°C dependiendo de la especie a trabajar.

Los ciclos de HD si mejoran la germinación de ciertas semillas de *Ferocactus*, siendo un proceso natural en la semilla

F. pilosus y *F. clausen* no presentan el proceso de memoria de hidratación al no verse mejorada su germinación después de tener un ciclo HD en respecto al grupo control

F. recurvus presentó la mejor curva patrón esperada en base a *F. peninsulae* por lo que es necesario realizar trabajos posteriores para otorgar mayor confiabilidad a este resultado

Referencias

Aguirre M. G. A., Montaña C. (1997). Germinación y supervivencia de cinco especies de cactáceas del Valle de Tehuacán: implicaciones para su conservación. Acta Botánica Mexicana, (40), 43-58.

Amador-Alférez K. A., Díaz-González J., Loza-Cornejo S., Bivián-Castro E. Y. (2013). Efecto de diferentes reguladores de crecimiento vegetal sobre la germinación de semillas y desarrollo de plántulas de dos especies de Ferocactus (Cactaceae). Polibotánica, (35), 109-131.

Barrera G., Hernandez-Sandoval L. (2014). Estudio de germinación y crecimiento en semillas de Ferocactus histrix (De Candolle).

Castillo R. F. (1986). Semillas, germinación y establecimiento de Ferocactus histrix. Cactáceas y Suculentas mexicanas, 31(1), 5-11.

Cervantes L., Martínez P. (2000). *Ensayos de germinación en semillas de Fouquieria purpusii Brandegee. Revista Cactáceas y Suculentas Mexicanas*, *45*.

Contreras Q. M., Pando M. M., Jurado E. (2015). *Seed germination of plant species from semiarid zones after hydration–dehydration treatments*. *Revista Chapingo Serie Zonas Áridas, XIV* (1), 41-50.

Doria, J. (2010). *Generalidades sobre las semillas: su producción, conservación y almacenamiento. Cultivos tropicales*, *31*(1), 00-00.

Dubrovsky J.G. (1996). *Seed hydration memory in Sonoran Desert cacti and its ecological implication. American Journal of Botany* 83, 624–632.

Dubrovsky J.G. (1998). *Discontinuous hydration as a facultative requirement for seed germination in two cactus species of the Sonoran Desert. Journal of the Torrey Botanical Society* 125, 33–39.

Evenari M. (1985). Adaptations of plants and animals to the desert environment. In: M. Evenari, I. Noy-Meir & D. W. Goodall (Eds.), Ecosystems of the world: Hot deserts and arid shrublands (pp. 79-92). Amsterdam.

Flores J., Pérez-Sánchez R. M., Jurado E. (2017). The combined effect of water stress and temperature on seed germination of Chihuahuan Desert species. Journal of Arid Environments, 146, 95-98.

Hernandez H., Godinez H., (1994). *Contribución al conocimiento de cactáceas mexicanas amenazadas. Acta Botánica Mexicana.* Instituto de Biología. UNAM 26:33-52

International Seed Testing Association. (1985). *International rules for seed testing 1985. Seed Science and Technology* 13, 299–355.

Jiménez S. C. (2010). *Las cactaceas mexicanas y los riesgos que presentan*. Revista UNAM. México

Lima A. T., Meiado M. V. (2018). Effect of hydration and dehydration cycles on Mimosa tenuiflora seeds during germination and initial development. South African Journal of Botany, 116, 164-167.

López-Urrutia E., Martínez-García M., Monsalvo-Reyes A., Salazar-Rojas V. M., Montoya R., Campos J. E. (2014). *Differential RNA-and protein-expression profiles of cactus seeds capable of hydration memory*. *Seed Science Research*, *24*(2), 91-99.

Martínez-Cortés M., Manzanero-Medina G. I., Lustre-Sánchez H. (2017). Las plantas suculentas útiles de Santo Domingo Tonalá, Huajuapan, Oaxaca, México. Polibotánica, (43), 321-348.

Martínez-Cortés M., Manzanero-Medina G. I., Lustre-Sánchez H. (2017). Las plantas suculentas útiles de Santo Domingo Tonalá, Huajuapan, Oaxaca, México. Polibotánica, (43), 321-348.

Romero-Schmidt H. L., Vega-Villasante F., Nolasco H., Montaño C. (1992). The effect of darkness, freezing, acidity and salinity on seed germination of Ferocactus peninsulae (Cactaceae). Journal of Arid Environments, 23(4), 389-395.

Santini B. A., Rojas-Aréchiga M., Morales E. G. (2017). Priming effect on seed germination: Is it always positive for cacti species. Journal of Arid Environments, 147, 155-158.

Secretaría del Convenio sobre la Diversidad Biológica (2009). *Informe sobre la Conservación de las Especies Vegetales: Una revisión de los progresos realizados en la aplicación de la Estrategia Mundial para la Conservación de Plantas* (GSPC). pp 48.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Análisis de la energía cinética turbulenta en un tanque de agitación aplicando velocimetría por imágenes de partículas

González Neria Israel[1]*, Martínez Delgadillo Sergio Alejandro[1], Alonzo García Alejandro[2], Mendoza Escamilla Víctor X.[3], Yáñez Varela José. 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. Carretera Carmen-Puerto Real km 7.5 s/n, Mundo Maya, C.P. 24150, Cd del Carmen, Campeche.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Electrónica. Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad deMéxico. 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:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Energía cinética turbulenta,
velocimetría por imágenes de partículas,
resolución angular

Keywords:
Turbulent kinetic energy,
particle image velocimetry,
stirred tank, angle resolved

RESUMEN

La aplicación de los tanques de agitación se extiende a lo largo de una gran variedad de industrias, como la alimentaria, la química, la minera, la farmacéutica entre otras, teniendo como principal objetivo alcanzar una mezcla homogénea de su contenido, donde la energía mecánica se transforma en energía cinética. Esto produce un incremento de la velocidad y conlleva a la creación de patrones de flujo que se encuentran dentro del tanque. En este trabajo se analizó la energía cinética turbulenta (TKE, por sus siglas en inglés, *Turbulent Kinetic Energy*) mediante la técnica de la velocimetría por imágenes de partículas (PIV, por sus siglas en inglés, *Particle Image Velocimetry*), utilizando la metodología de la resolución angular. Lo cual permitirá observar su variación conforme el impulsor cambia su posición angular con respecto al plano de medición.

ABSTRACT

The employment of the stirred tank extends among a wide industry process, such as the food, the chemical, the mineral processing, the pharmaceutical, and so on. Been its principal aim to achieve a homogeneous mixture of its content. Here the mechanical energy is converted to kinetic energy. Yielding to an increase of the velocity flow and the generation of fluid patterns inside the tank. In this work the Turbulent Kinetic Energy (TKE) was evaluated by means of the Particle Image Velocimetry using the angled-resolved approach. This allow to observe the variation of the TKE when the impeller changes its angular position according to the measured plane.

Introducción

La sencilla implementación del tanque de agitación es el principal motivo de que tantas industrias lo utilicen como parte de sus procesos. Conduciendo a una cantidad significativa de investigadores a realizar estudios que permitan describir las características del flujo que se encuentra dentro del tanque. Bilel (Bikel et al., 2013) estudió la variación que se produce cuando se modifica el ángulo de inclinación de los álabes de un impulsor axial, encontrando que para un ángulo de 60° se presentan la mayor generación de TKE.

Karimi et al. (2012) analizó los efectos que tienen los esquemas de solución numérica, la densidad de la malla y los modelos de turbulencia, al realizar una simulación numérica de un tanque de agitación, mostrando que la TKE es dependiente del número de elementos que conforman la malla, que los modelos k-e RNG y SST proporcionan las mejores aproximaciones, sin embargo, se observa que los valores obtenidos están por debajo de aquellos obtenidos de forma experimental.

Karimi et al. (2012) realizó un estudio donde compara la distribución del flujo y las características que se encuentran en tres tanques de agitación con diferente geometría, encontrando que cuando un tanque de agitación tiene una geometría esférica, presenta una mayor distribución de la TKE.

Meng et al. (2015) efectuó un análisis utilizando tres tipos de impulsores con un enfoque de cultivo de microalgas, encontrando que el impulsor tipo hélice, presentó las mejores características, debido a la mayor generación de la TKE, sus bajos esfuerzos de corte y menores pérdidas de presión. Shekhar et al. (2014) en cambio analizó el flujo de un tanque cuadrado, agitándolo con un impulsor HR-100, mostrando que tanto la TKM como los esfuerzos de corte decrecen conforme se alejan de la superficie inferior del impulsor.

Domanski et al. (2014) por su parte realizó una simulación numérica de un tanque de agitación utilizando el método de la escala adaptativa-transporte de esfuerzos cortante, en el cual utilizó un impulsor HE 3 de forma excéntrica, para agitar al fluido, encontrando que los mayores niveles de TKE se presentan a la altura del impulsor y por encima de éste.

Con base en lo antes mencionado se aprecia el interés de la comunidad científica por entender el comportamiento que tiene el flujo dentro de un tanque de agitación, tanto de manera experimental como numérica.

Por tal motivo, en el presente trabajo se realizó la medición del campo de velocidades de un tanque de agitación con el objetivo de analizar la TKE implementando la metodología de la resolución angular.

Metodología

Arreglo experimental

Las mediciones del campo de velocidades instantáneas se realizaron dentro de un tanque cilíndrico hecho de acrílico, el cual tiene un fondo plano y cuatro deflectores distribuidos de forma equidistante en su pared interior. El diámetro del tanque es T = 25 cm y las paredes son de 2 mm de espesor, tal como se muestra en la Figura 1.

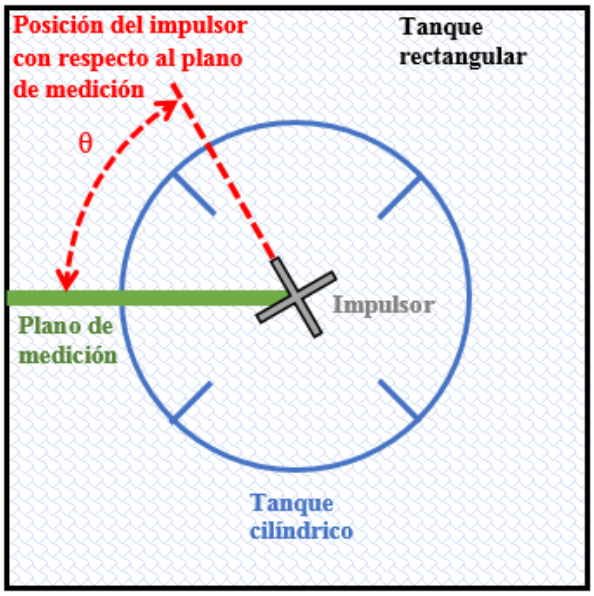


Figura 1. Esquema del arreglo experimental.

Se utilizó un tanque rectangular, en el cual se sumerge el tanque cilíndrico, con el propósito de contrarrestar los efectos de la refracción del haz de luz emitido por el láser. El fluido de trabajo es agua bidestilada (ρ = 998.2 kg/m^3 y μ = 0.001003 Pa·s). Ambos tanques se llenan hasta una altura de H = T. Para llevar a cabo la agitación se utilizó un impulsor de cuatro álabes con una inclinación de 45°, el cual tiene un diámetro de D = 80 mm y se encuentra a una distancia C = 1/3T del fondo del tanque. Un motor eléctrico induce el movimiento del impulsor, el cual se fija en una velocidad de 500 rpm, por lo que se tiene una condición totalmente turbulenta dentro del tanque de agitación (Re ≈ 52 000).

El sistema de velocimetría por imágenes de partículas consta de un láser, una cámara de alta velocidad y un sincronizador, tal como se muestra en la Figura 2. El primer elemento, es capaz de emitir un par de haces de luz con una longitud de onda de 532 nm, a una frecuencia de 15 Hz con una potencia de 75 mJ. El segundo tiene una

resolución de 2360 x 1776 pixeles, siendo capaz de capturar 16 cuadros por segundo, con una lente de 50 mmF F/1.8. El tercer es el encargado de sincronizar el disparo del láser con la captura de la imagen por parte de la cámara.

Resolución angular

La metodología de la resolución angular consiste en la medición del campo de velocidades para diferentes posiciones angulares del impulsor con respecto al plano de medición (Khan et al., 2006; Khan et al., 2004; Yianneskis et al., 1993; Ducci et al., 2006; Wu et al., 1989). Esto permite analizar el comportamiento del flujo conforme el impulsor realiza un movimiento de rotación. En el presente trabajo se realizaron mediciones en 18 planos diferentes, los cuales están separados por un $\Delta\theta = 5$, tal como se muestra en la Figura 1.

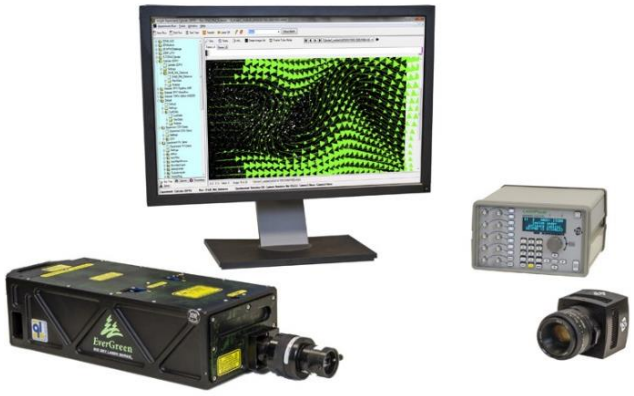


Figura 2. Sistema de velocimetría por imágenes de partículas (Kenelec).

Energía cinética turbulenta

La ec. (1) se utiliza para el cálculo de la energía cinética turbulenta, sin embargo, requiere conocer las tres componentes fluctuantes de la velocidad. Debido a que en el presente estudio se utilizó un sistema bidimensional, se considera que el flujo es isotrópico. Lo que permite realizar una aproximación del tercer componente con la información disponible, ec. (2) (Gabriele et al., 2009). De tal modo al sustituir la ec. (2) en la ec. (1) se obtiene la ec. (3), la cual se utilizó para el cálculo de la TKE.

$$\kappa = 0.5\left(u'^2 + v'^2 + w'^2\right) \qquad (1)$$

$$w'^2 = \left(u'^2 + v'^2\right) \qquad (2)$$

$$\kappa = 0.75\left(u'^2 + v'^2\right) \qquad (3)$$

Se hace notar que los valores obtenidos durante las mediciones son las velocidades instantáneas del campo de flujo. Por tal motivo, se requiere aplicar la descomposición de Reynolds, ec. (4), a las componentes de la velocidad, *u* y *v* (Sheng et al., 2000; Sharp et al., 2001). De esta forma se obtendrá la parte fluctuante que se requiere en la ec. (3).

$$u = \overline{U} + u' \qquad (4)$$

Resultados y discusión

En la figura 3, se muestra la variación de las zonas de mayor magnitud dentro del tanque de agitación, donde se observa que la variación radial es relativamente significativa en la zona cercana al impulsor, ya que conforme se desplaza al fondo del taque el desplazamiento es menor. Teniendo así que la variación es mayor en la dirección axial (≈ 13%) en comparación de aquella en la dirección radial (≈2%).

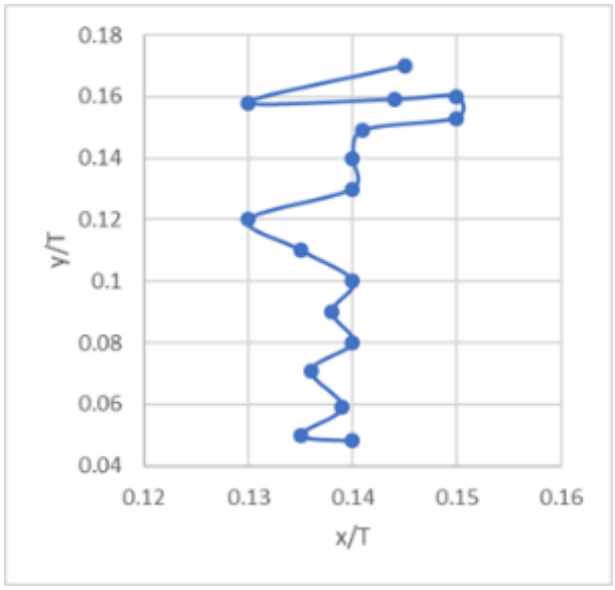


Figura 3. Posición de los valores máximos de la TKE.

En la figura 4, por brevedad se muestran 9 de los 18 planos de medición que se obtuvieron mediante la resolución angular. Teniendo que cuando θ = 0°, Figura 4(a), corresponde a la posición donde el plano de medición se localiza en la parte media del álabe. Se observa que las zonas de mayor intensidad (zonas de color rojo) comienzan a formarse en la punta del impulsor para un θ = 10°, Figura 4(b), incrementándose conforme el impulsor va rotando.

Asimismo, se observa que estas zonas se forman únicamente en el borde inferior cercano a la punta del álabe.

Conforme θ se va incrementando, esta zona tiende a acumularse en la zona de descarga. Presentándose una separación de la superficie del impulsor para θ = 60°, figura 4(g). Sumado a lo anterior, se aprecia que estas zonas se mantienen en un rango de 0.12 ≤ x/T ≤ 0.17, para todos los valores de θ.

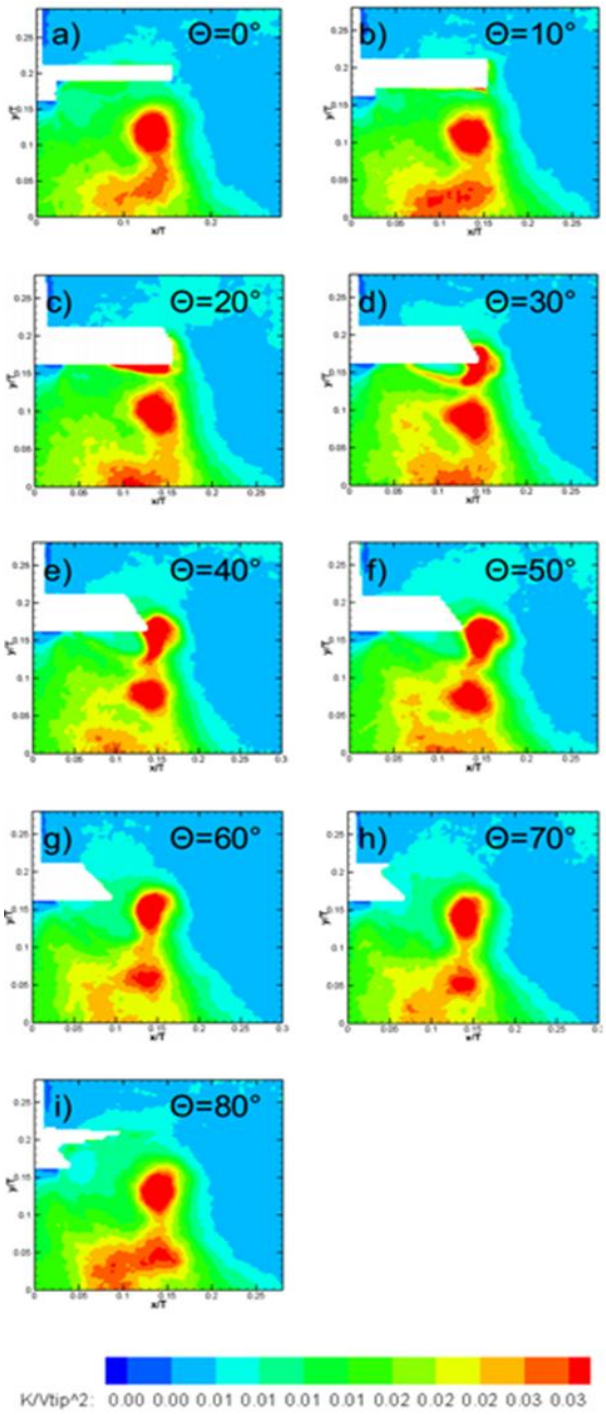


Figura 4. Posición de los valores máximos de la TKE.

Por otra parte, se tiene que alrededor de θ = 30°, figura 4(d), la zona que se está formando en la punta del álabe se empieza a mezclar con aquella que se desprendió del álabe anterior, provocando que estas zonas tiendan a expandirse en dirección del eje conforme se desplazan al fondo del tanque, figura 4(a)-(i). Se aprecia claramente que la zona debajo del impulsor es donde se genera la mayor cantidad de energía cinética turbulenta, lo que indica que en esta zona la turbulencia del flujo es mayor, que es también donde se esperan encontrar vórtices con un alto contenido energético.

Conclusiones

Se observa que solo una pequeña zona situada debajo del impulsor concentra la mayor cantidad de la energía cinética turbulenta. Por lo cual se espera que en esta zona se intensifique el mezclado, debido a que aquí se encontrará el flujo más turbulento y los vórtices con la mayor cantidad de energía. Sumado a lo anterior, se considera que esta zona es la indicada en el caso de que se requiera agregar una fase adicional dentro del tanque, debido a que en esta zona se presentara su mejor dispersión. Como la mezcla de líquidos miscibles, la dispersión de gas en un líquido, la emulsificación o la dilución de un sólido dentro de un líquido. Por lo cual el tiempo del proceso será reducido y el proceso tendrá una mayor eficiencia.

Referencias

Amira B. B., Driss Z., Karray S., Abid M. S. (2013). *PIV study of the down-pitched blade turbine hydrodynamic structure*, Lecture Notes in Mechanical Engineering, 237.

Ammar M., Driss Z., Chtourou W., Abid M. S. (2012). *Effect of the Tank Design on the Flow Pattern Generated with a Pitched Blade*, International Journal of Mechanics and Applications 2 12.

Domanski M., Karcz J., Bitenc M. (2014). *Scale-adaptive simulation of liquid mixing in an agitated equipped with eccentric HE 3 impeller*, Chemical Paper 68 889.

Ducci A., Yianneskis M. (2006). *Turbulence kinetic energy transport processes in the impeller stream of stirred vessels*, Chemical Engineering Science 61 2780.

Gabriele A., Nienow A. W., M. J. H. Simmons. (2009). *Use of angle resolved PIV to estimate local specific energy dissipation rates for up- and down-pumping pitched blade agitators in a stirred tank*, Chemical Engineering Science, 64 126.

Karimi M., Akdogan G., Bradshaw S. M. (2012). *Effects of different mesh schemes and turbulence models in CFD modelling of stirred tanks*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 48 513.

Kenelec, *2D measurement PIV system*, https://www.kenelec.com.au/products/tsi-2d-measurement-piv-system.

Khan F. R., Rielly C. D., Hargrave G. K. (2004). *A multi-block approach to obtain angle-resolved PIV measurements of the mean flow and turbulence fields in a stirred vessel*, Chemical Engineering and Technology 27(3) 264.

Khan F. R., Rielly C. D., Brown D. A. R. (2006). *Angle-resolved stereo-PIV measurements close to a down-pumping pitched-blade turbine*, Chemical Engineering Science 61 2799.

Meng C., Huang J., Ye C., Cheng W., Chen J., Li Y. (2015). *Comparing the performances of circular ponds with different impellers by CFD simulation and microalgae culture experiments*, Bioprocess and Biosystems Engineering 38 1347.

Sharp K. V., Adrian R. J. (2001). *PIV Study of small-scale flow structure around a Rushton turbine*, Fluid Mechanics and Transport Phenomena 47766.

Sheng J., Meng H., R. O. Fox. (2000). *A large eddy PIV method for turbulence dissipation rate estimation*, Chemical Engineering Science 55 4423.

Sherkhar C., Takahashi K., Matsunaga T., Nishsino K. (2014). *Tomographic PIV measurement of turbulent characteristics and maximum shear stress in squared-shaped stirred flow mixer*, The 16th International Symposium on Flow Visualization 16 1.

Wu H., Patterson G. K. (1989). *Laser-Doppler measurements of turbulent flow parameters in a stirred mixer*, Chemical Engineering Science 44 2207.

Yianneskis M., Whitelaw J. (1993). *On the structure of the trailing vortices around Rushton turbine blades*, Chemical Engineering Research & Design 71 543.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Efecto de los pretratamientos por prehidrólisis térmica y electrooxidación sobre la solubilización y biodegradabilidad anaeróbica de lodos residuales para la producción de metano

López Vargas Patricia Catalina[1*], Castañeda Briones María Teresa[1], Meléndez Estrada Jorge[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación -ESIA UZ IPN, Miguel Bernard 322, Gustavo A. Madero. Ciudad de México. C.P. 07320. México.

*Autor para correspondencia: katalinalopezv@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Biosólidos, electrooxidación, prehidrólisis

Keywords:
Biosolids, electrooxidation, prehydrolysis

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue comparar dos pretratamientos en lodos residuales para disminuir su tamaño de partícula y aumentar el grado de solubilización y la producción específica de metano en una posterior digestión anaerobia. El primer pretratamiento empleado fue la prehidrólisis térmica del lodo a diferentes temperaturas durante diferentes tiempos de operación. El otro pretratamiento fue la electrooxidación utilizando electrodos de grafito y acero inoxidable a diferentes intensidades de corriente variando los tiempos de operación. Las eficiencias obtenidas con las condiciones óptimas para el pretratamiento térmico (90 °C durante 90 minutos) fueron 65.5% para DQO, 39.4% para SV y se alcanzó el valor máximo teórico del PBM de 92 CH_4/g SV. Así mismo, el pretratamiento por electrooxidación mostró eficiencias del 48% en la DQO, 28% en SV y un valor de 75 CH_4/g SV en las condiciones óptimas (31.74 mA/cm^2. 45 minutos).

ABSTRACT

The objective of this research was to compare two pretreatments in residual sludge to decrease their particle size and increase the degree of solubilization and the specific production of methane in a subsequent anaerobic digestion. The first pretreatment used was the thermal prehydrolysis of the sludge at different temperatures during different operating times. The other pretreatment was electrooxidation using graphite electrodes and stainless steel at different current intensities varying the operating times. The efficiencies obtained with the optimal conditions for thermal pretreatment (90 °C for 90 minutes) were 65.5% for COD, 39.4% for SV and the theoretical maximum PBM value of 92 CH_4 / g SV was reached. Likewise, electro-oxidation pretreatment showed efficiencies of 48% in COD, 28% in SV and a value of 75 CH_4 / g SV in optimal conditions (31.74 mA / cm^2. 45 minutes).

Introducción

Para una producción eficiente de metano y una rápida degradabilidad anaerobia de los lodos de desecho procedentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), es importante tener un balance en el grado de reacción de los diferentes pasos involucrados: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Appels et al., 2008).

La velocidad del proceso de degradación está limitada por la velocidad de la etapa más lenta, la cual depende de la composición de cada residuo. Para residuos en los que la materia orgánica está en forma de partículas, la fase limitante es la hidrólisis, esta limitación hace que los tiempos de proceso sean del orden de semanas (Carrere et al., 2008). Para ayudar a la solubilización de esas partículas y aumentar la velocidad del proceso se pueden utilizar pretratamientos para disminuir el tamaño de las partículas y solubilizarlas.

Recientemente la digestión anaerobia se ha utilizado no solo para la estabilización de lodos de desecho, sino para la producción de energía a partir de biogás rico en metano, el cual tiene un potencial de 0.31 m^3/kg ST, se estima que cada metro cúbico de biogás producido por digestión anaerobia genera 1.6 kilowatt-hora (Mao et al., 2015). Se han realizado diversas investigaciones para incrementar la producción de metano a través de diferentes procesos de pretratamiento para recuperar la mayor cantidad de energía almacenada en ellos y contribuir a reducir los tiempos y costos de operación de las PTAR (Noyola, 1996). Diversos estudios muestran que el pretratamiento del lodo rompe la pared celular, que es considerada una estructura rígida formada por cadenas de péptidos, las cuales son resistentes a la ruptura osmótica y a la biodegradación, liberando así material orgánico disponible para su posterior degradación por los microorganismos acidogénicos agilizando el proceso y mejorando las características del lodo previo a su acondicionamiento o digestión anaerobia (Camacho et al., 2002). La hidrólisis térmica es uno de los pretratamientos con mejores resultados, permite la solubilización parcial de materia orgánica, la sanitización del lodo y reduce la viscosidad, con un subsecuente mejoramiento en el manejo y aprovechamiento del lodo (Bougrier et al., 2008). En este sentido, la mayoría de las investigaciones se han enfocado en realizar el pretratamiento térmico a altas temperaturas que van desde 120 °C a 200 °C a diferentes tiempos que van desde 30 a 60 minutos; sin embargo, existen dos desventajas significativas para estas condiciones, la primera son los altos niveles de energía que se requieren y la segunda que a temperaturas superiores a 180 °C existe la formación de compuestos refractarios no biodegradables (Ruiz, 2013). Por lo anterior la aplicación del tratamiento térmico a bajas temperaturas (<100 °C) es una alternativa que está siendo investigada para superar estos inconvenientes.

Dentro de los pretratamientos químicos oxidativos, se ha reportado el uso de procesos de electrooxidación, que mejoran las características del lodo previo a su acondicionamiento o digestión anaerobia. Algunas de las ventajas de la electrooxidación son: mejoras en la deshidratabilidad de los lodos (Yuan et al., 2010); reducción en los sólidos volátiles del lodo con tiempos breves de pretratamiento (15 a 30 minutos) en rangos de 0.5 a 2.0 A, una reducción del tiempo de retención del posterior proceso anaerobio de 23.5 a 17.5 días (Song et al., 2010) y reducción de la concentración de materia orgánica en un 27%, así como la modificación de las características físicas del lodo (Barrios et al., 2016).

Este estudio pretende optimizar la degradación anaerobia y la producción de metano para reducir los costos asociados al tratamiento y disposición de lodos residuales y obtener la mayor cantidad de energía renovable a partir de estos subproductos del tratamiento de aguas residuales. Para ello, inicialmente se aplicaron dos pretratamientos, uno químico por electrooxidación y otro térmico con temperaturas medias para digerir los lodos generados en una PTAR, con la finalidad de incrementar la eficiencia de eliminación de SV y DQO, así como obtener una mayor cantidad de biogás rico en metano en la posterior digestión anaerobia de los mismos.

Metodología

Pretratamientos

Muestreo de lodos

Se colectaron muestras compuestas por lodos secundarios y primarios de la PTAN de la Central Termoeléctrica del Valle de México-CFE ubicada en Ecatepec de Morelos, México, la cual da tratamiento a las aguas negras del Gran Canal de desagüe de la Ciudad de México.

Pruebas de pretratamientos térmicos

Se evaluó el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición en la reducción de la materia orgánica presente en el lodo de desecho; para ello se realizaron ensayos a diferentes temperaturas y tiempos de exposición.

Se utilizó un diseño experimental bifactorial (tabla 1), donde el primer factor fue el tiempo, definido en cuatro niveles: 50, 70, 90 y 110 minutos, el segundo factor fue la temperatura, definida en tres niveles: 70, 80 y 90 °C.

Tabla 1. Diseño experimental del pretratamiento térmico.

Temperatura °C	Tiempo de exposición (minutos)			
	50	70	90	110
70	$A1_1$, $A1_2$, $A1_3$	B11, B12, B13	C11, C12, C13	D11, D12, D13
80	A21, A22, A22	B21, B22, B23	C21, C22, C23	D21, D22, D23
90	A31, A32, A32	B31, B32, B33	C31, C32, C33	D31, D32, D33

Se utilizaron parrillas de calentamiento y matraces bola con capacidad de 200 mL. Los matraces fueron sumergidos en baño maría para uniformizar la temperatura. Se introdujo un termómetro colocado en el seno del líquido para el monitoreo de la temperatura.

Una vez alcanzada la temperatura deseada y después de cada tiempo de exposición, se retiraron muestras de 10 mL mismas para su análisis; cada experimento se realizó por triplicado. El grado de solubilización (GS) de los compuestos orgánicos fue calculado de acuerdo a la ecuación (1) (Vigueras et al., 2013).

$$GS = \frac{DQOs\ tratado - DQOs\ crudo}{DQOt\ crudo - DQOs\ crudo} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

Donde: GS= Grado de solubilización expresado en porcentaje, $DQO_{s\ tratado}$= mg $DQO_{soluble}$/L con pretratamiento térmico, $DQO_{s\ crudo}$= mg $DQO_{soluble}$/L sin pretratamiento térmico, $DQO_{t\ crudo}$= mg DQO_{total}/L sin pretratamiento térmico.

Pruebas de pretratamientos por electrooxidación

Para el pretratamiento por electrooxidación (EO) se utilizó una celda electroquímica en batch con capacidad de 5 L (Figura 1), empleando 2 ánodos de grafito con dimensiones de 21 cm de largo por 4.5 cm de ancho y un cátodo giratorio de acero inoxidable de forma cilíndrica con área de 659.73 cm^2.

Los electrodos se conectaron a una fuente de poder con capacidad de 3 A (BK Precision 1672), que suministró corriente directa.

En las pruebas de EO se evaluó el efecto de la intensidad de corriente a diferentes tiempos. Los ensayos realizados siguieron un diseño de experimentación bifactorial, donde el primer factor fue el tiempo, definido en tres niveles: 15, 30 y 45 minutos de exposición; el segundo factor fue la intensidad de corriente definida en cuatro niveles: 1.0 A, 1.5 A, 2.0 A y 3.0 A, esto con la finalidad de evaluar el potencial del pretratamiento en la estabilización del lodo.

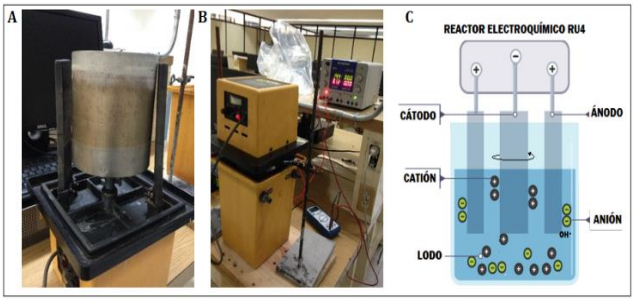


Figura 1. Reactor electroquímico RU4. **A**. Electrodos, **B**. Vista frontal del sistema durante el proceso de EO, **C**. Diagrama del reactor.

Se alimentó al sistema con 5 litros de lodo mezcla (50:50) y se trabajó a 100 rpm, con un pH de 6.5 y a una temperatura de 22 °C en cada uno de los ensayos. Antes de efectuar los experimentos, los electrodos fueron polarizados en una solución de Na_2SO_4 5000 ppm durante 20 minutos (Linares et al., 2011).

La eficiencia de remoción del sistema se realizó en términos del grado de solubilización (ecuación 1). El consumo de energía eléctrica (ENC, kWh/m^3, ec. 2) se calculó mediante la ley de Faraday (Gengec et al., 2012).

$$ENC = \frac{U * I * t}{v} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (2)$$

Donde: U es el voltaje de la celda (V), I es la corriente eléctrica (A), t es el tiempo de operación (h), y v es el volumen del lodo residual (m^3).

Determinación del Potencial Bioquímico de Metano

Se realizaron ensayos en lote utilizando botellas serológicas con un volumen de trabajo de 80mL, y el resto como espacio de cabeza (20 mL).

Se utilizaron como inóculo 25 mL de lodo granular proporcionado por el Instituto de Ingeniería de la UNAM, 5 mL de medio mineral RAMM (Shelton y Tiedje, 1984) y 70 mL de los lodos pretratados con PT, y PEO. Las condiciones de operación de los ensayos por lotes fueron: temperatura 37° C, pH 6.5, durante un periodo de 25 días. Se utilizaron como control botellas de sustrato sin inóculo.

Técnicas analíticas

Para dar seguimiento a las pruebas experimentales se analizaron los parámetros mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Técnicas analíticas utilizadas en los ensayos.

Parámetro	Técnica o equipo	Aplicaciones en ensayos		
		PT	PEO	PBM
pH	Potenciómetro	x	x	x
Temperatura	Termómetro	x	x	x
Sólidos Totales	Gravimetría	x	x	x
Sólidos Volátiles	Gravimetría	x	x	x
Demanda Química de oxígeno (total)	Reflujo cerrado	x	x	x
Demanda Química de oxígeno (soluble)	Centrifugado a 6000 rpm/5 min, /reflujo cerrado	x	x	x
Producción de biogás	Desplazamiento por columna de agua			x
Composición de biogás	Cromatografía de gases (CG-TCD) Fisher 1200			x
Tamaño de partícula	Dispersión de luz dinámica (DLS) Zetasizer	x	x	

Resultados y discusión

Pruebas de pretratamientos térmicos

Grado de solubilización

Después del pretratamiento térmico, la solubilización de los compuestos orgánicos se incrementó con respecto a la temperatura y al tiempo de exposición. Una revisión de los resultados obtenidos en esta etapa se presenta en la figura 2 en donde el pretratamiento térmico a baja temperatura crea un ligero incremento en la solubilización de la DQO debido a que solo el 18.22% de la solubilización es alcanzado con un pretratamiento a 70 °C y 30 minutos. Este comportamiento es mínimo comparado con los resultados obtenidos a temperaturas y tiempos de exposición superiores, se observa también que a partir de tiempos largos de exposición como 120 minutos. Los grados de solubilización son muy similares a los conseguidos con 90 minutos (29, 35 y 53% a 70, 80 y 90 °C durante 90 minutos y 32, 40 y 56 % con 70, 80 y 90 °C a 120 minutos),

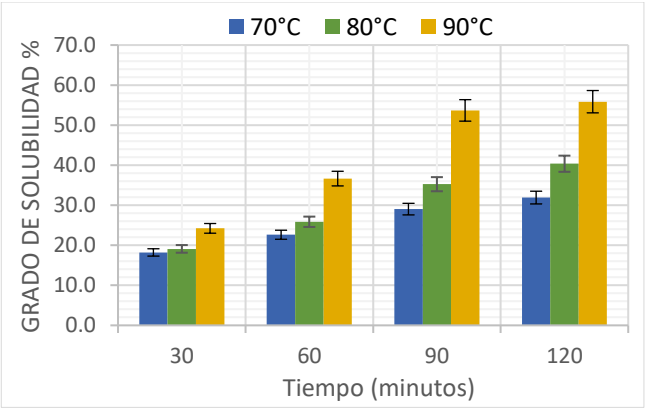


Figura 2. Porcentajes de solubilización con respecto al tiempo en los ensayos con pretratamiento térmico.

Lo cual podría significar que el proceso se ha estancado y son los máximos valores que se pueden alcanzar con el pretratamiento térmico para este estudio en particular. Arce y Noyola (2009) reportaron el 69 % de solubilización de la DQO a 70 °C durante 90 minutos, Vigueras et al. (2013) utilizando una autoclave a 120 °C durante 15 minutos obtuvieron un 38% sobre la solubilización de lodos residuales. Un rango óptimo para el pretratamiento térmico del lodo residual en estudio sería de 90 minutos a 90 °C, cuando se alcanzan porcentajes del 53.69% de solubilidad de la materia orgánica.

Tamaño de partícula

En cuanto al tamaño de partícula se puede observar en la figura 4, que éste disminuyó con respecto a las lecturas realizadas en el lodo crudo (figura 3) donde se tenían diámetros del orden de 1794.83 ± 528.06 y 239.94 ± 54.27 y 5520.66 ± 546.17nm que representaban el 78, 17 y 5% respectivamente.

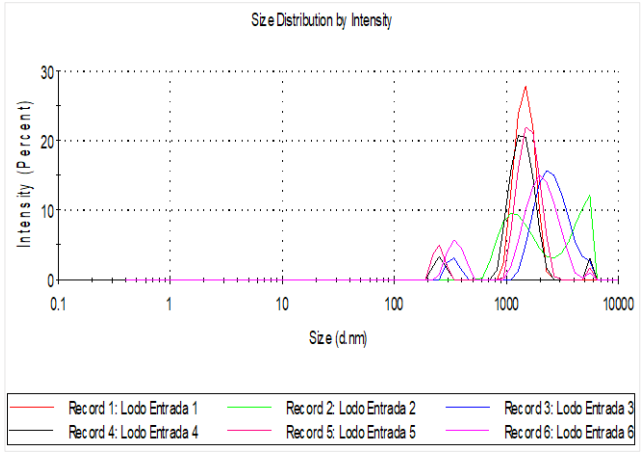


Figura 3. Distribución del tamaño de partícula en porcentajes de los lodos crudos sin pretratamiento.

Una vez realizado el tratamiento térmico se observó que el diámetro de las partículas disminuyó considerablemente, en el orden de 1532.15 ± 639.36, 359.38 ± 143.90 nm y 5246.01 ± 34.20 lo cual corresponde al 77, 22 y 1% respectivamente.

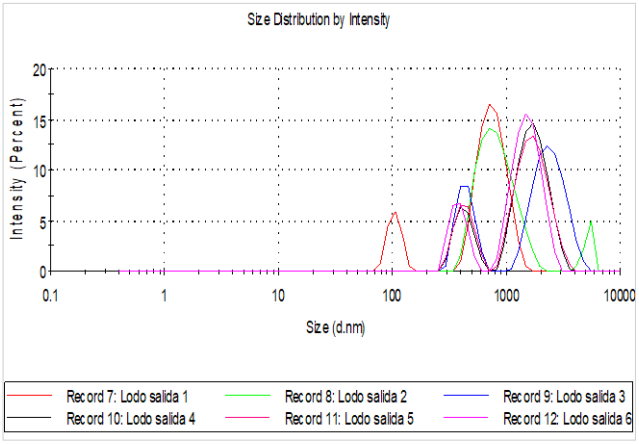


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula en porcentajes de los lodos pretratados a 90 °C durante 90 minutos.

En general, el diámetro obtenido al terminar el PT corresponde a 1352.98 ± 253.37 nm; se aprecia que el diámetro de las partículas ha disminuido considerablemente, así como el error, lo cual es indicativo de la reducción del diámetro, por lo que la muestra resulta ser más homogénea.

Pruebas de pretratamientos por electrooxidación

Grado de solubilización

El pretratamiento con electrooxidación aumentó la cantidad de DQO soluble en todos los ensayos debido a la ruptura de las células y la liberación del material intracelular (figura 5).

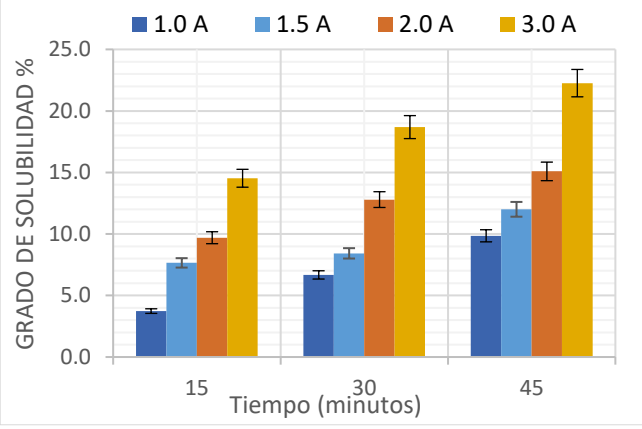


Figura 5. Porcentajes de solubilización con respecto al tiempo en los ensayos con pretratamiento electrooxidativo.

La EO con intensidad de corriente de 3.0 A (31.74 mA/cm^2) mostró el mayor grado de solubilidad en los tres tiempos ensayados, teniendo eficiencias de remoción del 14.53, 18.69 y 22.26% a 15, 30 y 45 minutos respectivamente.

Como se ve en los resultados, el aumento de la densidad de corriente y el tiempo de operación mejoraron ligeramente las eficiencias, pero también causaron un aumento del consumo eléctrico, así pues los consumos eléctricos se calcularon respectivamente como 2.1, 3.15, 4.2 y 6.3 kWh/m^3 para 10.58, 15.87, 21.16 y 31.74 mA/cm^2 durante 45 minutos (tiempo máximo de operación); otros estudios con EO reportan consumos eléctricos del orden de 1.85 a los 100 kWh/m^3,(Jalife et al., 2015; Choi et al., 2010) se consideran consumos altos cuando sobrepasan los 100 kWh/m^3 (Gengec, 2017), en estos casos se recomienda la adición de electrolitos para disminuir el consumo eléctrico. Por lo tanto, una densidad de corriente de 31.74 mA/cm^2, aplicando una intensidad de corriente de 3A durante 45 minutos fueron seleccionados como las condiciones óptimas de operación en este estudio, ya que no se tiene un consumo eléctrico elevado y se obtuvieron las mayores eficiencias en cuanto a solubilización.

Tamaño de partícula

Respecto al tamaño de partícula se puede observar en la figura 6 que éste disminuyó con respecto a las lecturas realizadas en el lodo crudo (figura 3).

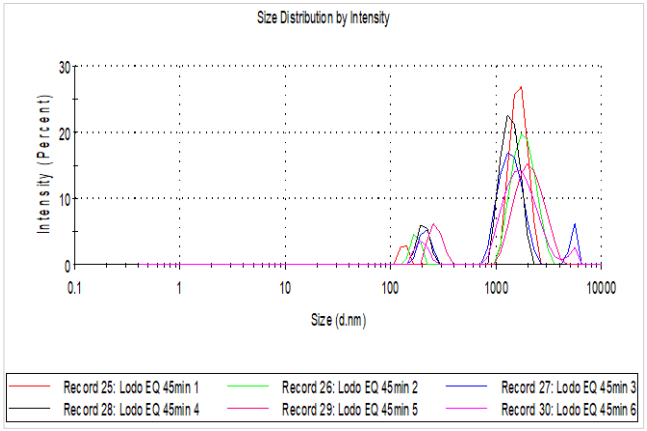


Figura 6. Distribución del tamaño de partícula en porcentajes de los lodos pretratados por electrooxidación a 3 A durante 45 minutos.

Una vez realizado el pretratamiento por EO, el mayor porcentaje de las lecturas se observa en partículas del rango de los 1702,16 ± 288.56 correspondiente al 87%, partículas pequeñas de 197.61 ± 44.77 nm que representan el 11% de la muestra, y finalmente el 2% con partículas de alrededor de 5150.5 ± 231.34 nm.

En condiciones normales, la solubilización de los lodos residuales es un proceso lento y es catalizado por enzimas extracelulares, tales como amilasas, proteasas, lipasas y nucleasas (Donosso et al., 2011). Los pretratamientos provocaron una hidrólisis parcial de los biopolímeros y una disminución en el tamaño de partícula que se manifestó con un incremento de la DQO soluble, el incremento de los sólidos totales y de partículas de menor tamaño, lo cual aumentó el área de contacto para la hidrólisis.

Pruebas de Potencial Bioquímico de Metano

En todos los casos, se observó oxidación de compuestos orgánicos solubles (indicada por una reducción de la DQO). Esto es consistente con estudios previos para acondicionamiento con pretratamientos térmico (Bougrier et al., 2006; Yang et al., 2010; Ruiz, 2013) y electrooxidación (Yuang et al., 2010; Tapia et al., 2015), donde se reporta la solubilización de sustancias intracelulares.

La tabla 3 muestra una baja eliminación de la DQO en los ensayos con lodo crudo, sin embargo, en los ensayos con lodos pretratados hubo una mayor eliminación, lo que indica que ambos pretratamientos favorecen la solubilización de los lodos residuales a sustratos biodegradables para producir biogás.

Tabla 3. Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de PBM.

Parámetro	SP	PT	PEO
Eficiencia de eliminación de la DQO total, %	28.4 ± 1.3	65.5 ± 3.9	48 ± 2.6
Eficiencia de remoción de SV, %	9.4 ± 5.4	39 ± 4.1	28 ± 3.3
Relación de alcalinidades α	0.61 ± 0.3	0.78 ± 0.1	0.82 ± 0.2
PBM CH_4/g SV	38.6 ± 3.5	92 ± 2.6	75 ± 6.8

Los resultados de la producción de biogás a partir de los lodos evaluados, muestran que en los ensayos sin pretratamiento no hubo producción significativa de metano; en los ensayos con EO la producción fue más alta que para los ensayos sin pretratamiento. En los ensayos con pretratamiento térmico la producción de metano fue más alta que para los ensayos sin pretratamiento y por EO, incrementando la producción de metano un 54%. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados en diferentes investigaciones Bougrier et al. (2006) y Fernández et al. (2008) aplicando prehidrolisis térmica a lodo activado a 170 °C y 30 minutos con un TRH de 20 días obtuvieron un 51% y 50% de incremento en la producción de metano respectivamente; en un estudio similar al realizado se reportó un aumento del 57% en la producción de metano al realizar prehidrólisis térmica a lodos residuales durante 90 minutos a 90 °C (Ruiz, 2013).

El pretratamiento por electrooxidación incrementó la producción de metano en un 37%; Tapia et al. (2015) reportaron un aumento del 59% utilizando electrodos de diamante dopado con boro (celda diachem) durante 30 minutos aplicando intensidad de corriente de 2 A, el potencial de evolución de oxígeno de estos ánodos es el más alto reportado en literatura (2.8 V con 0.5 M H_2SO_4); en este estudio se utilizaron ánodos de grafito los cuales cuentan con un potencial de evolución de oxígeno con menor rendimiento (1.7 V con 0.5 M H_2SO_4, 39% < DDB) que los de DDB; sin embargo, trabajan de manera similar como ánodos no activos, se consideran inactivos porque los radicales M(OH) fisisorbidos permanecen estables por lo que la oxidación de compuestos orgánicos tiene lugar por vía radical, a partir de la formación de radicales hidroxilo (Brillas et al., 2011), lo que permite su disponibilidad para lograr la completa mineralización del contaminante degradándolo hasta CO_2, H_2O y otros productos inorgánicos (Canizares et al., 2004). Los ánodos de grafito a pesar de ser más económicos, tienen un menor rendimiento, así mismo tienen el inconveniente del desgaste o corrosión de la superficie anódica (Weinhold y Martínez, 2012).

Estos resultados muestran que la producción de metano a partir de muestras de lodos sin pretratamiento requiere un periodo de digestión mayor para biotransformar la materia orgánica biodegradable hasta metano.

Conclusiones

Los procesos por electrooxidación y prehidrólisis térmica se utilizaron para pretratar lodos residuales de una planta de tratamiento de aguas residuales. Las condiciones óptimas del proceso se determinaron como 31.74 mA/cm^2 de densidad de corriente, 6.5 de pH y 45 minutos para electrooxidación y 90 °C, pH de 6.5 durante 90 minutos para el pretratamiento térmico. Ambos pretratamientos mostraron ser eficientes para solubilizar y disminuir el tamaño de partícula de la materia orgánica de ese tipo de subproductos; sin embargo, se obtuvieron mejores resultados utilizando pretratamiento térmico. Las eficiencias obtenidas con las condiciones óptimas para el pretratamiento térmico fueron 65.5% para DQO, 39.4% para SV y se alcanzó el valor máximo teórico del PBM de 92 CH_4/g SV una vez realizada la digestión por un periodo de 25 días. Así mismo, el pretratamiento por electrooxidación mostró

eficiencias del 48% en la DQO, 28% en SV y un valor de 75 CH_4/g SV. Este estudio demostró que la combinación de un pretratamiento en la digestión anaerobia de lodos residuales mejora el tiempo de operación, se tiene un bajo requerimiento de químicos y es una alternativa viable para el tratamiento de lodos residuales con alto contenido orgánico.

Se recomienda analizar el efecto que tienen los pretratamientos en la eliminación de microorganismos patógenos, realizar una caracterización de los electrodos en el PEO, la realización de un balance energético del proceso para saber si es autosustentable, la aplicación de estas estrategias no a la producción de biogás por medio de digestión anaerobia, sino a la generación de hidrógeno. Una vez estudiado a detalle el proceso a escala de laboratorio, pasarlo a escala piloto y optimizarlo.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por el CONACYT. Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Microbiología Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco y en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la ESIA Zacatenco del Instituto Politécnico Nacional. Agradecemos al laboratorio de circuitos eléctricos de la ESIME Zacatenco por la colaboración en los experimentos de electrooxidación.

Referencias

Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestión of waste-activated sludge. Prog. Energy Combust., 34: 755-781.

Arce E. y Noyola A. (2009) Pretratamiento térmico y digestión anaerobia mesofílica de lodos residuales para la producción de biosólidos de clase A. Memorias del XIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería. Acapulco Guerrero, México, 21 – 26 de junio.

Barrios A., De Leon C., Barrera C., Becerril E., Reyes H. (2015). A coupled ozonation-electrooxidation treatment for removal of bisphenol A, nonylphenol and triclosan fron wastewater sludge. International Journal of Environmental Science and Technology, 14: 707-716.

Bougrier C. Delgenes J., Carrere H. (2006). Removal of organics from the wastewater of dyebath by electrooxidation. Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield, Process Saf. Environ. Protect, 84: 280-284.

Bougrier C., Delgenes. J; Carrere H. (2008) Effects of termal treatments on five different waste activated sludge simples solubilisation, physical propierties and anaerobic digestion. Chem. Eng. J. 139 (2), 236-244.

Brillas, E., y Huitle, C. (2011). Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization and applications (Vol. 8). Ed. John Wiley & Sons. P 150-152.

Camacho P., Deleris S., Geaugey V., Ginestet P., Paul E. (2002). A comparative study between mechanical, termal and oxidative desintegration techniques of waste activated sludge. Water Sci. Technol., 46: 79-87.

Canizares, P., Garcia J., Lobato, J., Rodrigo, M. (2004). Modeling of wastewater electro-oxidation processes Part II. Application to active electrodes. Ind. Eng. Chem. Res., 43: 1923–1931.

Carrere H., Bougrier C., Castets D., Delgenes J. (2008) Impact initial biodegradability on sludge anaerobic digestion enhancement by termal pretreatment. J. Environ. Sci. Health Pt., 43: 1551-1555.

Choi J., Lee Y., Shin, J., Yang W. (2010). Anodic oxidation of 1, 4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. J. Hazard. Mater. 179, 762–768. Recuperado el 01 de agosto del 2019, de: http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.067.

Donoso A., Pérez S., Aymerich E., Fernández F. (2011). Assessment of the influence of termal pretreatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge. Bioresour. Technol., 102: 660-666.

Fernández B., Porrier P., Chamy R. (2008). Effect of inoculum-substrate ratio on the start-up of solid waste anaerobic digesters. Water Sci. Technol., 44: 103-8.

Gengec E. (2017). Treatment Of highly toxic cardboard plant wasyewater by a combination of electrocoagulation and electrooxidation processes. Ecotoxicology and Environmental Safety, 145: 184-192.

Gengec, E., Kobya, M., Demirbas, E., Akyol, A., Oktor, K. (2012). Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. Desalination., 286: 200–209.

Jalife H., Feria R., Serrano O., Gutiérrez S., Peralta J. (2015). Diazo dye Congo Red degradation using a Boron-doped diamond anode: an experimental study on the effect of supporting electrolytes. J. Hazard. Mater. 319, 78–83. Recuperado el 1 de agosto del 2019, de http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.056.

Linares H., Martínez M., Barrera D., Pavón R., Bernal M., Lugo l. (2011) Oxidación de materia orgánica persistente

en aguas resdiuales industriales mediante tratamientos electroquímicos. Avances Ciencia e Ingeniería, 2: 21-36.

Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. Renew. Sustain. Energy Rev., 45: 540-555.

Noyola A. (1996). Anaerobic Technology as a Tool for the Sustainable Enviroment, the context of Mexico, en biodegradación de compuestos orgánicos. Llangovan K., Briones R. Editores, UNAM, p. 169-172.

Ruiz E. (2013). Desarrollo de estrategias para el desempeño de alta eficiencia y control del proceso de co-digestion anaerobia mesofílica de lodos residuales-residuo sólidos orgánicos municipales. Tesis de doctorado. UAM- Azcapotzalco. México.

Shelton, D. y Tiedje, J. (1984). General method for determining anaerobic biodegradation potential. Applied Environmental Microbiology, 47: 850-857.

Song L., Zhu N., Yuan H., Hong Y., Ding J. (2010) Enhancement of waste activated sludge aerobic digestion by electrochemical pre-treatment. Water Res., 44: 4371-4378.

Tapia M., Hernández S. Cano A., Cisneros M., Barrios J., Durán U. (2015). Producción de energía por vía anaerobia a partir de lodos pretratados por electrooxidación y ácido peracético. Memorias del 58 Congreso ACODAL. Bogotá Colombia 9 al 11 de septiembre.

Vigueras C., Zafra J., García R., Martínez T., Pérez V. (2013). Efecto del pretratamiento sobre la biodegradabilidad anaerobia y calidad microbiológica de lodos residuales secundarios. Revista Mexicana de. Ingeniería Química., 12: 293-301.

Weinhold E. y Martínez C. (2012). Tratamiento de aguas residuales por métodos electroquímicos mediante carbón vítreo reticulado y DDB. Memorias del XXV Encuentro Nacional de electroquímica UNEFM. Paraguana Venezuela. 23 al 27 de abril.

Yuang H. Zhu N. Song L. (2010). Conditioning of sewage sludge with electrolysis: Effectiveness and optimizing study to improve dewaterability. Bioresour. Technol. 101: 4285-4290.

Yang X. Wang X. Wang L. (2010) Transferring of components and energy output in industrial sewage sludge disposal by thermal pretreatment and two phase anaeroibic process. Bioresour. Technol. 101: 2580-2584.

Zheng J., Kennedy K., Eskicioglu C., (2009). Effect of low temperatura microwave pretreatment on characteristics and mesophilic digestión of primary sludge, Environ. Technol., 30: 319-327.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Remoción de fósforo mediante un humedal de subsuperficial de flujo horizontal

Barceló Quintal Icela Dagmar *, Osornio Berthet Luis Jesús., González González José T.,
Solís Correa Hugo Eduardo, García Albortante Julisa, García Martínez Magdalena

Área de Química y Fisicoquímica ambiental, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Ciudad de México, México. Tel: +52 55 0153827769.

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave
Río Lerma, metal pesado, evaluación de sedimentos

Keywords
Lerma river, heavy metal, sediment evaluation

RESUMEN

Se estudió la cinética de degradación del fósforo en un humedal sub superficial de flujo horizontal (SSFH), se consideraron secciones sembradas con *Phragmites australis* (carrizo) y *Typha latifolia* (tule) y curvas con peralte entre los canales para un flujo homogéneo y sin cortos circuitos. Para las constantes cinéticas de degradación, se calcularon los tiempos de retención hidráulica (TRH) y la concentración de fosfatos en el estiaje de 2017, Para el cálculo del TRH por sitio se utilizaron: coeficientes de Manning, porosidad aparente del sustrato y velocidad de flujo. Se midieron: temperatura, pH, potencial redox, oxígeno disuelto. Se observaron tres secciones en el perfil de las cinéticas, causadas por las curvas del humedal y las regiones de carrizo y tule, se ajustaron las constantes a un estándar de 20°C. El tratamiento del fósforo produjo bajo rendimiento, es necesario completar éste mediante una laguna de oxidación u otro humedal.

ABSTRACT

Phosphorus degradation kinetics were studied in a sub-surface wetland with horizontal flow (SSFH), three sections planted with *Phragmites australis* (Reeds) and *Typha latifolia* (Tule) were considered, with curves between channels for a homogeneous flow and without short circuits. For the kinetic constants of degradation, hydraulic retention times (TRH) and concentration of phosphates in the dry season of 2017 were calculated. For the THR calculation per site, the following parameters were used: Manning coefficients, apparent porosity of the substrate and flow velocity. Also were measured: temperature, pH, redox potential, and dissolved oxygen. Three sections were observed in the profile of the kinetics, caused by the curves of the wetland and the regions of reed and Tule; the constants were adjusted to a standard of 20 ° C. The phosphorus treated produced low yield, it is necessary to complete this through an oxidation lagoon or another wetland.

Introducción

Los humedales de tratamiento son capaces de eliminar el fósforo (P) de las aguas residuales, tanto a corto como a largo plazo. El fósforo es un nutriente necesario para el crecimiento de las plantas, y con frecuencia es un factor limitante para la productividad vegetativa. Una medida de las necesidades relativas de los ecosistemas es la proporción entre los elementos nutrientes de la biomasa, que se representa a menudo como una proporción molar de C:N:P= 106:16:1, o en masa 41:7:1. Las aguas residuales no tienen esta proporción, salvo raras ocasiones, y con mayor frecuencia, hay exceso de fósforo en las aguas residuales municipales o en las domésticas (Osornio et al., 2017a; González, 2017b; Osornio et al., 2016). La introducción de trazas de este elemento en las aguas receptoras puede tener efectos profundos sobre la estructura del ecosistema acuático (Kadlec y Wallace, 2009).

Con el propósito de comprender el ciclo del fósforo, los humedales pueden ser visualizados como consistentes en varios compartimentos: agua, plantas, microbiota, hojarasca y tierra. El peso seco de las plantas dentro de los humedales, el soporte y los microorganismos, son una fracción significativa de los compuestos del fósforo, aunque son aproximadamente diez veces menos que los compuestos de nitrógeno. La masa de estos depósitos de fósforo varía en diferentes tipos de humedales, y con la estación del año. La fracción dominante de fósforo está contenida en los suelos y sedimentos de los humedales. Las plantas y el lecho comprenden la mayor parte del resto, con muy poca masa contenida en microbios y algas (Kadlec y Wallace, 2009). El fósforo en las aguas residuales se encuentra normalmente como fosfatos y en formas orgánicas; es esencial para el crecimiento de los organismos, en concentraciones elevadas, por incorporación de aguas residuales o tratadas estimula el crecimiento de macro y microorganismos, provocando eutrofización (Luna y Ramírez, 2004).

El tratamiento del agua para la eliminación del fósforo en un humedal construido requerirá de un período de tiempo para que las plantas utilizadas en el tratamiento puedan adaptarse a las nuevas concentraciones que llegan, así el humedal funcionaría de un modo sostenido a largo plazo (Kadlec y Wallace, 2009; González et al., 2017a).

En el caso de los humedales sub-superficiales de flujo horizontal, los detritus de las plantas no regresan a la columna de agua; en lugar de ello se deposita encima del soporte del humedal. El ambiente de la parte superior del lecho puede ser insaturado (en el caso de los humedales de flujo horizontal) donde la descomposición del detritus es más lenta (Barceló et al., 2018a). Las reacciones de precipitación que involucran al fósforo son complejas. La precipitación implica típicamente la reacción del fósforo con cationes metálicos tales como Fe, Al, Ca o Mg, formando sólidos amorfos o poco cristalinos. Estas reacciones típicamente ocurren a altas concentraciones de fosfato (Hammer y Bastian, 1989). Además de la reacción química directa, el fósforo puede co-precipitar con otros minerales, como el hidróxido férrico, y los carbonatos.

El movimiento del fósforo en los humedales subterráneos está influenciado por la materia particulada y será eliminado a través de mecanismos de sedimentación, filtración e interceptación, estos mecanismos resultan en la acumulación de partículas dentro de la zona de entrada del humedal y el fósforo soluble se moverá con el flujo de agua. Dado que el sistema hidráulico de los humedales de flujo subterráneo es no ideal, típicamente hay cortos circuitos y zonas muertas dentro del lecho del humedal (Barceló et al., 2018b), lo que afectará la velocidad con la que el fósforo soluble se mueve a través del humedal. El fósforo también puede ser absorbido por las plantas de los humedales durante la temporada de crecimiento de las plantas y liberado después de la muerte de la planta (González, 2017b; Osornio et al., 2017a). El efecto combinado de los tres factores muestra elevadas absorciones de fósforo, hasta que se haya retenido el fósforo adecuado para soportar el ciclo de la biomasa vegetal y hasta que se haya agotado la capacidad de adsorción del lecho, entonces humedal descargará concentraciones de fósforo en el efluente.

Metodología

El humedal, tiene 12.15m de largo y 8m de ancho, con tres canales que finalizan en curvas con peraltes, Figura 1a, cuenta con conexiones hidráulicas, un sedimentador previo y un desarenador. Además, contiene una canaleta con 12 vertederos triangulares para la entrada del agua pre-tratada al humedal, con un gasto de diseño (Q) de 9.0 m3/día. El sustrato consta de tres lechos de diferente granulometría de piedra volcánica (tezontle) (5-10, 10-15 y 15-20 cm), sembrado con *Phragmites australis* (carrizo) y *Typha latifolia* (tule), Figura 1. (Barceló et al., 2018b).

Figura 1. Humedal de Flujo sub-superficial con detalle de la curvatura en cambio de canal y vista real de la curva (Osornio, 2017b y Osornio et al., 2017a).

Los resultados que se presentan en este trabajo corresponden al estiaje del año 2017, aunque se realizaron en algunos casos los muestreos por mes, se seleccionaron un promedio de los mejores resultados de los muestreos, se realizaron uno en enero, dos en febrero, dos en marzo y uno en mayo. Las medidas *in situ* (medidas de campo) y los muestreos (medidas *ex situ*), se realizaron a través de pozos. En la figura 2a se presentan los sitios de muestreo, y la forma de cada pozo de muestreo, figura 2b, cada pozo, que consta de un tubo de material PVC de 10.2 cm de diámetro con orificios de 4cm que evitan que el sustrato (tezontle) entre, pero permiten el flujo de agua a través del tubo, de donde se puede obtener una muestra a cualquier profundidad del humedal.

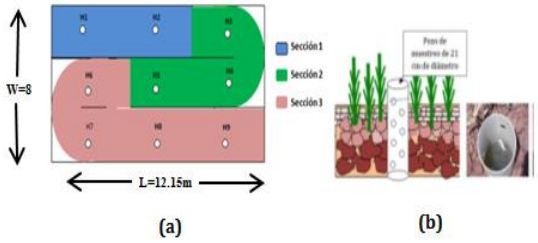


Figura 2: (a). Sitios de muestreos (pozos). (b). Pozo de muestreo (González, 2017).

El pH se determinó *in situ* con un equipo Orion Star A325, se procedió según la norma NMX-AA-008-SCFI-2011. Para el caso de las determinaciones del potencial de redox (ORP) se utilizó un equipo LabQuest-Vernier y su respectivo electrodo. La temperatura y el oxígeno disuelto (OD) se monitorearon simultáneamente con un equipo (YSI 55 Disolved Oxygen), mediante una sonda acoplada al equipo, la cual se introdujo directamente dentro de cada pozo de muestreo, a una profundidad aproximada de 25 cm, para llegar a las raíces de las plantas, correspondiente al segundo sustrato de tezontle, se consideraron para el análisis de estos parámetros las normas NMX-AA-007-SCFI-2013 y NMX-AA-012-SCFI-2001 respectivamente. La conductividad se midió con un equipo Vernier Labcuest acoplado a electrodos, en función de la norma NMX-AA-093-SCFI-2000 para conductividad.

Se recolectaron las muestras de agua para el análisis del fósforo y otros parámetros como DBO, DQO, compuestos nitrogenados (Barceló et al., 2018a), metales, dureza y alcalinidad con un muestreador tipo Bailer. En este trabajo el objetivo es la cinética del fósforo. Para el cálculo de la velocidad en el humedal SSFH de la UAM-A, se consideraron diversos principios hidráulicos: ecuaciones de Darcy, número de Manning y principio de continuidad (Barceló et al., 2018b). Mediante las ecuaciones de Darcy, se realizó el diseño del sistema, considerando el régimen de flujo en el medio poroso y usando como sustrato tezontle de las tres granulometrías indicadas (Osornio et. al., 2017b). Para el cálculo del número de Manning se consideró, la profundidad del agua, la pendiente de la superficie del agua, el gradiente hidráulico, el material del sustrato, así como la densidad de la vegetación (*Phragmites australis* y *Typha latifolia*). Finalmente, mediante el principio de continuidad, se relacionaron ambos parámetros, incluyendo el caudal de operación que para este caso fue de 0.1 L/s. El siguiente paso consistió en realizar la modelación a través del Software IBER, el cual es un modelo bidimensional aplicable para lechos porosos poco profundos, esto con el objetivo de conocer la velocidad real en el sistema (Osornio et al., 2016). Asimismo, a pesar que en el humedal SSFH se implementaron curvas peraltadas, con la finalidad de homogeneizar el flujo en la transición de canal a canal; existen diversos fenómenos aún presentes que afectan la velocidad del flujo. Por eso, fue necesario calcular la porosidad y la influencia que tienen las raíces de las especies hidrófitas para poder determinar la saturación del lecho.

Se determinó el comportamiento de la velocidad promedio, considerando el tamaño de grano del lecho medio, por sus características dada la influencia de las raíces. En función de la velocidad promedio obtenida se calculó el TRH por cada sitio (pozo), tomando en cuenta la distancia entre cada sitio de muestreo para relacionar los TRH con la concentración de fósforo a una misma temperatura. Con la ecuación 1 se determinó el tiempo del recorrido del flujo acuático de pozo a pozo y a su vez el tiempo total de retención hidráulico del todo el humedal.

$$TRH=\boldsymbol{dv} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

TRH= Tiempo en que el flujo transita de un pozo a otro (tiempo de residencia hidráulico en días)

d= distancia entre pozos (m)

v= Velocidad del flujo (m/d)

Se muestra un diagrama con las longitudes de pozo a pozo en el humedal SSHF (Figura 3), que se utilizaron para calcular el tiempo de retención.

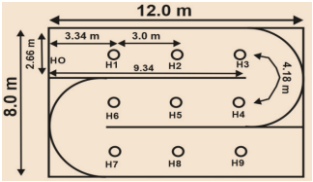


Figura 3: Longitud de pozo a pozo en el humedal SSFH (González et al., 2015).

Para los estudios cinéticos se seleccionaron tres secciones para el muestreo y los tiempos de retención hidráulico (THR), Figura 4. Donde se muestra en la Figura 4a, la escala del TRH general con respecto a los sitios de muestreo y de cada sección. Para los cálculos cinéticos, se consideró un TRH para cada sección, se analizaron independientemente las secciones, partiendo en cada una desde un TRH de cero y se varió con respecto a los TRH de los sitios subsecuentes, Figura 4b.

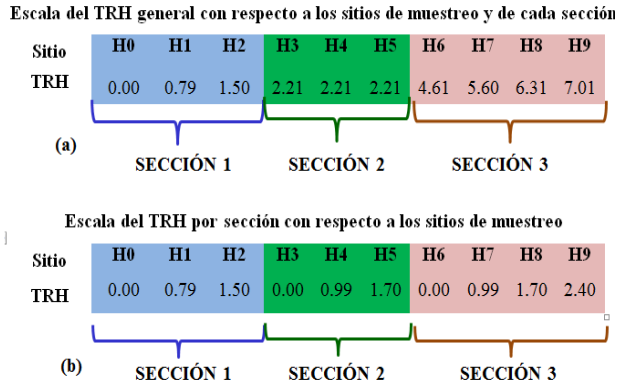


Figura 4. Sitios de muestreo y escala del TRH con respecto a cada sección seleccionada para las cinéticas.

Cálculos cinéticos

En los humedales construidos comúnmente es utilizada una cinética de orden uno para representar la degradación de algún elemento o contaminante. Para la resolución de la ecuación 2 (Barceló y Solís, 2015; Laider, 1979; Crites y Tchobanoglous, 2001). Se tomó en cuenta que el tiempo inicial fue cero ($t_0 = 0$), la concentración al tiempo cero fue *Co* y la concentración a un determinado tiempo fue *Ci.* El signo negativo se refiere a la degradación del fósforo.

$$-rA=dCdt=kCn \qquad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

C: Concentración de un elemento (mg/L)
k: Constante de velocidad de reacción (días-1)
t: tiempo (días)
n: orden de la reacción (adimensional

Ecuaciones para corregir la constante cinética a 20°C

A continuación, se indican las ecuaciones que se utilizaron para corregir las constantes a la temperatura de 20°C, como se establece comúnmente las constantes cinéticas de los procesos químicos en cuerpos de agua.

$$kT=k20\theta T-20 \qquad \text{Ecuación 3}$$

$$k20=kT\theta T-20 \qquad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

θ= 1.135 (4°-20°C)
θ= 1.056 (20°-30°C)

Resultados y discusión

A continuación, se indican los resultados de la variación del pH, temperatura, conductividad, potencial redox, y oxígeno disuelto (OD).

Potencial de Hidrógeno (pH)

En las Figura 5 se observan los valores del pH en el sistema humedal, los valores en el influente oscilaron entre 8.25 y 8.37, los cuales fueron acidificándose ligeramente en el recorrido por el sistema, reduciendo su valor, alrededor de 7.5 a la salida, debido a diversos factores ambientales.

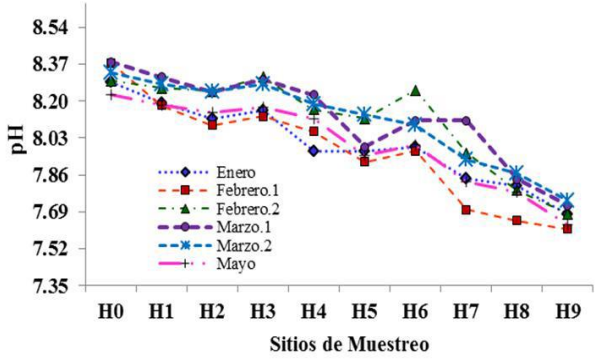


Figura 5: Variación del pH en los sitios seleccionados.

En la Figura 6 se observa la variación de la temperatura en el estiaje, los valores oscilaron de 16° a 21°C, la hora de dichos muestreos, fue de las 10:00 a las 16:00 horas. Aunque la temperatura ideal para que se desarrollen los procesos biológicos es de 25°C a 35°C, no se descarta que la mayor influencia en el tratamiento, es ejercida por los diferentes microorganismos que se proliferan en las raíces y en la biopelícula que se encuentra adherida al sustrato y al muro de block poroso del humedal.

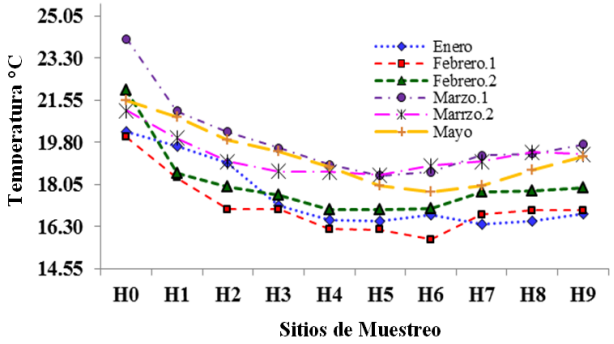


Figura 6: Variación de la temperatura en los sitios seleccionados.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica indica la cantidad de iones en solución, en esta época de muestreo se observa que el valor fue reducido, de 500 a 145 µS/cm, (Figura 7), se tuvo un ligero aumento en el sitio H3 y H6, en todos los periodos del 2017, la razón de este incremento en los valores se atribuye a irregularidades en el parámetro hidráulico de la velocidad de flujo, debido al cambio de pendiente por el peralte de la curva en los sitios H3-H4 y H6-H7, el peralte en la sección de la curva, reduce en la velocidad del flujo.

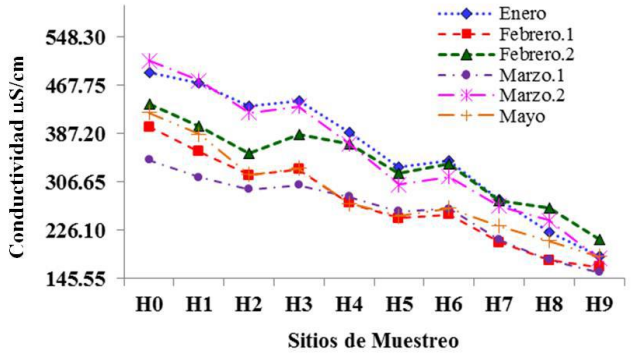


Figura 7: Variación de la conductividad en los sitios seleccionados.

Potencial Redox (ORP) y del Oxígeno Disuelto (OD)

El ORP observado en el sistema se obtuvo negativo en todos los sitios de muestreo, lo relevante al obtener este parámetro, que va íntimamente ligado con el OD, fue la localización de los sitios en los que los valores disminuían más o tendían más hacia los negativos (Figura 8), dichos sitios fueron H3 y H6 en todos los muestreos realizados, son precisamente los sitios en los que se obtuvo el cambio de pendiente por la curva peraltada, esta tenencia se compara con la que se tiene en la gráfica de OD, que sugiere una pequeña oxigenación en su recorrido por el sistema, producto del oxígeno que las plantas transportan a los lechos inferiores.

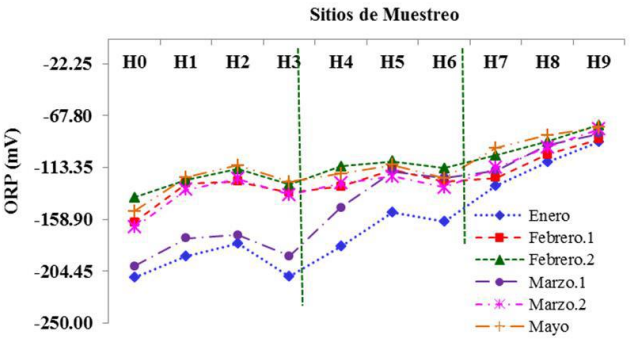


Figura 8: Variación del potencial redox en los sitios seleccionados.

En la Figura 9 se muestra la variación del oxígeno disuelto (OD) en el periodo mencionado, la tendencia se repitió en cada muestreo.

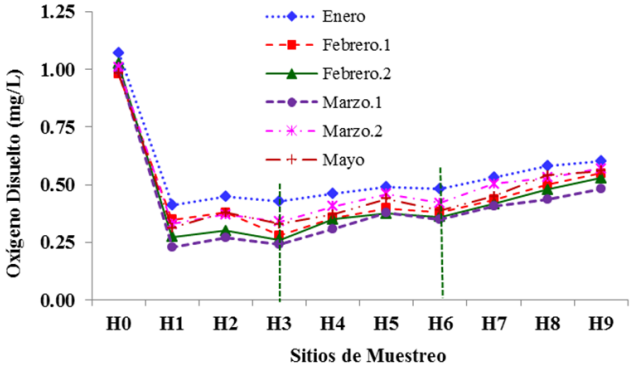


Figura 9: Variación del OD en los sitios seleccionados.

En temporada de estiaje, es clara, nótese en el sitio H0, que el valor de la concentración es mayor que en todo el sistema, la razón de esto, es porque el ingreso del agua al sistema mediante el vertedero, produce un salto hidráulico, el agua se oxigena antes de entrar, posteriormente al mezclarse con el agua que se encuentra en el sistema, disminuye su concentración, es decir, la velocidad del flujo es baja y debido a que el agua no tiene contacto con la superficie ni con los rayos del sol, se tomaría como un ambiente anaerobio, pero un humedal no es del todo anaerobio, debido a que las plantas transportan oxígeno mediante sus raíces, por lo que se tiene un ligero aumento en su recorrido por el sistema, sobre todo en la parte en que se encuentra la *T. latifolia* (H5-H9). Nótese también que en los sitios H3 y H6, el OD disminuyó levemente, esto se debe al anteriormente mencionado cambio de pendiente que induce a que los sólidos sedimenten y que se acumule la MO, por lo que, al tener mayor cantidad de materia orgánica, se requiere más OD para su biodegradación, por lo tanto, se presenta la disminución de OD.

Resultados de la Determinación de Fosfatos

El fósforo en aguas residuales se encuentra principalmente en forma de fosfatos, y en formas orgánicas; resulta esencial para el crecimiento de los organismos. En concentraciones elevadas por la incorporación de aguas residuales o tratadas, estimula el crecimiento acelerado de macro y microorganismos, provocando eutrofización. En la Figura 10 se pueden apreciar tres perfiles donde el primero corresponde a los sitios H0-H1-H2, el segundo H3-H4, H4-H5, y el tercero H6-H7-H8-H9, cubriendo los tres canales. Al cambiar de canal por la curva peraltada de cada uno se puede observar un aumento en la concentración de fósforo, que decae al iniciar el segundo canal, se señalan con las líneas rojas.

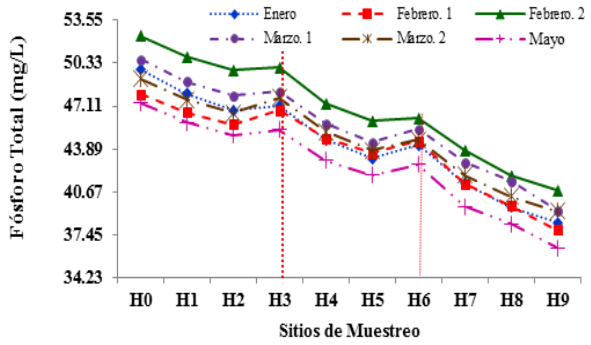


Figura 10: Variación del fosfato en los sitios seleccionados.

Los humedales sub-superficiales, como es este caso presentan dificultad para la degradación de los fosfatos. Es importante indicar que dado el intervalo de pH que fue entre 7.38-8.00, donde además los potenciales redox oscilaron entre -120 a -200, considerando el diagrama de la Figura 11, la especie predominante es el HPO_4^{2-}, que es muy soluble en agua. Donde un porcentaje en general considerando los seis muestreos en el estiaje de 2017 fue del 10.895 ± 0.725, que pudo ser asimilada por las plantas.

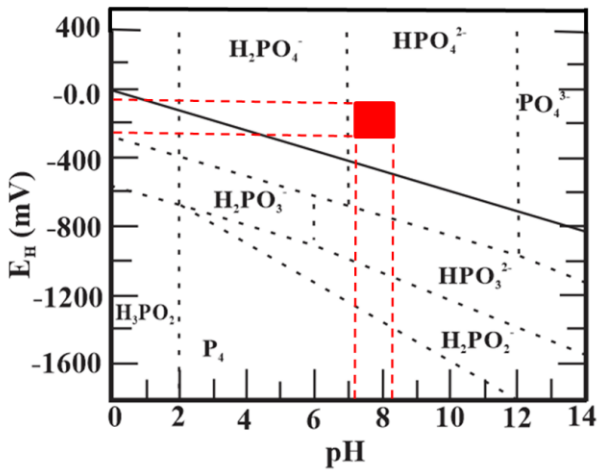


Figura 11. Diagrama de Pourbaix de especies de fósforo en medio acuoso.

En la Tabla 1 se presentan los rendimientos de los fosfatos durante la temporada de estiaje, con un promedio en general de eficiencia considerando los seis conjuntos de muestreo del 21.99 ± 1.147.

Con los valores obtenidos se demuestra lo que se ha experimentado en este tipo de humedales por otros investigadores (Rivas et al., 2011; Chazarenc et al., 2007) de que no presentan alta eficiencia en la remoción de fosfatos, por lo que es importante establecer un tratamiento complementario posterior (González 2017; Osornio 2017b; Stone et al., 2004).

Tabla 1: Rendimiento de la remoción de fosfatos mediante el tratamiento por el humedal.

% de rendimiento de los fosfatos (2017)						
Sitio a Sitio	Enero	Febrero.1	Febrero.2	Marzo.1	Marzo.2	Mayo
H0-H1	3.67	2.83	2.98	3.26	3.11	3.10
H1-H2	2.56	1.93	1.99	2.21	2.16	2.03
H2-H3	0.68	2.30	0.44	0.69	2.49	0.82
H3-H4	5.37	4.47	5.48	5.04	5.36	5.03
H4-H5	3.14	2.53	2.73	3.06	3.06	2.53
H5-H6	2.27	2.13	0.46	2.32	1.87	1.86
H6-H7	6.43	7.28	5.22	5.51	6.01	7.40
H7-H8	4.43	4.02	4.41	3.33	3.79	3.31
H8-H9	2.91	4.47	2.58	5.31	2.73	4.76
H0-H9	23.08	21.18	22.13	22.39	20.13	23.04

En cuanto a la cinética, para la primera sección del perfil de degradación con los datos de las Tablas 2, 3 y 4, que se indican a continuaciám, se construyeron las gráficas de la Figura 12 respectivamente para cada sección en forma independiente.

Tabla 2: Concentración de fosfatos correspondiente a los sitios H0-H2.

Sitio de muestreo	TRH (d)	Fósforo Total (mg/L)					
		Enero	Febrero. 1	Febrero. 2	Marzo. 1	Marzo.2	Mayo
H0	0.00	49.87	48.01	52.37	50.60	49.13	47.35
H1	0.79	48.04	46.65	50.81	48.95	47.60	45.88
H2	1.50	46.81	45.75	49.80	47.87	46.57	44.95

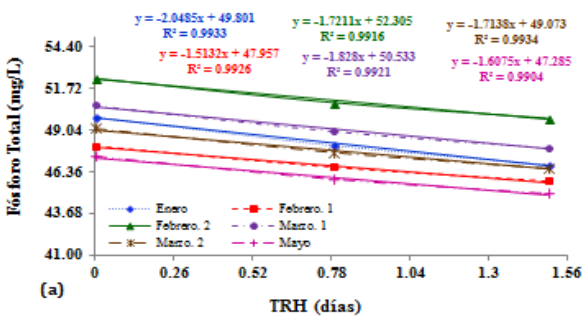
Tabla 3: Concentración de fosfatos correspondiente a los sitios H3-H5.

Sitio de muestreo	TRH (d)	Fósforo Total (mg/L)					
		Enero	Febrero. 1	Febrero. 2	Marzo. 1	Marzo.2	Mayo
H3	0.00	47.13	46.80	50.02	48.20	47.73	45.32
H4	0.99	44.60	44.71	47.28	45.77	45.17	43.04
H5	1.70	43.20	43.58	45.99	44.37	43.79	41.95

Tabla 4: Concentración de fosfatos correspondiente a los sitios H6-H9.

Sitio de muestreo	TRH (d)	Fósforo Total (mg/L). Temporada de estiaje					
		Enero	Febrero. 1	Febrero. 2	Marzo. 1	Marzo.2	Mayo
H6	0.00	44.18	44.51	46.20	45.40	44.61	42.73
H7	0.99	41.34	41.27	43.79	42.90	41.93	39.57
H8	1.70	39.51	39.61	41.86	41.47	40.34	38.26
H9	2.40	38.36	37.84	40.78	39.27	39.24	36.44

En las figura 12, se tienen las gráficas de las cinéticas de las secciones.



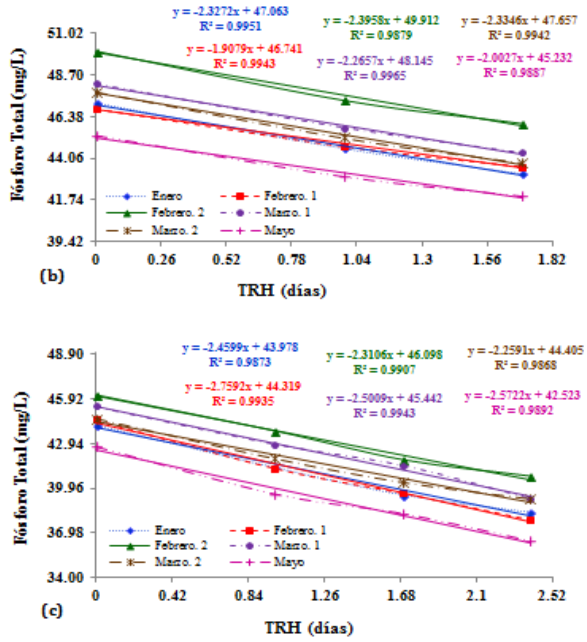


Figura 12. (a).Tendencia de la cinética de orden uno de fosfatos de los sitios H0-H2. (b). Tendencia de la cinética de orden uno de fosfatos de los sitios H3-H5. (c). Tendencia de la cinética de orden uno de los fosfatos de los sitios H6-H9.

La Figura 12a, es para las cinéticas de la sección H0-H2, en la Figura 12b se tienen las cinéticas para la segunda sección H3-H5 y en la Figura 12c, para las secciones H6-H9. Dentro de las figuras se encuentran las ecuaciones de manera exponencial de donde se obtuvieron las constantes k. Las cinéticas fueron de orden uno. En la Tabla 5 se presentan las constantes obtenidas por cada orden cinético los cuales se pueden ver en las gráficas. También se presenta la comparación de los promedios de los coeficientes de cada ecuación exponencial de las cinéticas obtenidas experimentalmente al inicio de cada sección y los coeficientes teóricos, así como el porcentaje de desviación, en donde se puede ver que el máximo fue de 0.238 %.

Tabla 5: Constantes *k* con su respectiva temperatura y $k_{20,}$ en cada una de las secciones para un modelo exponencial de primer orden de fosfatos y las ecuaciones correspondientes.

k_T (días^{-1})	T (°C)	k_{20} (días^{-1})	Ecuación
0.0360	20.03	0.0359	$H0\text{-}H2_{(HPO42)^-} = Coe^{-0.0339(t)}$
0.0483	17.78	0.0640	$H0\text{-}H2_{(HPO42)^-} = Coe^{-0.0640(t)}$
0.0597	17.94	0.0775	$H0\text{-}H2_{(HPO42)^-} = Coe^{-0.0775(t)}$

Conclusiones

Se obtuvieron los tiempos de retención hidráulica (TRH) que se requirieron para los cálculos de la cinética, también se consideraron las variables fisicoquímicas: como la conductividad, la temperatura que en promedio se consideró de 20°C. Respecto al pH, este se encontró en un intervalo de 7.6 y 8.4, el ORP se mantuvo con valores negativos durante la temporada de muestreo, todos estos resultados permiten la comprensión de los bajos valores del OD obtenidos que indican una tendencia más facultativo que anaerobio de este humedal, Todos es factores influyen en el comportamiento del tratamiento del agua residual mediante el humedal para la degradación del fósforo y otros parámetros.

También fue importante considerar el papel, por un lado, de las biopelículas microbianas en el material poroso y en las raíces de las plantas y, por otro, el efecto de la hidráulica e hidrodinámica del humedal influenciada por las curvas de diseño, que evitan la presencia de cortos circuitos, homogeneizando la velocidad del flujo del agua residual, con lo que se pudo calcular con certeza los diferentes tiempos de retención hidráulico (TRH). El comportamiento de la degradación dl fósforo se ajustó a una cinética de primer orden que se estandarizó a 20°C mediante la ecuación de Van't´Hoff-Arrhenius.

Finalmente, para los fosfatos la NOM-001-SEMARNAT-1996 indica un límite de 20 a 30 mg/L para uso público urbano, por los resultados obtenidos de la degradación de los derivados fosfatados, no se lograron los valores de la norma ya que se obtuvo a la salida del humedal entre 40.78 y 37.84 mg/L, valores no tan lejanos, pero no los óptimos, por lo que es necesario un tratamiento posterior para mejorar la calidad del agua de salida, como una laguna de maduración o un humedal de pulimento.

Referencias

Barceló-Quintal I. y Solís-Correa H. (2010). Cinética y catálisis de las reacciones químicas en fase homogénea. 1ª Reimpresión Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México p. 89-99.

Barceló-Quintal icela D., González-González Jesús T., Osornio-Berthet Luis J., Solís-Correa Hugo E., García-Albortante Julisa, García-Martínez Magdalena. (2018a). Degradación de la DBO, DQO y compuestos nitrogenados de un agua municipal por un humedal sub-superficial de flujo horizontal, Memorias del XXXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). Guayaquil, Ecuador.

Barceló-Quintal Icela D., Osornio-Berthet ., Luis J., Solís-Correa Hugo E., García-Martínez Magdalena y Beltrán-Rocha Julio C. (2018b). Determinación del transporte de materia orgánica y sólidos totales en un humedal sub-superficial de flujo horizontal. Memorias del XXXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). Guayaquil, Ecuador.

Chazarenc, F. & Merlín, G. (2005). Influence of surface layer on hydrology and biology of gravel bed vertical flow constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 51(9), 91-97.

Crites, R., & Tchobanoglous, G. (2001). Small and decentralized wastewater Management Systems. McGraw-Hill.

González-González José Tenoch, Barceló-Quintal Icela Dagmar, Osornio-Berthet Luis Jesús, Solís-Correa Hugo Eduardo., García-Martínez Magdalena, García-Albortante Julisa. (2017a). Determinación de las constantes cinéticas para la degradación de nitratos mediante un humedal sub-superficial de flujo horizontal con *P. australis* Y *T. latifolia.* Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química (VIII Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química). Año **3**, No.3:210-220.

González-González J.T. (2017b). Determinación de la eficiencia del tratamiento de un agua residual municipal mediante un humedal modificado a través de las constantes cinéticas de parámetros fisicoquímicos. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería, Línea Ambiental. División de CBI, UAM-Azcapotzalco Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Hammer, D.A. y R.K., Bastian, 1989.Wetland Ecosystems: Natural Water Purifier In: Constructed Wetlands for Wastewater Treatment–Municipal, Industrial and Agricultural. D.A. Hammer (ed.), Lewis Publishers, Inc., Michigan.

Kadlec, R.H., y Wallace, S. (2009). Treatment wetlands. 2nd Edition.CRC Press; E.U.A.

Laidler, K.J. (1979). Cinética de reacciones. Ed. Alhambra, Mexicana S.A. p.1-20.

Luna-Pabello V. M. y Ramírez Carrillo H. F. (2004). Medios de soporte alternos para remoción de fósforo en humedales artificiales. *Revista Internacional de Contaminación. Ambiental*., 20 (1), p. 31-38.

NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua medición del pH

NMX-AA-007-SCFI-2013. Análisis de agua–medición de la temperatura. en aguas naturales, residuales y residuales.

NMX-AA-012-SCFI-2001. Análisis de agua-determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-093-SCFI-2000 Análisis de agua–determinación de la conductividad electrolítica

NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas.

Osornio-Berthet, L.J., Barceló-Quintal I.D., Lopez-Chuken U.J., García-Martínez M, Beltrán-Rocha, J.C Solís-Correa, H.E. (2016). Treatment efficient of municipal wastewater by a subsurface horizontal flow wetland modified to rural communities in Mexico. Proceeding IWA *Specialist Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*-ICW, Gdańsk, Polonia.

Osornio-Berthet L.J., Barceló-Quintal I.D., García-Martínez M., Solís-Correa H.E, González-González J.T., (2017a). Treatment wastewater municipal by subsurface flow wetland modified to rural communities in Mexico. British Journal of Applied Science & Technology. Vol-9, No. 2, 1-13.

Osornio L.B. (2017b). Obtención de parámetros hidrodinámicos, fisicoquímicos y químicos para la operación eficiente del tratamiento de aguas residuales municipales en el sistema humedal 1 y humedal 2 de la UAM-Azcapotzalco. Tesis doctoral. Doctorado en Ciencias e Ingeniería. División de CBI, UAM-Azcapotzalco

Rivas A. I. Barceló-Quintal I. and Moeller G.E. (2011). Pollutant removal in a multi-stage municipal wastewater treatment system comprised of constructed wetlands and a maturation pond, in a temperate climate. Water Science & Technology, Vol.64, No 4, 980-987.

Stone, K.C., Poacha M.E., Hunta P.G., Reddy G.B. (2204). Marsh-pond-marsh constructed wetland design analysis for swine lagoon wastewater treatment. *Ecological Engineering* 23:127–133.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Tratamiento de aguas residuales textiles mediante energía solar

Flores Valverde Erasmo[1], Chávez Sánchez Sandra[2], Valladares Rodríguez María Rita[1], Moctezuma Rojas Karen Kristel[2], Monzalve Pérez Randy[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, C.P. 02200, Ciudad de México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, C.P. 02200, Ciudad de México.

* Autor para correspondencia: efv@uam.azc.mx

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Aguas residuales, energía solar, colorantes

Keywords:
Wastewater, solar energy, dyes

RESUMEN

La presente investigación se refiere al tratamiento de aguas residuales textiles mediante la aplicación de energía solar, en las aguas residuales textiles los contaminantes que más destacan son los colorantes, la mayoría de ellos son resistentes a los tratamientos biológicos convencionales. Las aguas residuales utilizadas en este trabajo se adquirieron de tintura que se lleva a cabo en la asignatura de textiles y acabados de la Escuela Superior de Ingeniería Textil, I.P.N., se obtuvieron ocho muestras conteniendo solo colorantes, y ocho muestras conteniendo colorante y electrolito. para el registro de temperaturas se trabajó con un destilador solar de una vertiente aplicando el programa Lab View ADAM 40 canales. Previo a la aplicación de energía mediante el destilador solar se determinaron los siguientes parámetros: pH, turbidez, DQO y DBO, y espectros en la región visible, mismos que se determinaron en los destilados. Los resultados del presente trabajo, por un lado, muestran que, las muestras destiladas indican que el agua que se obtiene cumple con la normatividad como agua de re-uso y por otro los colorantes al no ser alterados en su estructura pueden ser reciclados.

ABSTRACT

The present investigation refers to the treatment of textile wastewater through the application of solar energy. In textile wastewater the most prominent pollutants are dyes, most of them are resistant to conventional biological treatments. The wastewater used in this work was acquired from dyeing that is carried out in the subject of textiles and finishes of the School of Textile Engineering, I.P.N. Eight samples containing only dyes, and eight samples containing dye and electrolyte were obtained. To register temperatures, a one-slope solar distiller was applied using the Lab View ADAM 40 channel program. Prior to the application of energy through the solar distiller, the following parameters were determined: pH, turbidity, COD and BOD, and spectra in the visible region, which were determined in the distillates. The results of the present work, on the one hand, show that the distilled samples indicate that the water that is obtained complies with the regulations as water for reuse and, on the other hand, the dyes not being altered in their structure can be recycled.

Introducción

El agua es el recurso natural de mayor importancia para la humanidad y el medio ambiente, puesto que es un compuesto necesario para el funcionamiento de los ecosistemas, en consecuencia, para la supervivencia de la humanidad y la producción agropecuaria e industrial (García, 1996).

A medida que la humanidad avanza en el tiempo, la contaminación de este recurso ha causado un gran impacto social y ambiental. La contaminación es generada por actividades como: el aumento de industrias químicas, petroquímicas, textiles, uso de fertilizantes en cultivos, cambio de uso del suelo de forestal a desarrollo habitacional, suministro de energía convencional, la mayor parte de las formas de transporte, y otros.

Debido a la gran cantidad de agua que la industria textil consume, se genera un volumen proporcional de agua residual, y muchas partes del mundo principalmente en los países en desarrollo y subdesarrollados una fracción importante de estas aguas se vierten directamente a los cuerpos de agua superficiales, lagos y el mar, ocasionando la contaminación que hoy padecemos (Assadourian et al., 2004).

En lo que se refiere a la industria textil, durante los procesos de teñido una gran cantidad de colorantes son vertidos en las aguas residuales. La presencia de colorantes en el agua no solo representa un problema estético, sino que también interfieren en los procesos fotosintéticos que llevan a cabo los vegetales. Debido al aumento de la población, el incremento en la demanda de productos textiles ha causado un aumento en el vertido de las aguas residuales que este tipo de industrias generan, por lo tanto, hay una fuerte demanda de tecnologías para el tratamiento de estas aguas, que en primer término permitan eliminar el color y segundo que el resto de la molécula sea convertida hasta bióxido de carbono y agua, toda vez que gran parte de su estructura química corresponde al benceno y derivados. Sin embargo, algunas tecnologías que utilizan microorganismos son altamente específicas, tienen costos elevados, no se aplican para una amplia variedad de colorantes y resuelven parcialmente el problema de la decoloración (Blanco, 2009).

Los efluentes de la industria textil se caracterizan por fluctuaciones extremas en muchos de sus parámetros como: Demanda Química de Oxígeno (800-1600 mg/L), pH (generalmente alcalino de 9-11), sólidos totales (6000-7000 mg/L y color (1100-4500 unidades).

En la figura 1 se muestra parte del proceso que se lleva a cabo en la industria textil y los contaminantes que se generan dependerán de las sustancias y colorantes que se usen durante el proceso (Dos Santos et al., 2007). En el proceso de teñido se genera una gran cantidad de aguas residuales conteniendo colorantes, alrededor del 30% de los colorantes se pierden debido a la ineficiencia del proceso y son descargados a los efluentes. El uso de una amplia variedad de colorantes químicos en periodos cortos de tiempo da origen a efluentes extremadamente variados en su composición, que requieren de un tratamiento complejo (Nigan et al, 1996).

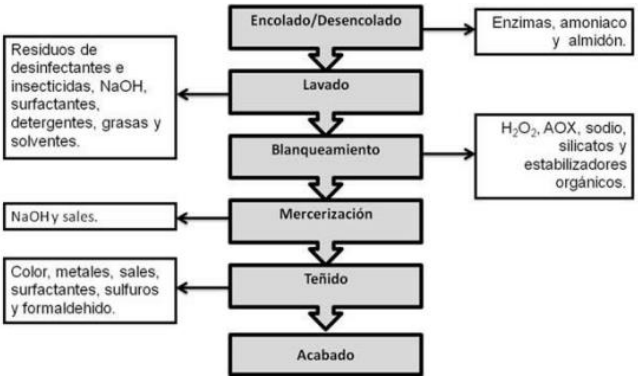


Figura 1. Principales contaminantes involucrados en algunos procesos de la industria textil del algodón (Dos Santos et al., 2007).

Un colorante se define como un compuesto natural o sintético, que al aplicarlo sobre un sustrato (tela) le confiere un color más o menos permanente. Éstos a su vez tienen la propiedad de reflejar la luz. Están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). La presente investigación se refiere al tratamiento de aguas textiles utilizando un destilador solar de una vertiente.

Los principales colorantes utilizados a nivel mundial en la industria textil, papelera, alimenticia, cosmética y farmacéutica son del tipo azo, como se observa en las figuras 2 y 3, de los que existen aproximadamente 3000 tipos. Los colorantes azo se caracterizan por un grupo cromóforo(-N=N-). Una de las formas como pueden ser degradados los colorantes azoicos, es mediante tratamientos biológicos utilizando biorreactores anaerobios por acción de bacterias metanogénicas, que reducen el doble enlace azo a (R1-N=N-R2) formando aminas aromáticas (R1-NH2 y R2-NH2). Debido a la toxicidad potencial se proponen biorreactores combinados o secuenciales anaerobios aerobios para el tratamiento de aguas residuales con colorantes azoicos. (López et al., 2012).

La presente investigación se refiere al tratamiento de aguas residuals textiles, utilizando un destilador solar de una vertiente. La destilación solar es una manera simple de purificar el agua, usando el calor del Sol, extrayendo el agua de la evaporación del suelo húmedo o del aire

ambiental para condensarlo en alguna superficie. Los dos tipos más básicos de destiladores solares son las cajas y las zanjas de destilación (Rufes, 2010).

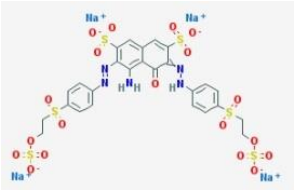


Figura 2. Colorante negro B5.

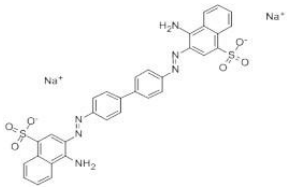


Figura3. Colorante 28.

Un recurso natural que la naturaleza nos entrega y que el ser humano convierte en energía útil es la energía solar, la cual es intermitente, debido a que reduce su potencia los días nublados. La energía solar es la energía que se obtiene mediante la captura de la luz y el calor que emite el sol, por medio de una variedad de sistemas receptores, convirtiéndola en energía útil. La intensidad de esta energía disponible en un punto determinado del planeta tierra dependerá del día del año, la hora y la latitud, aunque también incidirá en la cantidad de energía que pueda acumularse y la orientación que disponga el dispositivo receptor.

La radiación solar no llega únicamente en forma de luz visible: se recibe también radiación no visible para el ojo humano. La gama de radiaciones visibles para el ojo humano abarca longitudes de onda comprendidas aproximadamente entre 0,38 y 0.78 µ. Es decir, dentro del espectro visible, las longitudes de onda menor y mayor corresponden a los colores violeta y rojo, respectivamente. Por lo tanto, la luz blanca del Sol que nosotros percibimos es en realidad, la superposición de todos los colores. Con longitudes de onda menores que la del violeta, están los ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma (Mejías, 2019).

El objetivo de la presente investigación es tratar el agua residual proveniente de un proceso textil, mediante el empleo de un destilador solar de una vertiente.

Metodología

Las aguas utilizadas para la experimentación fueron muestras provenientes del proceso de tintura que se lleva a cabo en las asignaturas del área de Textiles y Acabados de la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT), del Instituto Politécnico Nacional (I.P.N). Se obtuvieron 16 muestras de agua residual generadas por la línea de tintura de la industria textil; 8 muestras conteniendo solamente colorante y 8 muestras conteniendo colorante más electrolitos y álcali (mordiente).

El tratamiento de las aguas residuales textiles, se basa en la destilación de éstas mediante el aprovechamiento de la energía solar, con el fin de separar los colorantes del agua. Antes de iniciar el tratamietno del agua y al finalizar el tratamiento, se analizaron los parámetros de calidad del agua: pH, turbidez, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) (SCFI, 2001, 2011, 2013) y las propiedades espectrofotometrícas en la región visible. Las 16 muestras se destilaron, las primeras 8 muestras estudiadas, correspondientes a muestras con únicamente colorante, se observan en la Tabla 1. La Tabla 2 muestra las 8 muestras que contenían colorante y otras sustancias (mordientes). La comparación de resultados antes y después del proceso de destilación de cada una de las muestras fue información que se utilizó para la evaluación del proceso.

Tabla 1. Muestras de agua residual sin electrolitos.

Tipo de colorante	Colorante (g)	Volumen de agua sometido a destilación solar (L)
Rojo 80	3	3
Rojo 28	3	3
Rojo 81	3	3
Rojo Indosol	3	3
Azul 21	3	3
Azul 198	3	3
Azul 19	3	3
Negro	3	3

Tabla 2. Muestras de agua residual con colorante y electrolito.

Tipo de colorante	Gramos de colorante	Volumen de agua sometido a destilación	Electrolitos añadidos
Rojo 80	3	3 L	Na_2SO_4, $NaCO_3$
Rojo 28	3	3 L	
Rojo 81	3	3 L	
Rojo Indosol	3	3 L	
Azul 21	3	3 L	
Azul 198	3	3 L	
Azul 19	3	3 L	
Negro	3	3 L	

Figura 4. Destilador solar y sus características (Chávez, 2015)

La figura 4. muestra el destilador solar que se utilizó para la destilación de las muestras, éste fue instalado en una de las azoteas del edificio K de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A).

La destilación de cada muestra se llevó a cabo utilizando el destilador solar de una vertiente, éste se configuró con el programa Lab View ADAM 40, el cual está diseñado con 5 módulos; para el registro de la temperaturas de los componentes del destilador, correspondientes a: temperatura del vidrio inferior (Tvi), temperatura del vidrio superior (Tvs), temperatura de la charola (Tch), temperatura del agua o temperatura del fluido (Tf), temperatura ambiente (Tamb), se utilizaron los termopares tipo "K" y para el registro de la radiación solar incidente (kilovatios/cm^2) se utilizó el piranómetro Eppley modelo 8-48 (Cortazar et al., 2011).

Después de realizar la instalación de los módulos, termopares y el piranómetro; se procede a realizar las pruebas experimentales.

La destilación se llevó a cabo de 10:00 am a 18:00 pm, registrando datos de temperatura y radiación solar cada 5 minutos, este horario fue elegido por dos razones, la primera porque a esa hora de la mañana el cielo ya estaba despejado y se podía apreciar si el clima podía favorecer el proceso, es decir, que no hubiera probabilidades de lluvia y la segunda porque cerca de las 18:00 horas era el tiempo límite en el que se lograban aprovechar los últimos rayos del sol, más tarde comenzaba a nublarse, por lo que no se permitía obtener la cantidad necesaria de destilado, además de que la radiación ya era muy baja, en los meses de mayo y junio se llevó a cabo toda la experimentación y el registro de resultados.

Resultados y discusión

La caracterización con respecto a la destilación solar contiene parámetros tales como temperatura ambiente, temperatura del agua con colorante con o sin electrolito (temperatura del fluido), temperatura de los vidrios superior e inferior, intensidad de la radiación solar incidente y el volumen del destilado producido.

Cabe mencionar que se buscó que las condiciones climatológicas fueran similares los días de experimentación.

Los parámetros de laboratorio estudiados en las muestras antes y después del destilado son el pH, turbidez, absorbancia, DQO, DBO, y propiedades espectroscópicas solamente en las muestras antes de la destilación, toda vez que los destilados no presentan color.

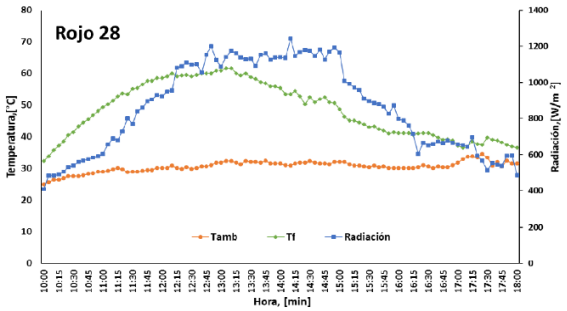


Figura 5. Variación de la radiación solar respecto de la temperatura ambiente y del agua con colorante Rojo 28

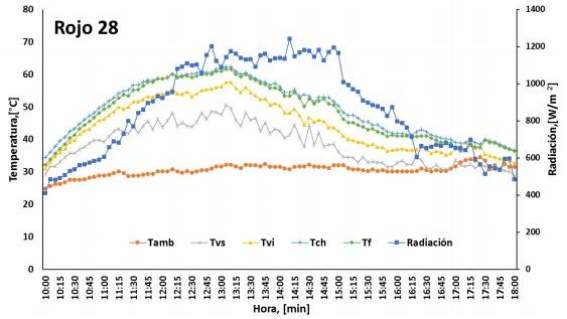


Figura 6. Variación de las temperaturas del agua, charola y vidrios superior e inferior en el Destilador solar para el colorante Rojo 28.

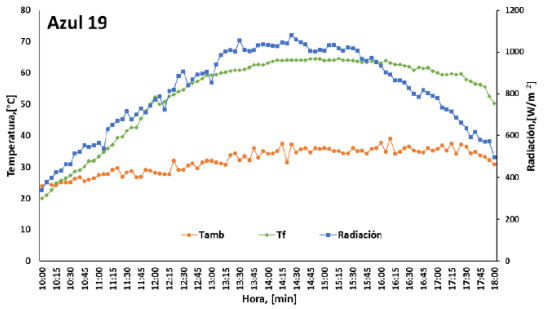


Figura 7. Variación de la radiación solar respecto de la temperatura ambiente y del agua con colorante Azul 19.

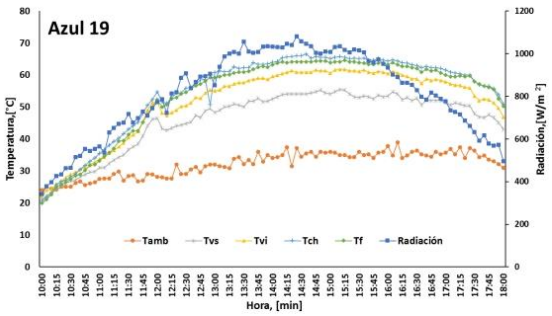


Figura 8. Variación de las temperaturas del agua, charola y vidrios superior e inferior en el Destilador solar para el colorante Azul 19 con electrolito.

Tabla 3. Absortividad molar para muestras con colorante antes del destilado.

Colorante	PM	Gramos utilizados por colorante	Mol	Volumen utilizado (L)	Conc. (Mol/L)	Absorbancia	Diam. Celda (cm)	€=L/cm*Mol
Negro	991.8	3	0.003	3	0.0010	0.79	1	779.57
Azul 198	1304.8	3	0.002	3	0.0008	2.00	1	2609.6
Azul19	626.6	3	0.005	3	0.0016	1.66	1	1041.32
Azul 21	1079.5	3	0.003	3	0.0009	2.00	1	2159.07
Rojo 28	696.7	3	0.004	3	0.0014	2.00	1	1393.32
Rojo 80	1373.1	3	0.002	3	0.0007	1.62	1	2217.5
Rojo 81	675.6	3	0.004	3	0.0015	2.00	1	1351.2
Rojo indosol	1048.9	3	0.003	3	0.0010	1.12	1	1170.53

Tabla 4. Absortividad molar para muestras con colorante y electrolito antes del destilado con un solo colorante más electrolito.

Colorante	PM	Gramos utilizados por colorante	Mol	Volumen utilizado (L)	Conc. (Mol/L)	Absorbancia	Diam. Celda (cm)	€=L/cm*Mol
Negro	991.8	3	0.003	3	0.0010	0.65	1	644.68
Azul 198	1304.8	3	0.002	3	0.0008	1.15	1	1499.22
Azul19	626.6	3	0.005	3	0.0016	2.00	1	1253.10
Azul 21	1079.5	3	0.003	3	0.0009	2.00	1	2159.07
Rojo 28	696.7	3	0.004	3	0.0014	2.00	1	1393.33
Rojo 80	1373.1	3	0.002	3	0.0007	0.71	1	977.63
Rojo 81	675.6	3	0.004	3	0.0015	1.72	1	1164.06
Rojo indosol	1048.9	3	0.003	3	0.0010	1.59	1	1669.80

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos antes y después de la destilación.

Colorante	pH antes	pH destilado	Turbiedad antes (UTN)	Turbiedad destilada (UTN)	DQO antes (mg/L)	DQO destilado (mg/L)	DBO antes (mg/L)	DBO destilado (mg/L)
Rojo 28	9.53	5.71	3.84	0.82	14	2	3	<L.D.
Rojo 80	8.90	5.55	2.32	0.65	3.21	N.D.	N.D.	<L.D.
Rojo 81	7.82	5.20	1.47	0.79	15	3	N.D.	<L.D.
Rojo indosol	8.13	5.80	1.88	1.04	8.5	1.5	N.D.	<L.D.
Azul 19	8.70	5.20	0.75	0.58	N.D.	N.D.	N.D.	<L.D.
Azul 21	9.21	5.46	0.97	1.61	1.31	N.D.	N.D.	<L.D.
Azul 198	8	5.39	3.05	0.95	N.D.	N.D.	N.D.	<L.D.
Negro	8.63	5.60	1.05	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	<L.D.

Tabla 6. Volumen del destilado obtenido de cada colorante directo.

Colorante	Rojo 28	Rojo 80	Rojo 81	Rojo indosol	Horario del Tiempo de recolección (h)
Volumen (ml)	270	220	210	278	10:00-13:00
	325	224	216	202	13:00-14:00
	290	290	352	298	14:00-15:00
	164	266	332	366	15:00-16:00
	116	250	270	266	16:00-17:00
	154	96	194	178	17:00-18:00
Total	1319	1346	1574	1588	

Tabla 7. Volumen del destilado obtenido del agua con colorante más electrolito.

Colorante	Rojo 28	Rojo 80	Rojo 81	Rojo indosol	Horario del Tiempo de recolección (h)
Volumen (ml)	212	244	272	362	10:00-13:00
	220	172	256	318	13:00-14:00
	308	168	320	366	14:00-15:00
	264	228	302	300	15:00-16:00
	154	252	172	294	16:00-17:00
	76	186	170	156	17:00-18:00
Total	1234	1250	1492	1796	

En las figuras 5 a la 8 se puede observar que la temperatura presenta la relación siguiente. Tch>>Tf>>Tvi>> Tvs>> Tamb. Lo que indica que que a medida que aumente la temperatura de cada componente del destilador, la producción de agua destilada también lo hará. La relación que existe entre las temperaturas de la charola y el fluido son casi iguales, siendo Tch>Tf, esto se explica porque la charola es de aluminio, un metal conductor del calor y está pintada de negro mate, que permite mayor absorción de energía. Se observa en las cuatro figuras que mientras más elevada sea la intensidad de radiación mayor es la temperatura de los componentes del destilador, la temperatura ambiente tuvo poca variación en los días de prueba (Foster, R. E. et al 1999).

En las tablas 3 y 4 se muestran las propiedades espectroscópicas que presentan las aguas residuales solo con colorante T.3. y T.4 con colorante y electrolito antes de la destilación, se observa que los colorantes: azul 19, azul 21; presentan las mayores absorbancias, es decir, cuando solo hay colorante y cuando hay colorante y electrolito, seguramente porque en su estructura química presentan el grupo funcional vinil benceno.

La table 5 muestra las propiedades fisicoquímicas de las muestras antes del destilado y de las muestras destiladas. En lo que se refiere al pH se observa una gran variación al pasar de pHs alcalinos en las muestras sin destilar, registrándose pHs ácidos en las aguas destiladas libres de sales, que al reaccionar con el CO_2 que contiene la atmósfera permite la formación de ácido carbónico en el momento de contacto con las muestras destiladas. En el caso de los valores de turbidez se observa que los valores de las muestras sin destilar son mayores que en las muestras destiladas, esto es razonable considerando que la turbidez en al agua es debida a material sólido disuelto, esto demuestra que el agua destilada contiene una mínima cantidad de dicho material. En lo que refiere a la DQO y DQO se observa que dichos valores son relativamente pequeños lo que significa que el agua de proceso no ha tenido contacto con especies ricas en materia orgánica, para el caso de la DQO puede decirse que el colorante que es un compuesto orgánico queda intacto en el reactor (charola), razón por la cual no aporta valor a la DQO y los valores de DQO en el destilado son demasiado pequeños ó menores al L.D. del método. Para el caso de la DBO los valores demuestran que las muestras antes de ser destiladas y en sus respectivos destilados no existe materia orgánica biodegradable. En las tablas 6 y 7 se muestran los volúmenes de agua destilada obtenidos pude observarse que en las muestras que contienen colorantes rojos se obtienen menor cantidad de producto, mientras que las que contienen colorantes azules el rendimiento de producto es mayor,

haciendo los experimentos en las mismas condiciones, este fenómeno tiene su explicación si se considera que los colores oscuros absorben más energía y por lo tanto el agua se evapora más rápido.

Conclusiones

El proyecto es factible ambientalmente, para el tratamiento de aguas que contienen colorantes, debido a que se puede obtener agua de calidad que cumpla con la normatividad para aguas de re-uso y porque se hace uso de energías renovables.

En las condiciones en que se operó el reactor la eficiencia es de un 50 por ciento, considerando que en la Ciudad de México la temperatura ambiente está entre 20 y 25°C, se espera que en climas más cálidos como en el norte de México donde las temperaturas promedio son de 30°C el rendimiento del este tipo de procesos generen un mayor rendimiento.

Finalmente, en la presente investigación se demuestra que con el agua residual conteniendo colorantes, se puede obtener agua que puede ser útil para servicios (riego, lavado de pisos, etc) y por lo tanto ahorrar agua de la red. Por otra parte, queda como tarea continuar investigando la posibilidad de re-usar los colorantes, toda vez que el método es no destructivo de éstos.

Referencias

Assadourian, E., Flavin, C., French, H., Gardner, G., Nierenberg, D., Postel, S., Renner, M., Sarin, R., Sawin, J. y Vickers, A. (2004*). State of the World 2004*.Icaria, España.

Blanco, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton.* (Tesis de Maestría). Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.

Cortazar, M, Adriana et al (2011). *Decoloración de aguas residuales provenientes de la industria textil. Una revisión.* En: C. González Ramirez (Ed). Avances en Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental, pp115-Pachuca de Soto México: Editorial Universitaria. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. ISBN 9768-607-482-163-5.

Dos-Santos A., Cervantes F. y Van-Lier J., 2007. *Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters:* Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.,* 98, 2369-2385.

Foster, R. E. y Cormier, M. (1999). *Solar Still Construction and Operation Manual*. El Paso Solar

García, P. Á. (1996). *Escasez de agua en una región indígena: El caso de la Meseta Purépecha.* El Colegio de Michoacan, A.C., Ciudad de México, México.

Mejías Valenzuela, P.A. (2011). *Evaluación y Actualización Ambiental de la Planta Río Loa, Perteneciente a Enaex S.A*. Universidad Católica del Norte, Departamento de Química, Antofagasta, Chile.

Rufes Martínez, P. (2010). *Energía Solar Térmica: Técnicas para su aprovechamiento.* España: Marcombo.

Seretaria Economía. (2003). Análisis de agua - Medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba - parte 1. DOF. 21 de mayo, México, D.F.

Seretaria Economía. (2011). Análisis de agua- Determinación del pH. DOF 05 de octubre, México, D.F.

Seretaria Economía. (2001). Análisis de agua- Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. DOF 01 de agosto, México, D.F.

Seretaria Economía. (2001). Análisis de agua- Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. DOF. 17 de abril, México, D.F.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Tratamiento biológico combinado anaerobio-humedal en aguas residuales

Valladares Rodríguez María Rita*, Juárez Sedano Nayely, Flores Valverde Erasmo

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 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: mariaritauam@gmail.com

Recibido:
02/agosto/2019

Aceptado:
16/septiembre/2019

Palabras clave:
Humedal,
reactor anaerobio,
demanda química de oxígeno

Keywords:
Wetland,
anaerobic reactor,
chemical oxygen demand

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo proponer el tratamiento de las aguas residuales domésticas que descargan las casas habitación del área circundante al Lago de Xochimilco, para disminuir su contaminación. El tren de tratamiento está constituido por un proceso biológico combinado, reactor anaerobio-humedal, con tiempo de residencia de 24 horas en el reactor y 2 días en el humedal; con la finalidad de determinar la cinética de remoción de la Demanda química de oxígeno (DQO) del agua tratada en el humedal, como indicador de la depuración de la materia degradable. Se realizaron tres muestreos, en temporadas de estiaje y lluvia. Los análisis se realizaron conforme a los métodos que establece la normatividad establecida en la NOM-001-SEMARNAT-1996. Observándose que en cuatro días se remueve el 90% de la DQO en la primavera y verano, y en el invierno tarda nueve días para obtenerse el mismo resultado.

ABSTRACT

The present investigation corresponds to the study of the treatment of domestic sewage, coming from houses in the conurbation area with Lake Xochimilco. The treatment train consists of a combined biological process, anaerobic-wetland reactor, with residence time of 24 hours and 6 days respectively, in order to determine the removal kinetics of the chemical oxygen demand (COD) of the treated water in the wetland, as an indicator of the purification of degradable matter. Three samplings were carried out, in seasons of dryness and rain. The analyzes were performed according to the methods established by the regulations established in NOM-001-SEMARNAT-1996. It is observed that in four days 90% of the COD is removed in the spring and summer, and in the winter it takes nine days to obtain the same result.

Introducción

Investigaciones de la Universidad Nacional Autónoma de México, señalan que, de los 183 kilómetros de canales del Lago de Xochimilco, se han ido perdiendo la calidad del agua, debido al mal manejo de residuos sólidos, el uso indiscriminado de plaguicidas, falta de control en los cambios de uso de suelo, invasión del área natural protegida y la desecación de canales para ampliar parcelas y calles, situación que pone en riesgo su calificación internacional de patrimonio cultural de la humanidad. En el área perimetral de Xochimilco, se ubicaron 1374 descargas de aguas negras y grises provenientes de 917 predios, aunque esto sólo es una muestra, ya que los expertos sostienen que son más del doble, pudiendo llegar a ser por lo menos 3500 descargas que vierten a diario millones de litros de agua contaminada. El "Censo de descargas de aguas negras y grises en los canales de Xochimilco" destaca que los niveles de contaminación son tan altos que las chinampas ya presentan salinización, hundimiento e inundaciones y la extinción de especies que habitan en los canales de Xochimilco (Fernández, 2015).

En la actualidad se busca aplicar tratamientos de depuración del agua que no constituyan complicadas plantas de tratamiento, por lo que se ha optado por procesos biológicos, como los procesos anaerobios, están muy difundidos en el tratamiento secundario de las aguas residuales, debido sus ventajas técnico-económicas, no obstante, hay que controlar diferentes factores que influyen en el proceso y que son imprescindibles para su buen funcionamiento como son: composición del agua residual, temperatura, pH, entre otros. Este tipo de sistema asimila altas y bajas cargas orgánicas. (Tello, Mijailova & Chamy, 2016). Este método tiene una desventaja, que son sus altos tiempos de residencia para la depuración de las aguas, por lo que se ha pensado en combinar el tratamiento anaerobio con la fitorremediación a base de humedales artificiales, ya que éste ofrece la ventaja de servir como "invernadero" para el cultivo de plantas de ornato como el anturio, que pueden ofrecer el beneficio de tener un valor considerable en el mercado.

Metodología

La metodología se divide en tres etapas, que son muestreo, caracterización de las muestras de agua residual y tratamiento del agua residual doméstica en el reactor anaerobio y en el humedal.

Muestreo

El estudio se realizó con muestras de agua residual domésticas, que descargan al Lago de Xochimico, en la región del Barrio de San Cristóbal. Se realizaron tres muestreos considerando la época de estiaje y la de lluvia. El muestreo se realizó conforme a la norma PROY-NMX-AA-003-SECOFI-2019, referente al muestreo de aguas residual y residual tratadas. Los parámetros medidos en campo fueron pH y temperatura, para las mediciones se usó un equipo Conductronic PC, las soluciones reguladoras usadas para la verificación de la calibración fueron de la marca Hanna (pH 4, 7 y 10). Se colectó muestra para la caracterización del agua residual doméstica. Para la realización de la experimentación se colectaron 80 litros de agua en cada muestreo.

Caracterización

Los parámetros analizados a las muestras en el laboratorio, para la caracterización del agua fueron: grasas y aceites, materia flotante, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno total, fósforo total, cianuro, sustancias activas al azul de metileno, arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc. Las muestras se guardaron en contenedores, como se indica en la norma PROY-NMX-AA-003-SECOFI-2019, a temperatura de 4°C $\pm$ 2°C. Para la realización de los análisis se usó material común de laboratorio, un espectrofotómetro UV-vis marca Spectronic C, dos espectrofotómetros de absorción atómica, un Xplora GBC y el 932AA GBC con generador de hidruros (para análisis de metales traza), estufa de secado marca Felisa, incubadora VWR Scientific, potenciómetro marca Sonsort y balanza analítica Piones Ohaus. Los reactivos usados en los análisis furon grado analítico. Los métodos de prueba y los límites permisibles se basaron en lo establecido en la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.

Tratamiento

El agua residual se trató por métodos biológicos en un reactor anaerobio y en un humedal. Para el tratamiento anaerobio se usó un reactor anaerobio tipo RAFA (reactor anaerobio de flujo ascendente) (SEMARNAT, 2015), operado en batch, cuya imagen se aprecia en la Figura 1, en donde se depositaron inicialmente 10 litros de agua residual y 2 litros de lodos traídos de una planta de tratamiento. En esta etapa se le da seguimiento a la tasa de degradación natural de la materia degradable presente en el agua, mediante la medición de la demanda química de oxígeno (DQO), además, aunque no se reportan en este trabajo, se determinaron la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y la temperatura a cada muestra analizada. El tiempo de residencia del agua, para este estudio, fue de 24 días, las muestras se tomaron al inicio (tiempo cero), a 12 horas y a las 24 horas del proceso. Se trabajó simultáneamente por duplicado con un segundo reactor.

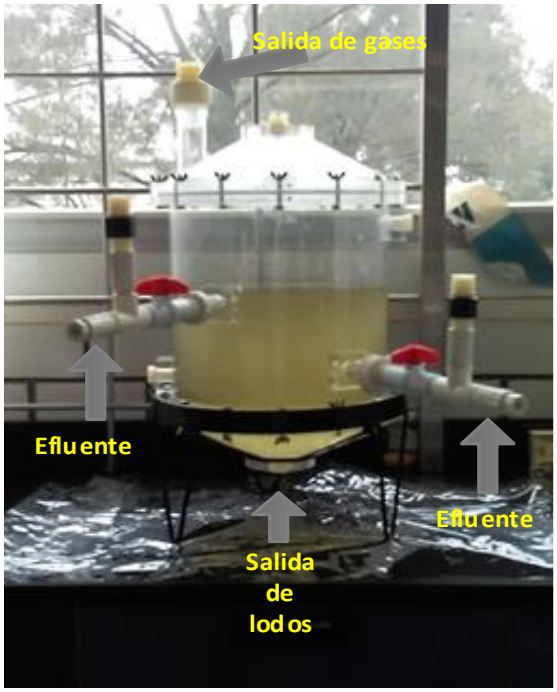


Figura 1. Reactor anaerobio usado para el tratamiento del agua residual.

El humedal en el que se desarrollo el estudio tiene dimensiones de 113.3x80.3x45 centímetros de largo x ancho x alto y el humedal se divide en tres secciones iguales.

La sección que recibe inicialmente las aguas residuales (sección A) contiene gravas de aproximadamente 3.5 cm de diámetro, la segunda sección (sección B) contiene gravas de aproximadamente 2 cm de diámetro y la tercera sección (sección C) con grava de aproximadamente 1 cm de diámetro, que es en donde finaliza el tratamiento y sale el agua tratada. Cada sección contiene soportadas en las gravas, tres plantas de la especie anthurium, con flores de distintos colores, como se observa en la figura 2. Debido a que el humedal tiene una pendiente ligeramente menor a tres grados, el agua recorre los compartimentos de manera lenta y secuencial (Grey, *et al.*, 2018; Rivas,2014).

Para determinar el tiempo de mayor remoción de materia degradable del agua del humedal, se depositó un volumen de 4 litros de agua residual; cada 24 horas se agregaba este volumen de agua al humedal y se tomaba una muestra de 250 ml del agua de salida del humedal, para realizarle las pruebas de DQO, DBO5, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), pH y temperatura. Este procedimiento se realizó durante un periodo de 24 días; las muestras se analizaron con un blanco y su respectivo duplicado.

Resultados y discusión

La tabla 1 muestra la degradación de la DQO en el reactor anaerobio durante la cinética de 24 días.

Tabla 1. Cinética de la remoción de la DQO, en el segundo muestreo.

Fecha	Reactor	DQO (mg/l)	Fecha	Reactor	DQO (mg/l)
18/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	497 614.5	27/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	25.8 26.4
18/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	317 456	28/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	25.1 25.5
19/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	242 289	28/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	24.9 25
19/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	197 202	1/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	22.8 24
20/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	88 115.5	1/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	22.1 24
20/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	82.5 116	2/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	20.5 23.8
21/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	56.42 56.6	2/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	20.3 23.1
21/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	37.4 51.25	3/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	19.6 22.7
24/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	31.6 44	3/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	19.8 22.7
24/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	30.2 44	4/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	19.5 22
25/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	30 33.1	4/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	18.8 21.7
25/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	30 29.7	5/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	18.6 21.6
26/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	28.73 28	5/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	18.5 21.2
26/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	28.5 28	8/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	18.2 21.0
27/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	26 27.3	8/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	18.0 21.0
18/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	497 614.5	9/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	17.9 20.88
18/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	317 456	9/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	17.8 20.8
19/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	242 289	10/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	17.7 20.5
19/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	197 202	10/Oct/18 (20:00 h)	R-1 R-2	17.6 20.5
20/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	88 115.5	11/Oct/18 (8:00 h)	R-1 R-2	17.6 20.4
20/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	82.5 116	11/Oct/18 (20:00h)	R-1 R-2	17.6 20.5
21/Sep/18 (8:00 h)	R-1 R-2	56.42 56.6	12/Oct/18 (8:00h)	R-1 R-2	17.6 20.5
21/Sep/18 (20:00 h)	R-1 R-2	37.4 51.25			

En la caracterización del agua se encontró que los niveles de manganeso, y hierro rebasan los límites máximos permisibles ligeramente. Los parámetros fisicoquímicos también se encontraron fuera de los límites máximos permisibles ligeramente. En cuanto a los valores de la demanda química de oxígeno, éstos fueron en promedio, del orden de 600 mg/L.

Figura 2. Humedal acondicionado con plantas de la especie anthurium.

La figura 3 muestra la gráfica de la cinética de remoción de la demanda química del agua del segundo muestreo.

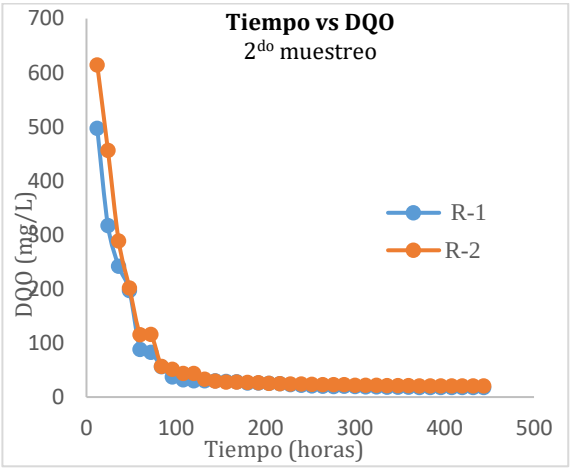


Figura 3. Cinética de la remoción de la DQO, en el reactor anaerobio, con el agua residual del segundo muestreo.

La tabla 2 muestra la depuración del agua en el humedal en un periodo de 24 días.

Tabla 2. Parámetros medidos durante la cinética de depuración de agua residual en el sistema de humedales, del segundo muestreo.

Fecha	DQO (mg/L)	Fecha	DQO (mg/L)
25/SEP/18	630.5	11/OCT/18	28.11
26/SEP/18	421	12/OCT/18	27.34
27/SEP/18	390.625	15/OCT/18	25.21
28/SEP/18	225.75	16/OCT/18	22.048
1/OCT/18	104.667	17/OCT/18	21.14
2/OCT/18	60.30	18/OCT/18	21.09
3/OCT/18	55.66	19/OCT/18	21.0
4/OCT/18	51.8	22/OCT/18	21.0
5/OCT/18	46.74	23/OCT/18	20.88
8/OCT/18	38.19	24/OCT/18	21.0
9/OCT/18	35.6	25/OCT/18	21.0
10/OCT/18	7.60	26/OCT/18	21.0

La figura 4 muestra la cinética de degradación de la demanda química de oxígeno (DQO) realizada en el humedal en un periodo de 24 días.

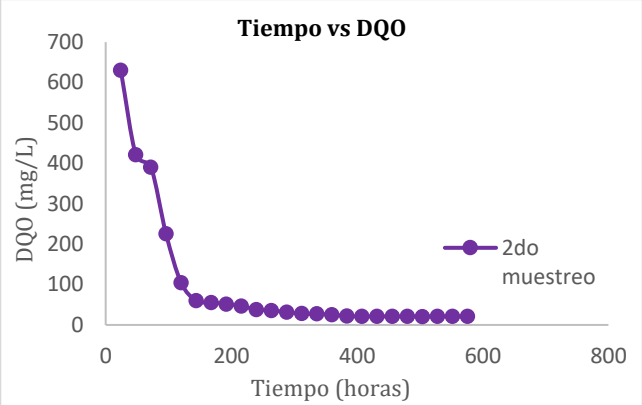


Figura 4. Cinética de la remoción de la DQO, en el humedal, con el agua residual del segundo muestreo.

Conclusiones

Combinando el tratamiento del reactor anaerobio con el humedal, los tiempos de retención se pueden reducir considerablemente, ya que, al observar el parámetro de DQO (figuras 3 y 4), en dos días se pueden remover 200 mg/L de DQO en el reactor anaerobio y el efluente se puede continuar tratando en el humedal durante otros 2 días, removiendo aproximadamente 225 mg/l de DQO, lo que reportaría una remoción total de 425 mg/L de DQO, además de ofrecer la gran utilidad de sumar las ventajas que cada sistema tiene para la remoción de los contaminantes.

Referencias

Evenson G. R., Jones C.N., McLaughin D. I., Heather E. Golden H. E., Lane C. R., DeVries B., Alexander L C., Lang M. W., McCarty G. W., Sharifi A. (2018). A watershed-scale model form depressional wetland-rich landscapes. *Journal of Hydrology X*, 1:101-1014.

Tello, P., Mijailova, P., & Chamy, R. (2016). Uso seguro del agua para el reúso [Ebook] (pp. 93-111). AIDIS. Recuperado de http://www.aidis.org.br/PDF/AIDIS-Uso_seguro_del_agua_26_sep.pdf

Fernández, L., Castillo, E. (14 Julio 2015). UNAM: contaminación de Xochimilco es irreversible. *Milenio*. Consultada el 12 de octubre de 2018 de: http://www.milenio.com/df/UNAM-contaminacion-Xochimilco-reversible_0_554344584.html

SECOFI, (2006). PROY-NMX-AA-003-SECOFI-2008. Guía para el muestreo de aguas residuales. Diario Oficial de la Federación.

SEMARNAT (1996). NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación.

Rivas H. A. (2014). Sistemas de humedales para el manejo, tratamiento y mejoramiento de la calidad del agua: memorias de la Segunda Conferencia Panamericana en sistemas de humedales para el manejo, tratamiento y mejoramiento de la calidad del agua. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,*

SEMARNAT (2015). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento, Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente. *Comisión Nacional del Agua.*

Química de suelos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Composteo de un suelo contaminado con hidrocarburos fracción pesada con cáscara de naranja y gallinaza como cosustratos

Islas Olvera Jessica*, Vaca Mier Mabel, Tavera Mejía Wendolyn, Lizardi Ramos Arturo, López Callejas Raymundo, Terres Peña Hilario

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

*Autor para correspondencia: jio_9397@hotmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Composteo de suelos, hidrocarburos fracción pesada, cosustratos

Keywords:
Soil composting, heavy fraction hydrocarbon, cosubstrates

RESUMEN

Se estudió el composteo de un suelo contaminado con hidrocarburos fracción pesada (HFP), empleando dos cosustratos, cáscara de naranja y gallinaza. Se caracterizó el suelo, con 11698 mg HFP/kg. El composteo se llevó a cabo durante ocho semanas. Además, en un experimento de bioestimulación, se adicionaron nutrientes inorgánicos para alcanzar la relación C: N: P igual a 100:15:1. Se observó una eficiencia de degradación de HFP de 57.63% para la composta de cáscara de naranja y de 37.53% para la composta de gallinaza. Estas eficiencias no mejoraron en el experimento de bioestimulación. La concentración final alcanzada de 5829.7 mg HFP /kg para la composta con cáscara de naranja superó el límite máximo permisible (6000 kg/kg) para un suelo de uso industrial señalado en la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 en un plazo de ocho semanas. Esto coincide con el incremento del conteo bacteriano final de la composta.

ABSTRACT

We studied the composting process of heavy fraction hydrocarbon (HFH) contaminated soil, using two co-substrates, orange peel and chicken manure. Soil was characterized with 11698 mg HFP/kg. It was composted for eight weeks. In addition, in an experiment of biostimulation, inorganic nutrients were added to achieve the C: N: P ratio equal to 100:15:1. A degradation efficiency of 57.63 %of HFP for orange peel compost and 37.53 %s for compost of chicken manure were observed. These efficiencies did not improve in the biostimulation experiment. The final concentration of 5829.7 HFP mg/kg for the orange peel compost exceeded the maximum permissible limit (6000 kg/kg) for a soil for industrial us, indicated in the NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, in only eight weeks. This coincides with the increase of final bacterial counts of the compost.

Introducción

La contaminación con hidrocarburos de petróleo representa una amenaza global a la salud humana y a los ecosistemas naturales (Koshlaf et al., 2016). En México, la industria del petróleo ha generado impactos negativos debido a diversas actividades como la explotación, producción, almacenamiento y transporte del petróleo (Sarmiento et al., 2003), así como derrames y extracción ilícita de combustibles de las redes de abasto (PEMEX, 2016). Los hidrocarburos del petróleo se refieren a compuestos que contienen hidrógeno y carbono derivados del petróleo crudo. El término hidrocarburos totales del petróleo (HTP) representa una mezcla de compuestos muchos de los cuales son tóxicos y algunos son carcinogénicos, en las diferentes fracciones de los HTP (ATSDR, 1999).

La aplicación de tecnologías fisicoquímicas tradicionales de remediación de suelos contaminados con HTP, particularmente con los hidrocarburos fracción pesada (HFP), puede resultar muy costosa y estas prácticas eventualmente pueden afectar el ecosistema edáfico, por lo que se ha incrementado el interés en las técnicas de biorremediación. Entre éstas destaca el composteo de suelos contaminados (Koshlaf et al., 2016; Lim *et al*., 2016). En este proceso el suelo se mezcla con materiales orgánicos biodegradables (como excretas animales y residuos agroindustriales (Ezenne et al., 2014; Hamzah et al., 2014) que sirven como: cosustrato o fuente de carbón y macronutrientes, aporte de poblaciones mixtas de microorganismos degradadores tanto de hidrocarburos contaminantes como material de carbón del cosustrato; o mejorador del suelo para aumentar la porosidad, la aireación y capacidad de retención del agua (Horel et al., 2015; Namkoog et al., 2002, Tahseen et al., 2011).

El composteo con residuos orgánicos ha sido aplicado en la biorrestauración de suelos contaminados con HTP (Shahsavari et al., 2013; Koshlaf et al., 2016), usando p. e., bagazo de caña de azúcar y racimos vacíos de fruta de palma aceitera (Hamzah et al., 2014), residuos de *Eucalyptus spp*. y estiércol para el composteo de suelos con crudo; o residuos de cosecha de chícharos para eliminar diferentes fracciones del petróleo, incluyendo la fracción pesada (HFP) (Guerin, 2000; Shahsavari, 2013) .

En este trabajo se investigó el proceso de composteo para la biorremediación de un suelo contaminado con hidrocarburos fracción pesada (HFP), definida según la Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 (DOF, 2013), como la mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas contienen entre 28 y 40 átomos de carbono, empleando dos diferentes cosustratos: la cáscara de naranja y la gallinaza. Se buscó definir las condiciones para alcanzar el límite máximo permisible para hidrocarburos fracción pesada en suelo de uso industrial y comercial, de 6000 mg/kg base seca, que señala la citada Norma Oficial.

Metodología

La muestra de suelo provenía de un predio industrial contaminado con hidrocarburos fracción pesada, ubicado en el área metropolitana de la Ciudad de México. Las determinaciones de los parámetros al inicio fueron: textura, conteo bacteriano, capacidad de campo, pH, humedad, relación C: N: P y HFP; los métodos respectivos se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Lista de parámetros de control determinados durante la experimentación.

Análisis	Método
Conteo bacteriano	Conteo en placa (Fernández et al., 2006)
Textura	AS-28 ((DOF, 2002)
Capacidad de campo	AS-17 (DOF, 2002)
pH	AS-02 (DOF, 2002)
Humedad	AS-05 (DOF, 2002)
Hidrocarburos fracción pesada	3550 B EPA (DOF, 2006)
Materia orgánica	AS-07, de Walkley y Black (DOF, 2002)
Nitrógeno inorgánico	AS-08 (DOF, 2002)
Fósforo aprovechable	AS-10 (DOF, 2002)

Se seleccionaron los dos cosustratos: la cáscara de naranja y la gallinaza, los cuales fueron triturados para mejorar la homogeneidad de la mezcla y una mayor área de contacto (Figura 1). La mezcla tuvo una razón de suelo: cosustrato de 1:0.4 y la humedad de la biopila se mantuvo al 60% de la capacidad de campo del suelo (Chen et al., 2015). Se determinó la concentración de HFP con base en el método establecido en la Norma NMX-134-SCFI-2006. Suelos-Hidrocarburos fracción pesada por extracción y gravimetría-Método de prueba (DOF, 2006). También se aplicaron aireación y volteo.

Las celdas de composteo se montaron utilizando cajas de madera de 33 x 50 x 30 cm de ancho, largo y alto respectivamente. El arreglo experimental consistió en celdas por triplicado con cada uno de los cosustratos seleccionados. Un segundo conjunto de celdas con cosustrato recibió el ajuste de la relación C:N:P a 100:15:1 (Filler et al., 2001), incrementando la concentración de nitrógeno y fósforo con urea y fosfato diamónico, y fueron tratadas igual que las celdas sin adición de nutrientes. Además, se montó una celda (blanco) con suelo contaminado y únicamente fue tratada con aireación y volteo. Las biopilas en las celdas ocupaban aproximadamente el 50% de su volumen para permitir la aireación y el volteo. Las celdas se

conservaron tapadas con una cubierta plástica para mantener la humedad. Posteriormente se caracterizó la mezcla suelo: cosustrato considerando la relación C: N:P y el conteo bacteriano. Se aplicó aireación a las celdas tres veces por semana.

El muestreo de las biopilas se realizó cada dos semanas durante dos meses. Se monitoreó el pH, la humedad, la temperatura y los HFP.

Resultados y discusión

Los resultados de los análisis de caracterización inicial de la muestra de suelo contaminado se resumen en la tabla 2, para su interpretación se aplicaron los criterios de la NOM-021-SEMARNAT-2000 o la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, según fuera el caso. La textura era de un suelo arcilloso; esta condición no permitiría el fácil transporte del contaminante en el suelo, pero también podría provocar problemas en el proceso de composteo debido a la dificultad de aireación en el suelo y la disponibilidad del contaminante para la biodegradación; sin embargo, el uso de los cosustratos resolvería este problema.

El suelo presentaba una cantidad media de materia orgánica, considerando la que aportaba el hidrocarburo. El pH del suelo era neutro, lo que permitiría el inicio del proceso de composteo. El resultado del conteo bacteriano indicó la presencia de microorganismos endógenos adaptados a las condiciones estresantes que provoca el contaminante.

Finalmente, la concentración de HFP duplicaba la concentración límite máxima permisible para suelo de uso industrial que marca la normatividad, pero se consideraba dentro de los intervalos aceptables para la biorremediación (Velasco y Volke, 2003).

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 1. (a) y (b) cáscara de naranja y suelo contaminado y pila respectiva; (c) y (d) gallinaza y suelo contaminado y pila respectiva.

Tabla 2. Caracterización inicial de la muestra de suelo contaminado.

Parámetro	Resultado	Interpretación según la NOM-021-SEMANAT-2000	Valor medio según la NOM-021-SEMANAT-2000
Conteo bacteriano (UFC/g suelo)	$4.1 X10^5 \pm 2.8 X10^5$	—	—
Textura	22% arena, 21 % limo, 57% arcilla	Arcilloso	—
Capacidad de campo (%)	38.26	—	—
pH	7.74 ± 0.02	Medianamente alcalino	6.6 -7.3
Carbono orgánico (%C)	4.0 ± 0.77	—	—
Materia orgánica	6.9 ± 1.3	Medio	6.1 – 10.9
Nitrógeno inorgánico (mg/kg)	5	Muy bajo	20 – 40
Fósforo (mg/kg)	27.4 ± 6.6	Alto	5.5 -11
		Interpretación según NOM-138-SEMARNAT/SSA 1-2012	Límite máximo permisible (LMP) NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012
HFP (mg/kg)	11698 ± 32.99	Superior a el LMP	6000

La caracterizaron de la relación C: N: P para el suelo con cada uno de los cosustratos se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Resumen de resultados de la caracterización de las mezclas de suelo: cosustrato.

Suelo:cosustrato	%C	%N	%P	C: N: P
Suelo: cáscara de naranja	5.0 ± 0.65	0.0006 ± 0.0001	0.0016 ± 0.0006	100: 0.012: 0.032
Suelo: gallinaza	6.6 ± 0.35	0.0201 ± 0.001	0.0287 ± 0.0008	100: 0.305: 0.435

En ambas mezclas, suelo:gallinaza y suelo:cáscara de naranja, la relación C:N:P no se consideraba óptima (Velasco y Volke, 2003). Sin embargo, con estas condiciones se inició el proceso de composteo con el objetivo de evaluar el potencial de los cosustratos seleccionados para promover la degradación de los HFP. En todos los muestreos se observó un incremento en el conteo bacteriano de ambas mezclas, atribuido a los aportes de nutrientes de los cosustratos (Ahtianen et al., 2002). Durante el proceso de composteo el pH se incrementó ligeramente, desde un valor inicial cercano a 7 para el blanco y la composta con gallinaza aunque todo el experimento se mantuvo dentro del intervalo óptimo para composteo sugerido por Velasco y Volke (2003), lo cual aseguró la supervivencia de los microorganismos presentes. Además, el pH de la composta adicionada con cáscara de naranja inició en un valor de 6.5, debido a los ácidos inherentes a este sustrato, sin embargo, este valor se fue incrementando hasta superar a los de la composta adicionada con gallinaza y el blanco. Después del segundo muestreo se observó incremento en todos los valores de pH hasta un intervalo entre 7.5 y 7.9, lo que confirma que todos los experimentos entraron en una etapa de alcalinización debido a la mineralización completa de los hidrocarburos y la conversión del amonio en amoníaco (FAO, 2013).

En la tabla 4 se presentan los valores de pH y los valores de conteo bacteriano de las compostas con bioestimulación y sin bioestimulación.

Tabla 4. Resumen de resultados de pH y conteo bacteriano.

Composta	Parámetros	
	pH (unidades)	Conteo bacteriano (UFC)
Blanco	7.18 ± 0.01	$7.2 \times 10^4 \pm 0.36 \times 10^4$
Cosustrato gallinaza	7.73 ± 0.01	$5.3 \times 10^6 \pm 2.4 \times 10^6$
Cosustrato cáscara de naranja	7.83 ± 0.07	$5.8 \times 10^6 \pm 7.3 \times 10^6$

Estos resultados comparados con los valores iniciales del composteo muestran un aumento atribuible a la adición de los cosustratos.

Respecto al monitoreo del parámetro HFP, en la tabla 5 se presentan los resultados de las concentraciones inicial y final, así como los porcentajes de degradación.

Tabla 5. Resumen de resultados de HFP durante los monitoreos inicial y final del proceso de composteo y eficiencia de remoción de HFP.

Composta	HFP (mg/kg)		Eficiencia de remoción
	Inicial	**Final**	**%**
Blanco	**11697.9**	8003.1	**34.87**
Cosustrato gallinaza.	10606.8	7008.5	**37.53**
Cosustrato cáscara de naranja	11268.4	**5829.7**	**57.63**
Blanco + nutrientes	**11697.9**	8983.3	**24.99**
Cosustrato gallinaza + nutrientes	10606.8	8461.5	**21.94**
Cosustrato cáscara de naranja + nutrientes	11268.4	6785.1	**47.83**

El porcentaje de degradación total de HFP para el caso del blanco fue de 34.87%. Este resultado es atractivo considerando al proceso como atenuación natural, donde únicamente recibió humedad, aireación y volteo. No obstante, en 8 semanas no se alcanza la concentración marcada como límite por la Norma correspondiente. Se confirmó así la presencia de bacterias hidrocarbonoclastas que se habían adaptado a las condiciones estresantes que impuso de inicio la contaminación con más de 11000 mg/kg de HFP. Para la composta con gallinaza se observó un porcentaje de 37.53% total de degradación de HFP, es decir, solamente un incremento en eficiencia de 10% con respecto al proceso de atenuación natural. Además, en el experimento de adición de nutrientes inorgánicos no se observó una tasa de degradación mayor que la del experimento con cosustrato (Tabla 5), es decir, el ajuste de la relación C: N: P no mejoró los resultados finales del proceso de composteo, pues los cosustratos aportaron suficientes nutrientes.

El experimento que ofreció la mayor eficiencia de degradación fue el de composteo con cáscara de naranja con un porcentaje de degradación de 57.63%, llegando a la concentración final de 5829.6 mg/kg, con lo cual el suelo quedó remediado en tan solo ocho semanas, respecto a la concentración de HFP para uso de suelo industrial que marca la Norma Oficial correspondiente

(DOF, 2013). Esto se atribuyó a los nutrientes ofrecidos por este cosustrato, incluyendo azúcares, ácidos orgánicos, materia orgánica de fácil degradación, así como la humedad inherente adicional del residuo (van Heerden et al., 2002).

Conclusiones

El composteo del suelo contaminado es un proceso de biorremediación que se basa en la adición de nutrientes orgánicos o inorgánicos para mejorar la disposición de nutrientes para que los microorganismos presentes degraden eficientemente los hidrocarburos de petróleo. Este trabajo se centró en la evaluación de la eficiencia del proceso de composteo con dos cosustratos para la remoción de hidrocarburos del petróleo, fracción pesada.

Se utilizaron la cáscara de naranja y la gallinaza como cosustratos del composteo, obteniéndose una eficiencia de degradación de HFP de 57.63% y 37.53% respectivamente, en un proceso tuvo una duración de ocho semanas.

En la celda con atenuación natural se obtuvo un porcentaje de degradación de 34.87%, pues debido al manejo de la celda con aireación y volteo, se mejoraron las condiciones de los microorganismos endógenos presentes.

La concentración final del proceso de 5829.7 mg HFP /kg para la composta de cáscara de naranja indicó que la remediación del suelo alcanzó el límite máximo permisible (6000 kg/kg) para un suelo de uso industrial señalado en la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 en un plazo de ocho semanas. Esto coincide con el incremento del conteo bacteriano final de la composta.

Agradecimientos

Agradecimientos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a la primera autora.

Referencias

Ahtiainen J., Valo R., Järvinen M., Joutti A. (2002). Microbial toxicity tests and chemical analysis as monitoring parameters at composting of creosote-contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, *53:* 323–329.

ATSDR. (1999). Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services.

Chen M., Xu P., Zeng G., Yang C., Huang D., Zhang J. (2015). Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. *Biotechnol. Advanc.*, *33:* 745–755.

DOF. (2002). NOM-021-SEMARNAT-2000 Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. *Diario Oficial de La Federación*, 85.

DOF. (2006). NMX-AA-134-SCFI-2006 Suelos-Hidrocarburos fracción pesada por extracción y gravimetría-Método de prueba. *Diario Oficial de La Federación*, 23.

DOF. (2013). NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelo y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación. *Diario Oficial de La Federación*.

Ezenne G. I., Nwoke O. A., Ezikpe D. E., Obalum S. E., Ugwuishiwu B. O. (2014). Use of poultry droppings for remediation of crude-oil-polluted soils: Effects of application rate on total and poly-aromatic hydrocarbon concentrations. *Int. Biodeteriorat. Biodegrad., 92*: 57–65.

FAO. (2013). Manual de compostaje del agricultor, Experiencias en América Latina. Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe. Recuperado de: https://doi.org/10.1111/evo.12990

Fernández L., Rojas G., Roldan T., Ramírez M., Zegarra H., Hernández R., Arce J. (2006). *Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. México: Instituto Mexicano del Petróleo.

Filler D. M., Lindstrom J. E., Braddock J. F., Johnson R. A., Nickalaski R. (2001). Integral biopile components for successful bioremediation in the Arctic. *Cold Reg. Sci. Technol.*, *32:* 143–156.

Guerin T. F. (2000). The differential removal of aged polycyclic aromatic hydrocarbons from soil during bioremediation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, *7*: 19–26.

Hamzah A., Phan C. W., Yong P. H., Mohd Ridzuan N. H. (2014). Oil Palm Empty Fruit Bunch and Sugarcane Bagasse Enhance the Bioremediation of Soil Artificially Polluted by Crude Oil. *Soil Sediment Cont.*, *23:* 751–762.

Horel A., Mortazavi B., Sobecky P. A. (2015). Input of organic matter enhances degradation of weathered diesel fuel in sub-tropical sediments. *Sci. Tot Environ., 533*: 82–90.

Koshlaf E., Shahsavari E., Aburto-Medina A., Taha M., Haleyur N., Makadia T. H., Ball A. S. (2016). Bioremediation potential of diesel-contaminated Libyan soil. *Ecotox. Environ. Safety.*, *133*: 297–305.

Lim M. W., Lau E. V., Poh P. E. (2016). A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. *Marine Pollut. Bull.*, *109:* 14–45.

Namkoong W., Hwang E-Y., Park J-S., Choi J-Y. (2002) Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. *Environ. Pollut.*, 119: 23-31

PEMEX. (2016). Informe de Sustentabilidad 2016. *Informe de Sustentabilidad 2016*, *1.1*, 1–104. Recuperado de: https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004

Sarmiento M. del R., Ortiz E., Alvarez J. (2003). Emergencias ambientales asociadas a sustancias químicas en México. *Gaceta Ecológica.,* 66: 54–63.

Shahsavari E., Adetutu E. M., Anderson P. A., Ball A. S. (2013) Necrophytoremediation of phenanthrene and pyrenein contaminated soil. *J. Environ. Manage.*, 122: 105–112

Tahseen S., Borràs E, Caminal G, Sarrà M, Sánchez A. (2011) Bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation *Int. Biodeter. Biodegrad.,* 65: 859-865

van Heerden I., Cronje C., Swart S. H., Kotze J. M. (2002). Microbial, chemical and physical aspects of citrus waste composting. *Biores. Technol.*, *81:* 71–76.

Velasco J. A., Volke Sepúlveda T. L. (2003). El composteo: una alternativa tecnológica para la biorremediación de suelos en México. *Gaceta Ecológica.*, *66*: 41–53.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estimulación del crecimiento de cinco cepas fúngicas durante el tratamiento de un suelo contaminado con hidrocarburos

Chávez Águila Perla Rosalía, Briseño Vega Verónica, Cruz Colín María del Rocío, Ávila Jiménez Miguel*, Castañeda Briones María Teresa, Álvarez Zeferino Juan Carlos

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:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Estimulación, hongos, HTP

Keywords:
Estimulation, fungi, HTP

RESUMEN

Se evaluó la capacidad degradadora de hidrocarburos en suelo contaminado mediante el uso de cepas fúngicas, utilizando la técnica de estimulación en su crecimiento. Las cepas se identifican como: HBG, HBC9, HBC12, HBC7 y M1H5. Los tratamientos de experimentación consistieron en camas de suelo contaminado con 98,025 ppm de hidrocarburo inoculados con alguna cepa desarrollada previamente en bagazo de caña. La estimulación del crecimiento se realizó reinoculando (S2) y adicionando medio salino (S3) en la tercera semana de tratamiento. Se obtuvo el mayor porcentaje de remoción para la fracción media: 68.6% en el sistema S3 con la cepa HBG. Aunque la concentración de hidrocarburos remanente después de los tratamientos rebasa el límite máximo permisible establecido en la NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012, se podrían estudiar los tratamientos y las cepas con mejores resultados para buscar eficientar el proceso y alcanzar la remoción requerida.

ABSTRACT

The removal capacity of hydrocarbons in soil from five fungal strains was evaluated through growth stimulation. The strains were identified as: HBG, HBC9, HBC12, HBC7 and M1H5. The experiment systems were contaminated soil with 98,025 ppm of hydrocarbons and one strain previously grown on cane bagasse. The growth stimulation was made reinoculating (S2) and adding saline medium (S3) during the third week of treatment. The highest removal percentage of the media fraction was 68.6% with the system S3 and HBG strain. System S3 with HBC7 strain reached the highest removal percentage of the heavy fraction: 23.0 %. The quantity of the remaining hydrocarbons after the treatments exceeded the permitted limit by NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.

Introducción

Los derrames ocasionados por la explotación de los recursos naturales para la creación de combustibles y productos derivados del petróleo, han afectado al suelo ocasionando un gran desequilibrio en el ecosistema que impacta de manera negativa el entorno ecológico (Benavides et al., 2006). Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son uno de los grupos más comunes de los contaminantes orgánicos persistentes y son tóxicos para muchos organismos (Huang et al., 2005).

Los impactos en el suelo varían según el tipo de hidrocarburo, pero en general su vertido impide el intercambio gaseoso con la atmósfera, iniciando una serie de procesos fisicoquímicos como la evaporación y la penetración, que dependen de la cantidad vertida, temperatura, humedad y textura del suelo, pueden ser más o menos lentos, ocasionando una mayor toxicidad y salinidad. Su tratamietno se dificulta debido a que los altos gradientes de slinidad pueden destruir la estructura terciaria de las proteínas, desnaturalizar enzimas y deshidratar células, lo cual es letal para muchos microorganismos (Benavides et al., 2006).

Sin embargo, algunas poblaciones microbianas son capaces de utilizar el contaminante como sustrato de crecimiento, es decir, la biodegradación del hidrocarburo permite a los microorganismos obtener energía necesaria para sus funciones vitales, sintetizar todos sus componentes celulares y multiplicarse (Vila et al., 2014). La remediación es un proceso muy largo y podrían ser necesarias varias decenas de años hasta que el hidrocarburo se haya descompuesto totalmente (Ortíz et al., 2003).

La biorremediación es una alternativa económica que ofrece la posibilidad de transformar los HTP mediante la actividad biológica natural (Robles et al., 2008).

Los hidrocarburos están compuestos por carbono e hidrógeno y las células microbianas por componentes como proteínas, ácidos nucleicos, carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo. La contaminación con hidrocarburos supone un desequilibrio del ecosistema, produciéndose un gran aporte de carbono e hidrógeno sin incremento de otros elementos necesarios para la proliferación de las poblaciones microbianas (Vila et al., 2014).

Por lo tanto, es necesaria una bioestimulación o adición de nutrientes, especialmente nitrógeno y fósforo, aportándose en cantidades acordes con las proporciones medias celulares de C:N:P. En ocasiones, la población microbiana está en una proporción tan baja que no responde a los bioestimulantes y se hace necesaria la bioaumentación o siembra de microorganismos previamente crecidos en el laboratorio (Vila et al., 2014).

Existen factores físicos y químicos para que la biorremediación se lleve a cabo de manera eficiente: humedad, temperatura, pH, oxígeno y nutrientes (Iturbide, 2010).

Por otra parte, México es uno de los principales países productores de petróleo en el mundo, dada la importancia económica que representa esto y tomando en cuenta las afectaciones en el suelo, resulta necesario implementar estrategias de prevención y métodos de remediación del suelo contaminado.

A partir del año 2011 en el lLaboratorio de Microbiología Ambiental de la UAM-A se han realizado varios estudios para dar solución al problema de contaminación de suelo por hidrocarburos. Durante la eliminación de hidrocarburos mediante un proceso de composteo adicionado con residuos de caña de azúcar se logró aislar 23 cepas de hongos filamentosos (Cruz et al., 2011). De dichas cepas se han tomado cinco para evaluar su capacidad de degradación y mejorar el proceso de biorremediación.

En otro proyecto se midió la producción de CO_2 como indicador de la actividad metabólica de los hongos sobre los HTP presentes, el porcentaje de remoción alcanzado fue de 7.7% de HTP de una concentración inicial de 30,400 ppm (Briseño, 2012). Posteriormente, se reveló que el mejor soporte ligninocelulótico, para la propagación de las cepas, es el bagazo de caña de azúcar, comparado con aserrín y pasto. En esta experimentación se logró remover un 15.8% de HTP de una concentración inicial de 103,066 ppm (Castaños, 2013). También, se demostró que el pH del suelo no influyó en el crecimientode las cepas y por tanto su capacidad de degradación no depende de este parámetro (Juárez, 2014). En otro trabajo se comparó la capacidad de degradación de HTP de las cepas y el porcentaje de remoción más alto fue de 38.6% de HTP de una concentración inicial de 11,464 ppm con la cepa HBC7 (Márquez, 2015).

El presente proyecto evaluó la capacidad de degradación de hidrocarburos en suelo de cinco cepas fúngicas llevando a cabo la bioaumentación y estimulación de su crecimiento durante el tratamiento de biorremediación. Se trató un suelo con una concentración inicial de 98,025 ±4,727 ppm para la fracción media y 64,554 ± 1,671 ppm para la fracción pesada. Las cepas en estudio se identifican como: HBG, HBC9, HBC12, HBC7 y M1H5. Dichas cepas han mostrado capacidad para degradar hidrocarburos en suelo contaminado uz et al., 2011) y han mostrado capacidad para degradar hidrocarburos en suelo contaminado (Briseño, 2012; Castaños, 2013; Juárez, 2014; Márquez, 2015).

Metodología

Caracterización del suelo

El suelo utilizado en este proyecto fue obtenido en las inmediaciones de un pozo de extracción de Poza Rica, Veracruz.

Bajo los criterios de la NOM-021-SEMARNAT-2000 se determinaron los parámetros de pérdida al secado, pH, materia orgánica, nitrógeno total, nitrógeno inorgánico y fósforo. La determinación de HTP se realizó mediante la técnica de extracción por reflujo Soxhlet utilizando como solvente diclorometano grado HPLC para la fracción media y hexano para la fracción pesada (Fernández, 2006). Posteriormente, se destiló el solvente del extracto y se cuantificó.

Propagación de las cepas

Las cepas fueron sembradas en botellas Roux con agar extracto de malta estéril e incubadas a 28°C durante dos semanas. Posteriormente, se obtuvo una suspensión de esporas maduras mediante el lavado del cultivo con un medio salino estéril. La composición del medio salino por litro fue: glucosa 10 g, KH_2PO_4 2.0 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.1 g, tartrato de amonio 0.5 g y tween 80 0.005 g.

En frascos de vidrio con capacidad de 450 mL se agregaron 10 g de bagazo de caña de azúcar, 50 mL de medio salino y fueron esterilizados en autoclave durante 30 minutos. Posteriormente, se agregaron en condiciones asépticas, 50 mL de la suspensión de esporas maduras y se dejaron a temperatura ambiente durante para el crecimiento de las cepas en el soporte. Se preparó un frasco con bagazo y medio salino estéril que no fue inoculado. La humedad dentro de los frascos se mantuvo agregando agua estéril cada vez que era requerida.

Biorremediación del suelo y aplicación de las técnicas de estimulación del crecimiento

Se prepararon tres tratamientos por cada cepa y un testigo (Tabla 1). Los sistemas consistieron en camas de 650 g de suelo contaminado sin esterilizar inoculados con una cepa de hongo previamente desarrollada en bagazo de caña y la adición de 50 mL de medio salino estéril. El tratamiento testigo (T) se preparó con suelo sin esterilizar, bagazo de caña y medio salino estéril. El primer sistema (S1) fue utilizado como referencia, solo fue inoculado al inicio del tratamiento y se mantuvo en las mismas condiciones durante nueve semanas. En la tercera semana de tratamiento se aplicó la estimulación del crecimiento. La técnica de reinoculación (S2) consistió en inocular nuevamente el suelo con la cepa crecida en bagazo. Para la técnica de estimulación (S3) se adicionaron 50 mL de medio salino estéril. Posteriormente, los tratamientos sólo fueron mezclados cada tres semanas.

Tabla 1. Tratamientos utilizados.

Sistema	Nomenclatura
Referencia	S1
Reinoculación de cepa	S2
Adición de nutrientes	S3
Testigo	T

La evaluación de los tratamientos se llevó a cabo determinando el contenido de HTP remanentes de la fracción media en el suelo cada tres semanas durante 90 días y se calcularon los porcentajes de remoción de HTP de cada tratamiento aplicado. La fracción pesada solo se determinó al inicio y final del tratamiento. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica del suelo

De acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000 el pH del suelo (8.17) es considerado como medianamente alcalino, presentó un porcentaje muy alto de contenido de materia orgánica (68.0%) y bajo porcentaje de nitrógeno total (0.08%), la concentración de nitrógeno inorgánico (6.05 ppm) es muy baja y contiene baja concentración de fósforo (1.54 ppm). La concentración de hidrocarburos en el suelo fue de 98,025 ± 4,727 ppm para la fracción media y 64,554 ± 1,671 ppm para la fracción pesada.

Propagación de las cepas

Después de la inoculación de las cepas en el bagazo se observó crecimiento de las mismas en la primera semana. Sin embargo, para obtener una cantidad abundante de biomasa, los tiempos de incubación de cada cepa fueron diferentes, se requirieron tres semanas para HBG y M1H5, cuatro semanas para HBC9 y HBC12 y cinco semanas para HBC7.

Biorremediación del suelo y aplicación de las técnicas de estimulación del crecimiento

El mayor crecimiento de las cepas se observó en las primeras tres semanas de tratamiento, así como la presencia de hongos nativos del suelo en todos los sistemas de las cinco cepas. En el sistema utilizado como testigo se observó el crecimiento de dos hongos de textura algodonosa, uno de coloración blanca y el otro

café. El crecimiento de cepas diferentes a las utilizadas en este estudio fue factible debido a que el suelo utilizado no fue esterilizado. El crecimiento de los hongos nativos del suelo en el tratamiento testigo y la disminución de hidrocarburos remanentes en el suelo es un indicativo que estas cepas son capaces de llevar a cabo la atenuación natural.

En la Figura 1, se observa que la remoción de HTP obtenida en los tres tratamientos con la cepa HBG. Durante las primeras tres semanas de tratamiento la candiadad removida fue similar, puesto que los tres tratamientos en este periodo mantuvieron las mismas condiciones. A partir de las técnicas de reinoculación (S2) y adición de nutrientes (S3) se observó una diferencia notable en el porcentaje de remoción de HTP, de estos dos tratamientos, comparado con el sistema de referencia (S1) el cual no fue estimulado. A partir de la sexta semana se observó que la remoción no aumenta de manera importante en ninguno de los tratamientos. Después de nueve semanas de tratamiento, la mayor deradación con esta cepa (68.6%) se presentó en S3.

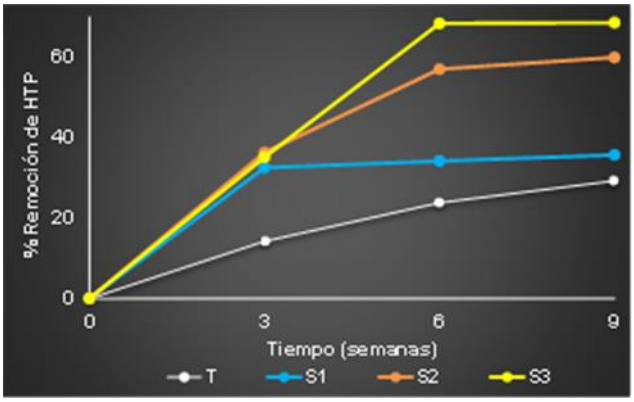


Figura 1. Porcentaje de degradación de HTP de la fracción media con la cepa HBG.

El análisis de varianza reveló efectos estadísticamente significativos entre los tratamientos, se observaron cuatro grupos claramente definidos donde el sistema S3 presentó la mayor remoción, mientras que la menor fue la presentada por el testigo (Figura 2).

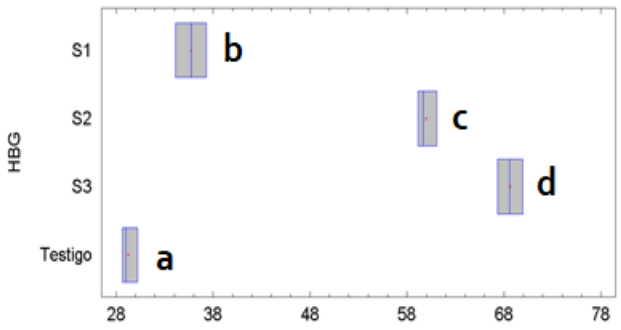


Figura 2. Gráfico caja y bigotes para la cepa HBG.

En la Figura 3 se presentan los porcentajes de remoción de los sistemas tratados con la cepa HBC 9. Se observa un comportamiento similar al de los sistemas tratados con la cepa HBG. En las primeras tres semanas, la remoción de HTP en los tres sistemas fue similar. Después de la tercera semana, se observó un mayor porcentaje de remoción de HTP en los tratamientos de reinoculación (S2) y adición de nutrientes (S3) comparados con el sistema de referencia (S1). Con esta cepa los resultados de remoción con los tratamientos S2 y S3 fueron prácticamente iguales: 55.4 y 56 %, respectivamente.

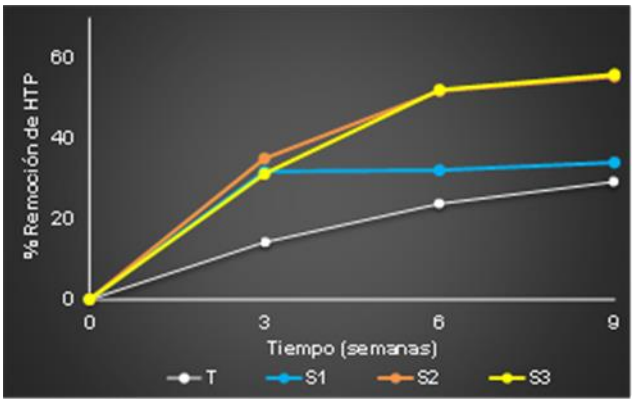


Figura 3. Porcentaje de degradación de HTP para la fracción media con la cepa HBC9.

El análisis de varianza demostró diferencias significativas entre los tratamientos y posteriormente la prueba múltiple de rangos agrupó dos tendencias, y los tratamientos que presentaron las mayores remociones S1 y S3 (Figura 4).

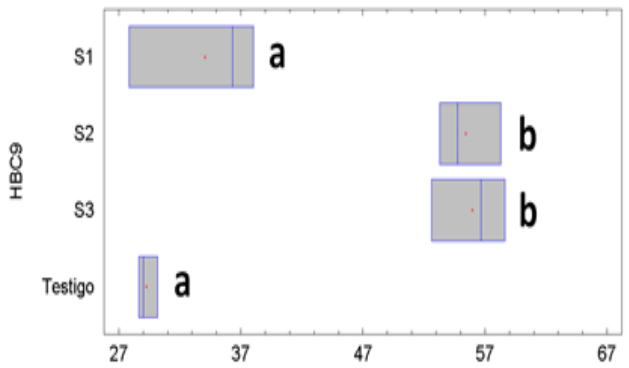


Figura 4. Gráfico caja y bigotes para la cepa HBC9.

Los porcentajes de remoción de HTP de los tratamientos con la cepa HBC12 se presentan en la Figura 5. En las primeras tres semanas se observó una remoción similar de HTP de los tres tratamientos. El crecimiento de la cepa en los tres sistemas, después de la estimulación del crecimiento microbiano, fue escaso. Por esta razón, no se observó diferencia entre los tratamientos en la capacidad para degradar ni mayor remoción de los HTP.

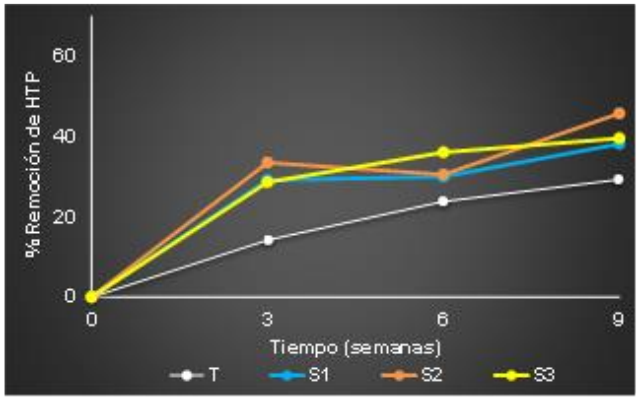


Figura 5. Porcentaje de degradación de HTP para la fracción media con la cepa HBC12.

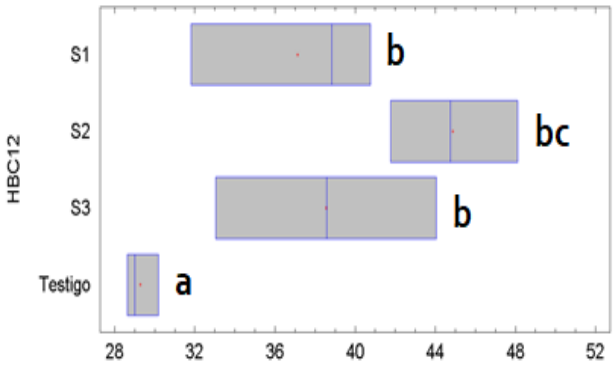


Figura 6. Gráfico caja y bigotes para la cepa HBC12.

El hongo HBC12 presentó mayor variablidad en cuanto a los tratamientos, por lo que en terminos generales los tratamientos S1, S2 y S3, muestran porcentajes de remoción similares (Figura 6).

En la figura 7 se presentan los resultados de la cepa HBC7. El comportamiento observado fue similar al descrito con la cepa HBC12. En las primeras tres semanas se obtuvo la mayor degradación de HTP, mientras que en las siguientes semanas la cantidad de HTP removidos fue pequeña. Con la cepa HBC7 no se observa ningún efecto importante de los tratamientos de estimulación del crecimiento, S2 y S3 sobre la remoción de HTP comparado con el tartamiento referencia S1 .

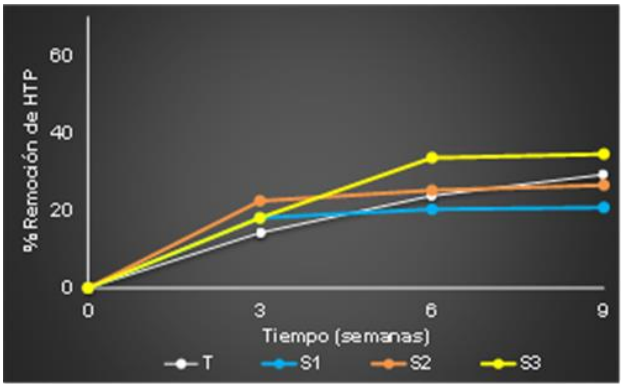


Figura 7. Porcentaje de degradación de HTP para la fracción media con la cepa M1H5.

En la cepa HB7, los tratamientos S2 y S3 presentaron valores estadisicamente similares (Figura 8).

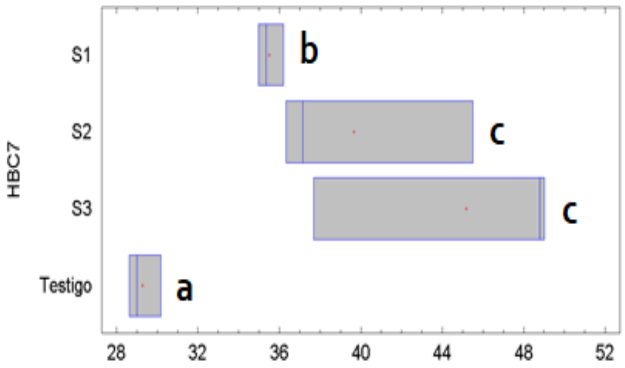


Figura 8 . Gráfico caja y bigotes para la cepa HBC7.

Los tratamientos con la cepa M1H5 (Figura 9) presentaron la mayor degradación de HTP en la tercera semana. Después de esto, solo se observó una disminución de HTP con el tratamiento S3 en la semana

seis. El porcentaje de remoción de esta cepa es comparable con el obtenido por el testigo.

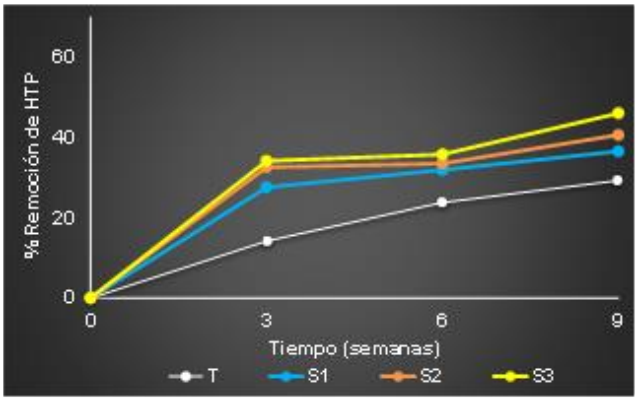


Figura 9. Porcentaje de degradación de HTP para la fracción media con la cepa HBC7.

Por último, se observa que el hongo M1H5 presentó diferencias significativas en los tratamientos, siendo el S3 el de mayor remoción, seguido del S2 (Figura 10).

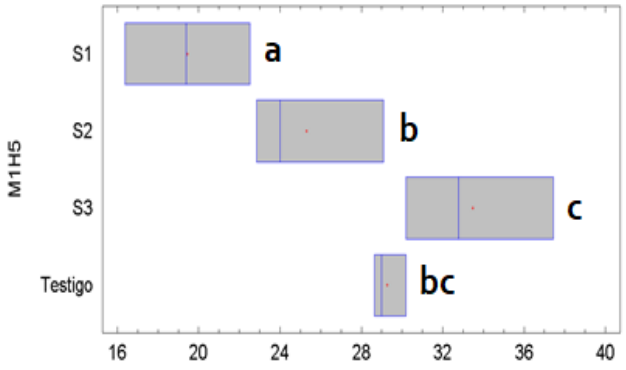


Figura 10. Gráfico caja y bigotes para la cepa M1H5

La Figura 11 muestra los porcentajes de remoción de cada cepa al final de los tratamientos para la fracción media. Las barras se dividen en tres secciones para hacer el análisis comparativo de cada tratamiento por cepa. La parte superior de la barra muestra el porcentaje de degradación obtenido, la parte media (en negro) representa el porcentaje de hidrocarburo remanente en el suelo que es necesario eliminar para cumplir con la normatividad y la parte baja (en azul) indica el límite máximo permisible para catalogar al suelo como remediado. De acuerdo a los resultados obtenidos la estimulación del crecimiento (S2 y S3) produjo mayores porcentajes de remoción de la fracción media en comparación con el tratamiento S1, con excepción de la cepa HBC12. Los mejores porcentajes de remoción se alcanzaron con las cepas HBG (68.6 %) y HBC9 (56.0 %).

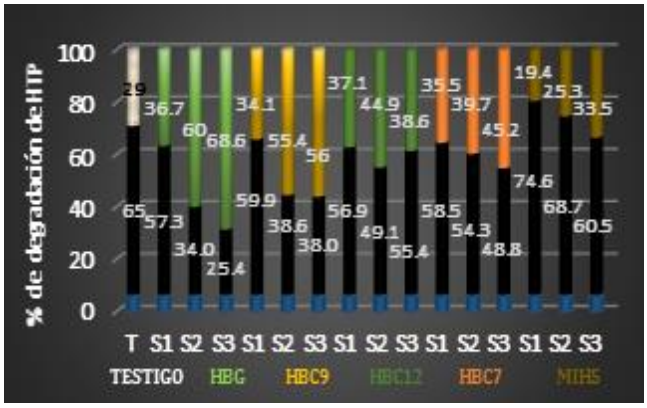


Figura 11. Porcentaje de degradación de HTP para la fracción media.

En la Figura 12 se presentan los resultados de los tratamientos en términos globales, se observa que existe diferencia estadística de los tratamientos S2 y S3 con respecto a S1 y el testigo, por lo tanto, ambos tratamientos mostraron un efecto favorable en la remediación del suelo contaminado.

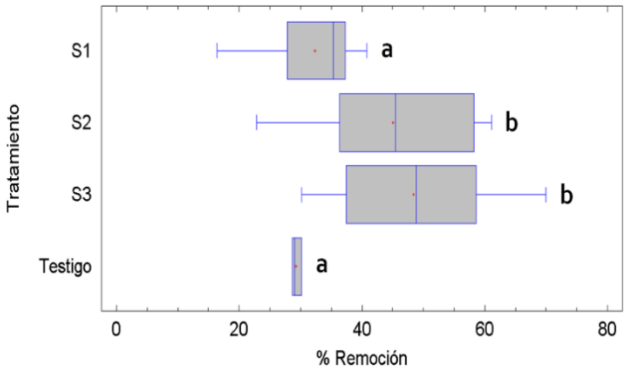


Figura 12. Gráfico caja y bigotes con ANOVA de los tratamientos.

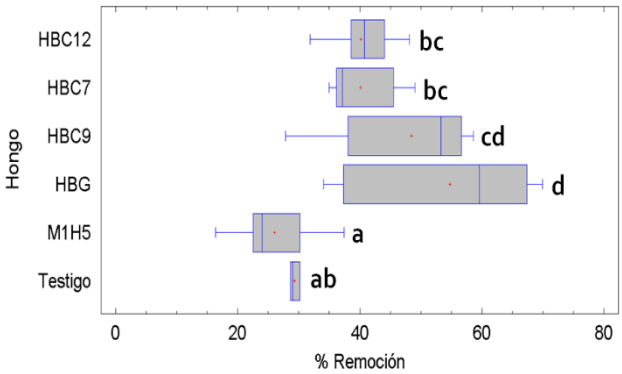


Figura 13. Gráfico caja y bigotes con ANOVA de las cepas.

En cuanto a la comparación entre las diferentes cepas, se observó que la cepa HBG presentó la mayor remoción, mientras que la M1H5 fue la menos favorable (Figura 13).

Conclusiones

En el tratamiento utilizado como testigo (T) se alcanzó un porcentaje de degradación de HTP de 29.0% de la fracción media demostrando que las cepas nativas del suelo estudiado también son capaces de remover estos contaminantes.

La mayor remoción de HTP de las cinco cepas se llevó a cabo durante las primeras tres semanas de tratamiento. A partir de la estimulación del crecimiento microbiano, las cepas en estudio fueron capaces de degradar una porción de los HTP presentes en el suelo.

El mayor porcentaje de remoción de hidrocarburos fue de 68.6% con el tratamiento de adición de nutrientes (S3) aplicado con la cepa HBG. Los tratamientos S2 y S1 tuvieron menor porcentaje de remoción, 60.0% y 35.7% respectivamente. Los porcentajes de remoción de hidrocarburos con los tratamientos aplicados con la cepa HBC9 fueron de 56.0%, 55.4% y 34.1%, para S3, S2 y S1 respectivamente.

La NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012 establece una concentración máxima de 5,000 ppm para la fracción media. Los resultados obtenidos en este estudio rebasan los límites máximos permisibles por lo que el suelo se cataloga como no remediado. Sin embargo, los resultados pueden ser utilizados para futuras investigaciones en las cuales se pueden optimizar algunos parámetros, así como proponer otros tratamientos que puedan ser aplicados secuencialmente para llegar a los límites permisibles.

Referencias

Benavides López de Mesa J., Quintero G., Guevara Vizcaino A.L., Jaimes Cáceres D.C., Gutiérrez Riaño S.M., Miranda García J. (2006). Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo. Nova, 4(5): 82-90.

Briseño Meneses M. (2012). Aplicación de hongos degradadores de madera para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Castaños Núñez A. (2013). Remediación de un suelo contaminado con hidrocarburos mediante la técnica de bioaumentación. Proyecto de Integración en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Cruz Colín M.R., Cuevas Díaz M.C., Sánchez Díaz L.F., Rodríguez Sena J., Alamina Neyra G., Castañeda Briones M.T., Avila 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.

Fernández Linares L.C., Rojas Avelizapa N.G., Roldán Carrillo T.G., Ramírez Islas M.E., Zegarra Martínez H.G., Uribe Hernández R., Reyes Ávila R.J., Flores Hernández D., Arce Ortega J.M. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. SEMARNAT. INE. IMP.

Huang X.-D., El-Alawi Y., Gurska J., Glick B.R., Greenberg B.M. (2005). A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocar bons (THPs) from soils. Microchemical Journal, 81: 139-147.

Iturbide Argüelles R. (2010). Ciencia de boleto. ¿Qué es la biorremediación? [En línea]. Fecha de consulta: Enero 2019. Disponible en: http://www.dgdc.unam.mx/assets/ciencia boleto/cb_11.pdf

Juárez Díaz O.G. (2014). Estudio del efecto del pH en la degradación de hidrocarburos en suelo con hongos. Proyecto de Integración en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Márquez Badillo A. (2015). Estudio comparativo de la degradación de hidrocarburos en el suelo realizada por microorganismos nativos. Proyecto de Integración en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreos y análisis. México D.F.

NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. México, D.F.

Ortínez Brito O., Ize Lema I., Gavilán García A. (2003). La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. Gaceta Ecológica, 69:83-92.

Robles Gonzáles I.V., Fava F., Poggi Varaldo H.M. (2008). A review on slurry biorreactors for bioremediation of soil and sediments. Microbial Cell Factories, 7:5.

Vila J., Urbizu A., Grifoll M., Bosch M., Nilsson J., López S., & Piñuela P. (2014). Técnicas de biorremediación para el subsuelo. Medio Ambiente. 48 – 57.

Química verde

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis verde de nueva imina quiral a partir del *p*-anisaldehído con ciclohexilamina y su complejo de Pd(II)

Moreno Morales Gloria Elizabeth*, Hernández Téllez María Guadalupe, Gutiérrez Argüelles Daniela, Portillo Moreno Óscar, Mendoza Martínez Ángel Gabriel , 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:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Química verde, imina, paladio

Keywords:
Green chemistry, imine, palladium

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de una nueva imina quiral y su complejo de paladio (II). Efectuando la condensación del *p*-anisaldehído y la (*S*)-(+)-ciclohexilamina. Las iminas son compuestos que presentan la estructura $R_2C{=}NR$, y se forman mediante una reacción de condensación de un aldehído o cetona con una amina, también conocidas como Bases de Schiff. La síntesis se realiza utilizando principios de la Química Verde, el "Solvent-Free". Presentan propiedades analgésicas, antiinflamatorias, antibacteriales y como agentes antifúngicos. Otra de sus aplicaciones es la de coordinarse con metales y lograr estructuras interesantes con aplicación 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, polarimetría. La estructura de los cristales obtenidos del complejo fue confirmada mediante difracción de rayos X.

ABSTRACT

In this work we report the synthesis of a new chiral imine and its palladium (II) complex. Conducting the condensation of *p*-anisaldehyde and (S)-(+)-cyclohexylamine. Imines are compounds that have the structure $R_2C{=}NR$, and are formed by a condensation reaction of an aldehyde or ketone with an amine, also known as Schiff's Bases. The synthesis is made using principles of Green Chemistry, the "Solvent-Free". They have properties such as analgesics, anti-inflammatory, antibacterial and antifungal agents. Another of its applications is to coordinate with metals and achieve interesting structures with biological application. The products were characterized by ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy. Mass spectrometry, polarimetry. The structure of the crystals obtained from the complex was confirmed by X-ray diffraction.

Introducción

La Química Verde se define como el "diseño de productos químicos y procesos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas" (Anastas y Warner, 1998). Esta se formuló por primera vez a principios de la década de los 90. En los años posteriores, se han creado cientos de programas e iniciativas gubernamentales sobre Química Verde en todo el mundo, un papel importante en la información del diseño sostenible (Anastas y Wiliamson, 1996).

El aspecto más importante de la química Verde es el concepto de diseño. El diseño no puede hacerse por accidente. Incluye novedad, planificación y concepción sistemática. Los Doce principios de la química Verde son "reglas de diseño" para ayudar a los químicos a lograr el objetivo intencional de la sostenibilidad. Los doce principios de la química verde son criterios de diseño o directrices que proporcionan el marco para un diseño sostenible. Postulados para el diseño de productos químicos más seguros y transformaciones químicas. La química ha sido percibida durante mucho tiempo como una ciencia peligrosa y a menudo, el público asocia la palabra "químico" con "tóxico". Existen maneras de reducir el riesgo mediante el uso de precauciones de seguridad tales como equipos de protección. Cuando las protecciones de seguridad fallan, el riesgo, que se define como una función del peligro y la exposición, aumenta. Si el peligro es alto y los controles de exposición fallan, las consecuencias pueden ser catastróficas (lesiones o la muerte). Al minimizar la parte de riesgo de la ecuación en lugar de centrarse solo en los controles de exposición, el riesgo puede limitarse incluso en casos de circunstancias no deseadas (accidentes, derrames, sabotaje, etc.). El diseño de procesos y productos químicos sostenibles más seguros requiere esforzarse por reducir al mínimo los riesgos intrínsecos y, por lo tanto, limitar el riesgo de accidentes y daños.

La Química Verde se caracteriza por una cuidadosa planificación de la síntesis química y el diseño molecular para reducir las consecuencias adversas mediante un diseño adecuado (Anastas y Eghbali 2009).

Para los próximos años se prevé una mayor expectativa social en donde los químicos e ingenieros químicos produzcan compuestos químicos más ecológicos y más sostenibles. Utilizando los conceptos fundamentales que subyacen a los principios de la química ecológica y sostenible, dentro del contexto general de la eficiencia en la síntesis orgánica. Se discute la importancia de la economía atómica, minimización de desechos mediante la aplicación generalizada de catálisis en todas sus formas: homogénea, heterogénea, organocatálisis y biocatálisis (Horvath y Anastas 2007). Estos principios se ilustran con ejemplos prácticos simples, como la oxidación y carbonilación del alcohol y la reducción asimétrica de las cetonas (Dunn 2011).

La industria química desempeña un papel clave en el mantenimiento de la economía mundial y en el apuntalamiento de las tecnologías futuras, sin embargo, se encuentra bajo una presión sin precedentes por los efectos de la globalización y el cambio en muchos de sus mercados tradicionales.

La Química Verde se encarga de garantizar que toda esa capacidad creativa se practique de tal manera que se estudie el impacto sobre las personas y el planeta como criterio de diseño. Al hacerlo, se demuestra que, a través de la innovación, se puede ser económicamente más rentable y más benigna para el medio ambiente.

Basados en esto y utilizando alguno de los principios de la Química Verde, principalmente el solvent free se ha diseñado la síntesis de la imina que se presenta en este trabajo. Las Bases de Schiff han presentado propiedades analgésicas, antiinflamatorias, antibacteriales y como agentes antifúngicos (Ghozlan et al., 2011).

Cabe resaltar que la estereoquímica que presentan los compuestos hace que presenten mejores selectividades en sus aplicaciones (Portillo, et al., 2019).

Se utilizan también en la síntesis de complejos al coordinarlas con algunos metales (Ahmed et al., 2015).

Metodología

Se sintetizó una nueva imina quiral, a partir p-anisaldehído y la (*S*)-(+)-ciclohexiletilamina, en una relación molar de 1:1 en ausencia de disolvente utilizando una técnica de la Química Verde: "reacciones en seco" (Figura 1). Continuando con una relación 2:1 de la imina con la sal de paladio.

Las reacciones en medio seco pueden ser más selectivas y eficientes que las reacciones en solución, las moléculas en un cristal, están acomodadas de forma compacta y regular.

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 realizaron 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 estudios de rayos X se efectuaron en el aparato Agilent Xcalibur Atlas Gemini diffractometer.

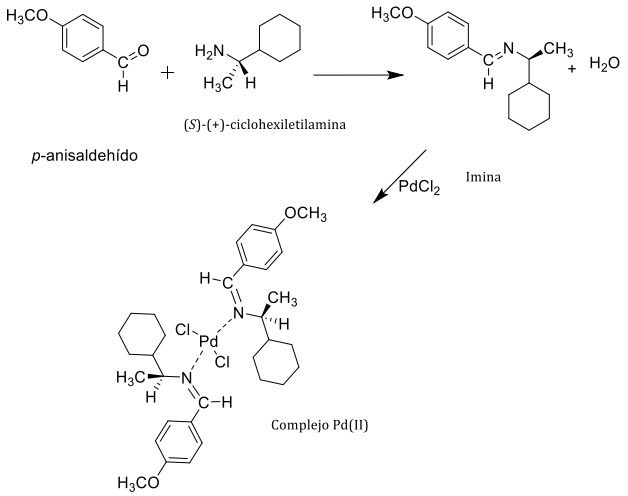


Figura 1. Reacción general de la síntesis de la imina y el complejo de Paladio(II).

Resultados y discusión

La reacción del *p*-anisaldehído y la (*S*)-(+)-ciclohexiletilamina, que se realizó en proporciones equimolares condujo a la formación de la correspondiente imina, la cual se hizo reaccionar con la sal de paladio obteniéndose el complejo (Figura 6 y 7) con excelentes rendimientos.

Las reacciones en medio seco optimizan la economía atómica, evitan tener productos de deshecho y con ello disminuyen la contaminación, se tiene un ahorro de energía y un bajo costo.

Estas estructuras serán utilizadas en posteriores investigaciones. Fueron caracterizadas mediante espectroscopias y, confirmando la estructura del complejo de paladio mediante estudios de difracción de rayos X.

Síntesis de la imina

La síntesis de la imina se llevó a cabo haciendo reaccionar *p*-anisaldehído (189.1 mg, 1.36 mmoles) y (*S*)-(+)-ciclohexiletilamina (173.0 mg, 1.36 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un líquido aceitoso, con un rendimiento del 90 % y un $[\alpha]_D^{25^\circ}$ = + 108.26 (c = 1, $CHCl_3$).

FT-IR υ_{max}: 1642 cm^{-1} (*C*=N), ^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.0-0.83 (m, 2H; *H*- alifáticos), 1.39-1.07 (m, 6H; *H*-alifáticos), 1.50-1.42 (m, 1H; *H*-alifáticos), 1.83-1.62 (m, 5H; *H*-alifáticos), 2.99, 2.97, 2.96, 2.95, 2.93 (q, 1H; C*H*CH_3), 3.83 (s, 3H; OCH_3), 6.93-6.90 (m, 2H; *H*-aromáticos), 7.68–7.66 (m, 2H; *H*-aromáticos), 8.14 (s, 1H; *H*C=N). ^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 20.02, 26.26, 26.43, 26.72, 29.88, 30.07, 43.77, 55.37, (*C*-alifáticos), 71.96 (O*C*H_3), 113.97, 114.33, 129.53, 129.58, 132.03, 157.96, (*C*-aromáticos), 161.32 (H*C*=N).

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 245 $M^{\bullet+}$ y confirma la fórmula molecular propuesta: $C_{16}H_{23}NO$.

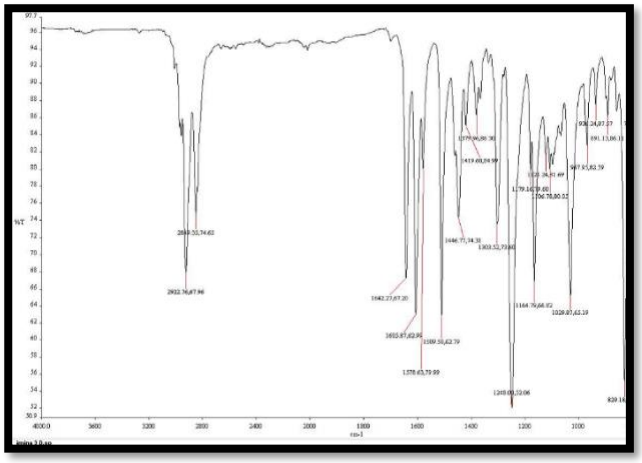


Figura 2. Espectro de infrarrojo de la imina.

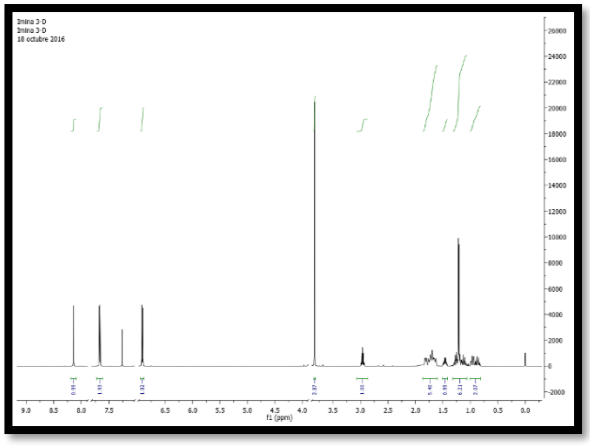


Figura 3. Espectro de RMN ^{1}H de la imina.

En las figuras 6 y 7 se puede observar la hibridación de los átomos de carbono y nitrógeno, así como el enlace con los pares libres del nitrógeno y el paladio, los ángulos entre los átomos y esto corrobora la estructura esperada al hacer reaccionar la imina que es líquida con la con la sal de paladio, que se obtuvo un cristal adecuado para su estudio mediante rayos X.

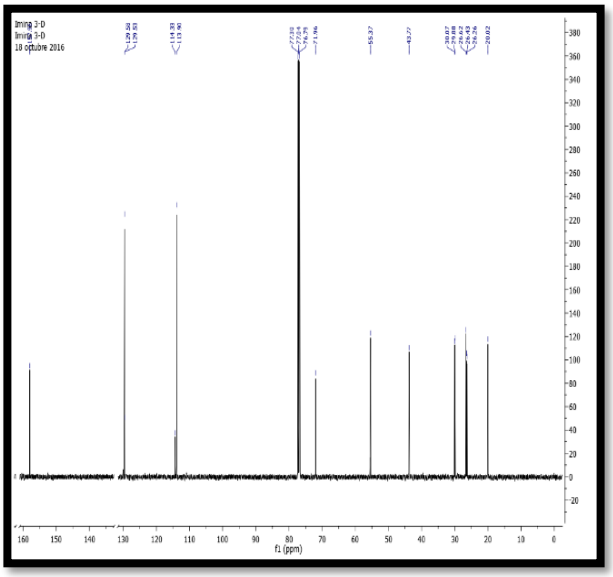


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C de la imina.

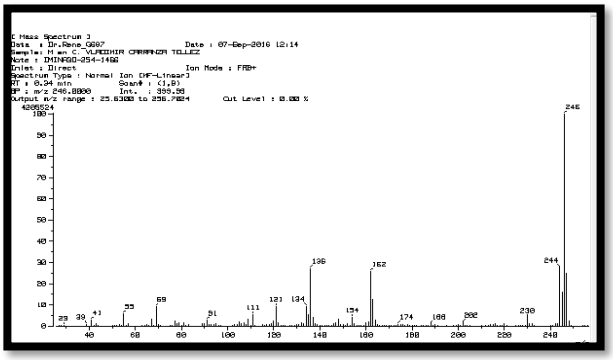


Figura 5. Espectro de Masas de la imina.

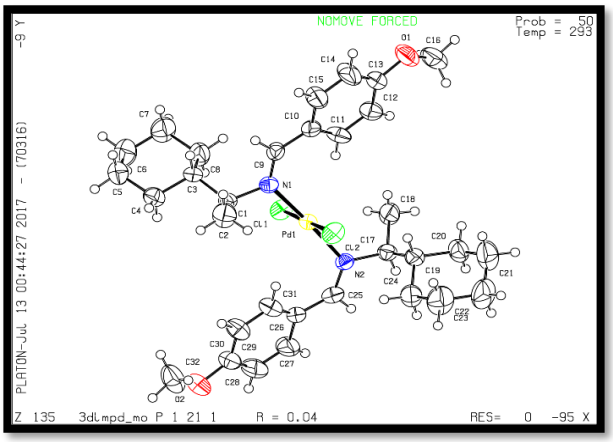


Figura 6. Estructura numerada de rayos X del complejo de Pd (II).

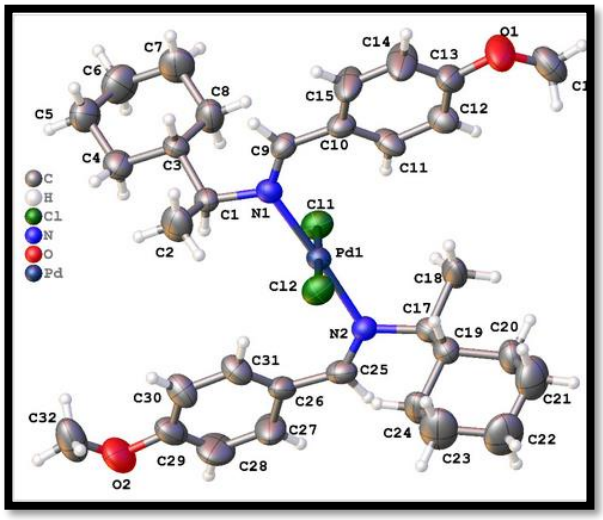


Figura 7. Estructura numerada de rayos X del complejo de Pd (II).

Tabla 1. Datos de la estructura del complejo de paladio obtenidos en el cristal por rayos X.

Identification code	3DIMPd_Mo
Empirical formula	$C_{32}H_{46}Cl_2N_2O_2Pd$
Formula weight	668.01
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1$
a/Å	11.4302(8)
b/Å	11.5609(8)
c/Å	12.5336(9)
α/°	90
β/°	96.776(7)
γ/°	90
Volume/Å^3	1644.7(2)
Z	2
ρ_{calc}g/cm^3	1.349
μ/mm^{-1}	0.756
F(000)	696.0
Crystal size/mm^3	0.458 × 0.258 × 0.214
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	5.766 to 54.206
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	19384
Independent reflections	7034[R_{int}=0.0406 R_{sigma} = 0.0553]
Data/restraints/parameters	7034/1/356
Goodness-of-fit on F^2	1.059
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R_1= 0.0385, wR_2 = 0.0608
Final R indexes [all data]	R_1= 0.0601, wR_2 = 0.0692
Largest diff. peak/hole / e Å^{-3}	0.62/-0.41
Flack parameter	-0.04(3)

Conclusiones

Utilizando una técnica de la Química Verde Solvent-free, se sintetizó una nueva imina quiral a partir del *p*-anisaldehído y la (*S*)-(+)-ciclohexilamina con excelente rendimiento maximizando la economía atómica y evitando el uso de disolventes que son difíciles de eliminar y tóxicos, así como el uso de catalizadores. 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. Los productos se caracterizaron utilizando técnicas espectroscópicas: infrarrojo, resonancia magnética nuclear ^{1}H y ^{13}C y espectrometría de masas y su rotación óptica en el polarímetro. La estructura del complejo obtenido fue confirmada mediante estudios de difracción de rayos X.

Referencias

Ahmed M., Abu-Dief., Ibrahim M. A. Mohamed. (2015). A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *ScienceDirect*. Beni-Suef university journal of basic and applied sciences, 4: 119-133.

Anastas, P., Eghbali N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39**:** 301-312.

Anastas P. T., J. C. Warner J. C. (1998). In Green Chemistry: Theory and Practice, Ed. Oxford University Press, New York.

Anastas P. T., Williamson T. C. (1996). In Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment, American Chemical Series Books, Washington, D.C., 1–20.

Dunn, P. J. (2012). The importance of Green Chemistry in Process. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 1452-1461.

Ghozlan S. A. S., Al-Omar M. A., Amr A. E., Khalil, K., Abd El-Wahab A. A. (2011). "Synthesis and antimicrobial activity of some heterocyclic 2,6-bis(substituted)-1,3,4-thiadiazolo-, oxadiazolo-, and oxathiazolidino-pyridine derivatives from 2,6- pyridine dicarboxylic acid dihydrazide*," Journal of Heterocyclic Chemistry*., 48: 5:1103–1110.

Horvath I., Anastas P. T. (2007). *Chem. Rev.*, 107: 2167-2168.

Portillo M. O., Palomino M. R., Hernández T. G., Moreno M. G. E., Mora R. M., Rubio R. E., Mendoza A., Gutiérrez P. R. (2018). Morphological, structural and optical analysis of green, red and yellow emission bands in new chiral imines with a benzothiophene moiety. *Optical Materials*., 93: 30-

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis verde de tres nuevas iminas quirales a partir de los benzaldehídos orto halogenados (F,Cl,Br)

Hernández Téllez María Guadalupe*, Moreno Morales Gloria, Gutiérrez Argüelles Daniela, Portillo Moreno Óscar, Mendoza Matínez Ángel Gabriel, Gutiérrez Pérez René.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Laboratorio Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Av. San Claudio esquina 14 sur. Ciudad Universitaria. Edificio FCQ 6. Colonia San Manuel. Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: guadalupe.hernandez@correo.buap.mx

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Iminas quirales,
química verde

Keywords:
Chiral imines,
green chemistry

RESUMEN

Se presenta la síntesis verde de tres nuevas iminas quirales a partir de 2-Fluorobenzaldehido, 2-Clorobenzaldehido y 2-Bromobenzaldehido, cada aldehído mencionado se hizo reaccionar con (S)-(-)-1-(1-Naftil) etilamina. Las tres reacciones se llevaron a cabo con el método de la química verde (Solvent–free) es decir en ausencia de disolvente, el cual nos ofrece varias ventajas: no hay medio de reacción para colectar, purificar y reciclar, los compuestos formados son a menudo suficientemente puros para no necesitar purificaciones excesivas, además estas reacciones sin disolventes generalmente se obtienen con altos rendimientos. Cada compuesto obtenido se caracterizó mediante los métodos espectroscópicos de rutina: IR, Resonancia Magnética Nuclear ^{1}H y ^{13}C, espectrometría de Masas. La estructura de las iminas se confirmó plenamente mediante estudios de difracción de rayos X. Además, las iminas quirales muestran un comportamiento versátil de coordinación en la formación de complejos metálicos.

ABSTRACT

The Green synthesis of three new chiral imines derived from (S)-(-)-1-(1-naphtyl) ethylamine and 2-fluorobenzaldehyde, 2-chlorobenzaldehyde and 2-bromobenzaldehyde is reported. The reactions were carried out in absence of organic solvents which is a Green chemistry method that presents several advantages, such as shorter reaction times, minimum waste, higher yields, operational simplicity as well as reduction of thermal degradative byproducts along with cleaner work-up. The products were characterized by IR, 1H and 13C-NMR and mass spectroscopies. The crystal structure of the imines was confirmed by single-crystal X-ray studies. Likewise, the chiral imines presented a versatile coordination behavior in the formation of metal complexes.

Introducción

La Química Verde se basa en una serie de principios orientados hacia el diseño de compuestos y procesos químicos que impliquen la reducción o eliminación de productos químicos peligrosos. Por esta razón, en los últimos años se han utilizado y desarrollado de forma exitosa diversas técnicas energéticas más ecológicas que las convencionales como son: irradiación con microondas, reacciones en medio seco, etc.

La mayoría de las reacciones orgánicas han sido estudiadas en solución una razón de esto es debido a la famosa filosofía de Aristóteles, "No Coopora nisi Fluida". La mayoría de las reacciones se llevan a cabo con disolvente a pesar de que no existe una razón especial. En algunos casos las reacciones orgánicas en estado sólido ocurren más eficientemente y selectivamente que en solución (Toda, 1995).

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 dar 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 con 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).

En estas reacciones se llevaron a cabo con una amina primaria quiral, los compuestos que poseen centros quirales tienen múltiples aplicaciones, que van desde la obtención de fármacos como la preparación de nuevos materiales, hasta su aplicación en catálisis asimétrica.

En el área farmacéutica las sustancias quirales son muy importantes debido a que los fármacos con actividad biológica actúan en el organismo por medio del reconocimiento molecular, significa que los receptores celulares son capaces de diferenciar moléculas muy semejantes que posean algún grupo funcional distinto o distinguir entre isómeros con diferente configuración reconociendo únicamente al que tiene la estereoquímica adecuada.

Los ligandos de iminas se consideran "ligandos privilegiados" porque se preparan fácilmente mediante la condensación entre aldehídos y aminas. Los centros estereogénicos u otros elementos de quiralidad (planos, ejes) se pueden introducir en el diseño sintético. Los ligandos de iminas son capaces de coordinar muchos metales diferentes y de estabilizarlos en diversos estados de oxidación (Cozzi, 2004).

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 en la síntesis de estas iminas principalmente se debe a su diversidad estructural y como precursores en la síntesis de complejos de paladio, debido a sus aplicaciones como catalizadores en la síntesis orgánica y fármacos antitumorales (Gutiérrez et al., 2015).

Metodología

Se reporta la síntesis de tres nuevas iminas quirales a partir de 2-Fluorobenzaldehido, 2-Clorobenzaldehido y 2-Bromobenzaldehido, cada aldehído mencionado se hizo reaccionar con la amina primaria quiral (S)-(-)-1-(1-Naftill) etilamina (Figura 1). Las tres reacciones se llevaron a cabo con el método de la química verde (Solvent –free) es decir en ausencia de disolvente, que resulta de gran interés, ya que no solo los productos de reacción se obtienen de manera rápida y con rendimientos considerables, además es amigable con el medio ambiente lo que permite un ahorro en energía y costo, comprobando que el trabajar con este tipo de técnicas contribuye al cuidado ambiental.

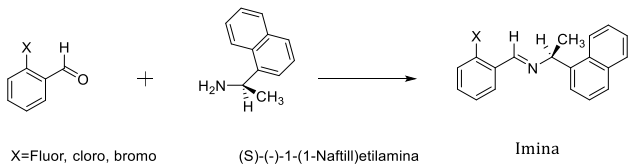


Figura 1. Reacción general de la síntesis de las iminas a partir del benzaldehído 2-halogenado y la amina primaria quiral (S)-(-)-1-(1-Naftill) etilamina.

Una vez realizadas las reacciones, en las cuales los productos fueron sólidos, se caracterizaron mediante los métodos espectroscópicos de rutina. Los espectros de IR fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectometer Universal ATR. Los espectros de RMN 1H y RMN 13C se efectuaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un

espectrómetro JEOL JMS-SX 102a operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z).

Resultados y discusión

Síntesis del compuesto (S)-(+)-1-(2-fluorofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina.

La síntesis del compuesto (S)-(+)-1-(2-fluorofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina se llevó a cabo haciendo reaccionar 2-fluorobenzaldehído (154.6 mg, 1.24 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(1-naftil) etilamina (213.9 mg, 1.24 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento del 95 %. Los resultados espectroscópicos se muestran a continuación:

FT-IR υmax: 1639 cm^{-1}(C=N), ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ= 8.77, (1H; HC=N), 8.26 (d, 1H; Ar-H), 8.15 (m, 1H; Ar-H), 7.87 (d, 1H; Ar-H), 7.82 (d, 1H; Ar-H), 7.76 (d, 1H; Ar-H), 7.52 (m, 3H; Ar-H), 7.38 (m, 1H; Ar-H), 7.19 (m, 1H; Ar-H), 7.06 (m, 1H; Ar-H), 5.38 (q, 1H; CHCH3), 1.74 (d, 3H; CHCH3); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ=153.06 (HC=N), 162.31 (d, JF-C=250 Hz), 141.02, 134.02, 132,19 (d, JF-C=8.75 Hz), 130.61, 128.86, 128.99, 127.97 (d, JF-C=3.75 Hz), 127.43, 125.88, 125.71, 125.38, 124.33 (d, JF-C=3.75 Hz) 124.08 (d, JF-C=8.75 Hz),123.98, 123.56, 115.71 (d, JF-C=20 Hz) (C-Ar), 66.17 (CHCH3), 24.64 (CHCH3) ppm

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 277 $M^{\bullet+}$ (Figura2) y confirmar la fórmula molecular propuesta: $C_{19}H_{16}FN$.

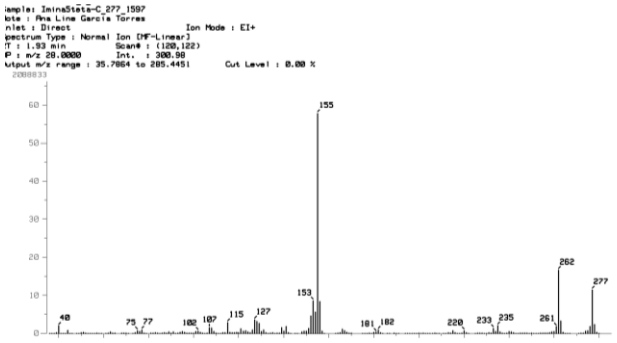


Figura 2. Espectro de masas del compuesto (S)-(+)-1-(2-fluorofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina

La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 3). Los datos de la estructura de rayos X de la imina fluorada se encuentran en la (Tabla 1), donde se puede observar que el sistema cristalino fue monoclínico, y el peso molecular 277 como se mencionó anteriormente.

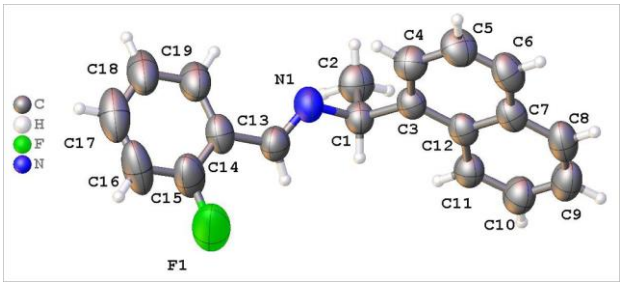


Figura 3. Estructura de rayos X de la imina fluorada.

Tabla 1. Datos de la estructura de rayos X del cristal de la imina fluorada.

Identification code	Imina Fluorada
Empirical formula	$C_{19}H_{16}FN$
Formula weight	277.33
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P21
a/Å	8.2310(13)
b/Å	7.8428(11)
c/Å	11.8164(16
α/°	90
β/°	92.990(13)
γ/°	90
Volume/$Å^3$	761.76(19)
Z	2
$\rho_{calc}g/cm^3$	1.209
μ/mm^{-1}	0.079
F(000)	292
Crystal size/mm^3	0.397 ×0.179 x 0.065
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	5.89 to 56.542
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	10761
Independent reflections	3767 [Rint = 0.0368, Rsigma = 0.0526]
Data/restraints/parameters	3767/1/192
Goodness-of-fit on F^2	1.013
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0977
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1109, wR2 = 0.1270
Largest diff. peak/hole / e $Å^{-3}$	0.14/-0.13
Flack parameter	-2.4(7)

Síntesis del compuesto (S)-(+)-1-(2-clorofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina

La síntesis del compuesto (S)-(+)-1-(2-clorofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina se llevó a cabo haciendo reaccionar 2-clorobenzaldehído (175.2 mg, 1.24 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(1-naftil) etilamina (213.9 mg, 1.24 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento del 97 %. Los resultados espectroscópicos se muestran a continuación:

FT-IR υmax: 1638 cm^{-1}(C=N), ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ= 8.90, (1H; *H*C=N), 8.27 (d, 1H; Ar-*H*), 8.19 (m, 1H; Ar-*H*), 7.87 (d, 1H; Ar-*H*), 7.83 (d, 1H; Ar-*H*), 7.76 (d, 1H; Ar-*H*), 7.55 (m, 1H; Ar-*H*), 7.48 (m, 2H; Ar-*H*), 7.31 (m, 3H; Ar-*H*), 5.41 (q, 1H; C*H*CH3), 1.75 (d, 3H; CHC*H*3); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ=156.57 (HC=N), 140.99,135.21, 134.03, 133.47, 131.52, 130.60, 129.75, 129.00, 128.65, 127.44, 127.02, 125.89, 125.72, 125.40, 123.94, 123.55 (C-Ar), 66.08 (*C*HCH3), 24.70 (CH*C*H3) ppm.

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 293 $M^{\bullet+}$ (Figura 4) y confirmar la fórmula molecular propuesta: $C_{19}H_{16}ClN$.

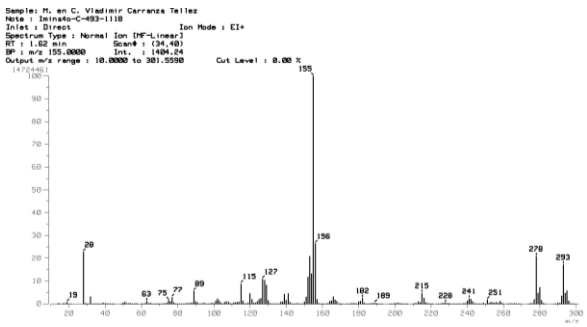


Figura 4. Espectro de masas del compuesto (S)-(+)-1-(2-clorofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina.

La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 5).

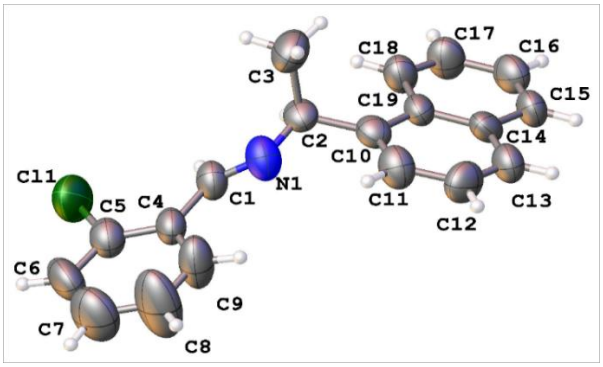


Figura 5. Estructura de rayos X de la imina clorada.

Los datos de la estructura de rayos X de la imina Clorada se encuentran en la (Tabla 2), donde se puede observar que el sistema cristalino fue monoclínico, y el peso molecular 293 como se mencionó anteriormente.

Tabla 2. Datos de la estructura de rayos X del cristal de la imina clorada.

Identification code	Imina Clorada
Empirical formula	$C_{19}H_{16}ClN$
Formula weight	293.78
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P21
a/Å	14.6453(10)
b/Å	7.9187(6)
c/Å	27.378(3)
α/°	90
β/°	91.517(8)
γ/°	90
Volume/$Å^3$	3173.9(5)
Z	8
$\rho_{calc}g/cm^3$	1.230
μ/mm^{-1}	0.233
F(000)	1232.0
Crystal size/mm^3	0.591 × 0.242 × 0.131
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	5.944 to 50.694
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	19935
Independent reflections	10678 [Rint = 0.0431, Rsigma = 0.0620]
Data/restraints/parameters	10678/1/761
Goodness-of-fit on F^2	1.074
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0884, wR2 = 0.2184
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1363, wR2 = 0.2634
Largest diff. peak/hole / e $Å^{-3}$	0.63/-0.31
Flack parameter	-0.03(5)

Síntesis del compuesto (S)-(+)-1-(2-bromofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina

La síntesis del compuesto (S)-(+)-1-(2-bromofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina se llevó a cabo haciendo reaccionar 2-bromobenzaldehído (230.5 mg, 1.24 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(1-naftil) etilamina (213.9 mg, 1.24 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento del 96 %. Los resultados espectroscópicos se muestran a continuación:

FT-IR υmax: 1648 cm^{-1}(C=N), ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ= 8.82, (1H; HC=N), 8.27 (d, 1H; Ar-H), 8.17 (m, 1H; Ar-H), 7.88 (d, 1H; Ar-H), 7.82 (d, 1H; Ar-H), 7.76 (d, 1H; Ar-H), 7.54 (m, 2H; Ar-H), 7.48 (m, 2H; Ar-H), 7.35 (m, 1H; Ar-H), 7.25 (m, 1H; Ar-H), 5.42 (q, 1H; CHCH3), 1.75 (d, 3H; CHCH3); ^{13}C NMR (500 MHz, CDCl3/TMS): δ=153.69 (HC=N), 143.22, 140.63, 139.37, 135.01, 130.75, 128.99, 127.70, 127.54, 125.98, 125.97, 125.74, 125.44, 124.51, 124.50, 124.21, 123.66, 122.73 (C-Ar), 64.93 (CHCH3), 24.27 (CHCH3) ppm.

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 337 $M^{\bullet+}$ (Figura 6) y confirmar la fórmula molecular propuesta: $C_{19}H_{16}BrN$.

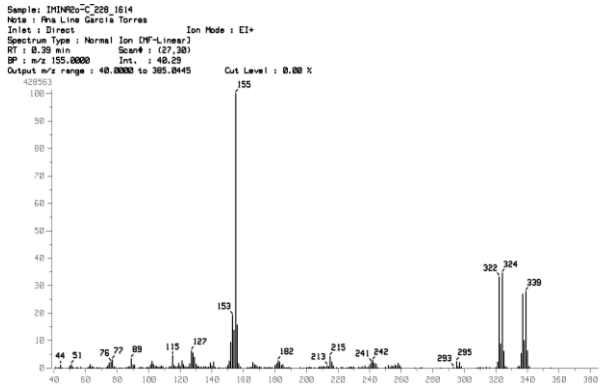


Figura 6. Espectro de masas del compuesto (S)-(+)-1-(2-bromofenil)-N-1-(1-naftiletil) metanimina

La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 7).

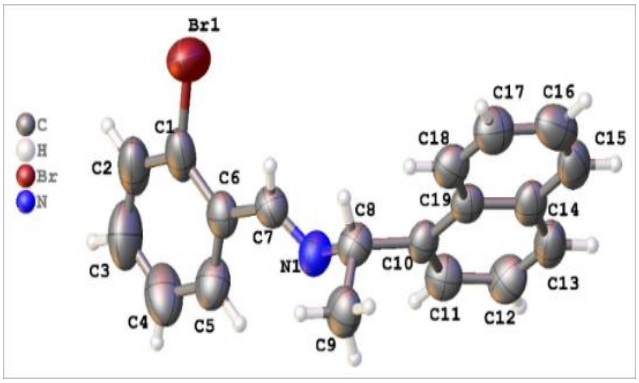


Figura 7. Estructura de rayos X de la imina bromada.

Los datos de la estructura de rayos X de la imina Clorada se encuentran en la (Tabla 3), donde se puede observar que el sistema cristalino fue monoclínico, y el peso molecular 293 como se mencionó anteriormente.

Tabla 3. Datos de la estructura de rayos X del cristal de la imina bromada.

Identification code	Imina Bromada
Empirical formula	$C_{19}H_{16}BrN$
Formula weight	293.78
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P21
a/Å	8.0016(9)
b/Å	7.8499(7)
c/Å	12.7585(9)
α/°	90
β/°	92.802(8)
γ/°	90
Volume/$Å^3$	800.43(13)
Z	2
$\rho_{calc}g/cm^3$	1.403
μ/mm^{-1}	2.561
F(000)	344.0
Crystal size/mm^3	0.3362 × 0.204 × 0.1876
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection/°	5.884 to 57.396
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	19133
Independent reflections	4068 [Rint = 0.0402, Rsigma = 0.0358]
Data/restraints/parameters	4068/1/191
Goodness-of-fit on F^2	1.029
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1179
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1052, wR2 = 0.1448
Largest diff. peak/hole / e $Å^{-3}$	0.38/-0.63
Flack parameter	-0.006(5)

Conclusiones

Utilizando la Química Verde se sintetizaron tres nuevas iminas quirales con excelentes rendimientos, mejorando la imagen de la Química tradicional.

La estructura de los compuestos se estableció por análisis espectroscópicos y además las estructuras de las tres iminas se confirmaron plenamente por estudios de difracción de rayos X, donde podemos observar que efectivamente se obtuvieron las iminas esperadas, las cuales en trabajos posteriores se intentará obtener los complejos con paladio los cuales han resultado tener actividad anticancerígena, de ahí la importancia de este trabajo de investigación.

Referencias

Cozzi P. G. (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev*., 33: 410-421.

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.

Tanaka K., Toda F. (2000). *Chem. Rev*., 100: 1025–1074.

Toda F., (1995). Solid State Organic Chemistry: Efficient Reactions, Remarkable Yields, and Stereoselectivity. *Acc. Chem. Rev.*, 28: 480-486.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Producción de un polímero mediante energías sustentables

Villaseca Alonso Eddy Abraham [1], Miguel Cruz Lucia Monserrat[2]

[1] Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ciencias Básicas, Av. Carlos Hank Gonzales s/n, Ecatepec de Morelos, Estado de México. C.P. 55119
[2] Universidad Autónoma del Estado de México, Departamento de Ingeniería Química. Camino de Caleros No. 11 Col. Ejidos de Santa Catarina, Acolman, Edo. De México. C.P. 55875

*Autor para correspondencia: villaseca89@gmail.com

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Oxidación, prevención, polímeros

Keywords:
Oxidation, prevention, copolymers

RESUMEN

En este trabajo se presenta y discute la preparación, caracterización y evaluación de un poliéster alifático. La discusión se centró en variables de síntesis como el tiempo, temperatura y composición. Se utilizó un ácido carboxílico productos de la oxidación de un aldehído y un alcohol terciario para llevar a cabo una reacción de esterificación y obtener el poliéster. Los tiempos de reacción por calentamiento convencional son demasiado elevados, por ende, se procedió a optimizar la reacción por medio de una energía alternativa como las microondas, utilizando los principios de la Química Verde, en este proceso se utilizó una columna de sulfato de sodio anhídrido como medio desecante, la identificación del poliéster se realizó mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos permitieron conocer la influencia de las propiedades del polímero y el peso molecular del polímero.

ABSTRACT

This paper presents and discusses the preparation, characterization and evaluation of an aliphatic polyester. The discussion focused on synthesis variables such as time, temperature and composition. Products of oxidation of an aldehyde and a tertiary alcohol are considered a carboxylic acid to carry out an esterification reaction and obtain the polyester. The reaction times by conventional heating are too fast, therefore, it was processed at the reaction rate by means of an alternative energy such as microwaves, using the principles of Green Chemistry, in this process a sodium sulfate column was used anhydrous as a desiccant medium, polyester identification was performed by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). The allowed results allowed to know the influence of the polymer properties and the molecular weight of the polymer.

Introducción

"La química es una ciencia activa y en evolución que tiene importancia vital para nuestro plantea, tanto en la naturaleza como en la sociedad" (Chang y Goldsby, 2013). Muchas personas podrán creer que la química no tiene nada que ver con las actividades diarias que se realizan, sin embrago, no es así, la química está en todo.

Dentro de ella se encuentra un sin número de nuevos descubrimientos que día con día van siendo mejorados tal como son los polímeros que desde tiempos remotos han estado presentes naturalmente como la seda, gomas, marfil, entre otros; pero ¿Qué es un polímero? Se refiere a sustancias de muy alta masa molecular, formada por la repetición de numerosos fragmentos denominados polímeros (Arrazola y Martínez, 2002). Tiempo después de la Segunda Guerra Mundial los primeros polímeros sintéticos se iniciaron a elaborar con un limitado número de monómeros, dando origen a nuevas aplicaciones como la fabricación de policarbonatos para las carcasas de los ordenadores que contienen poliuretanos modificados como retardadores de llama, para evitar posibles incendios provocado por el calor generado de los componentes electrónicos.

Hay diversas formas de sintetizar polímeros, una de las propuestas hechas en este presente trabajo es aplicando la "Química Verde", la cual habla de realizar diseños de productos y procesos para reducir sustancias peligrosas, en este caso se han diseñado catalizadores sustentados en sílice gel, para que estos al ser desechados reduzcan el impacto ambiental, a estos se les conoce como catalizadores verdes que ayudan a que la reacción de oxidación de aldehídos se lleve a cabo de forma más rápida y sin generar residuos peligrosos.

Entonces teniendo en cuenta esto, podrá limitarse el uso de las sustancias y equipos auxiliares para de darle un tratamiento secundario a dichas sustancias en caso de que hubiera una generación de las mismas como una de sus ventajas principales, pero como es una ruta aun nueva en la síntesis de nuevos componentes el campo de aplicación tiene un costo alto lo que limita como tal, el campo de acción para poder innovar polímeros con alta resistencia, elasticidad a costos bajos y que puedan ser elaborados en grandes cantidades para ser puestos a disposición de la comunidad en general.

Para realizar el análisis de las propiedades del polímero en particular, la composición y el peso molecular, se han utilizado Espectroscopia de Resonancia Magnética (RMN) y de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), al igual observando especificaciones como olor, color, entre otras.

Metodología

Oxidación de aldehídos

La oxidación de aldehído se llevó cabo a 75°C por medio de una corriente de oxígeno que fue suministrada a 2L/min en un reactor de l00 ml y el cual tiene un vigreux de 15 cm de altura con el propósito de mantener a régimen permanente el reflujo del aldehído que se oxidó y posteriormente un condensador de pared como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Montaje del equipo para la oxidación de aldehídos (Villaseca Alonso y Miguel Cruz, 2019).

Selección de catalizadores

En esta etapa la reacción se llevó a cabo en medio ácido o básico, pero en experimentos preliminares se arrojaron datos cinéticos en los cuales la reacción es favorecida en medio ácido por las características de los reactivos. Posteriormente la reacción se realizó en medio básico y se desplazó hacia el equilibrio dando productos no deseados, como agua.

Se decidió optar por utilizar catalizadores ácidos soportados (los cuales tiene como base principal el dióxido de silicio y en este es impregnado el cloruro de ácido correspondiente mediante una solución concentrada) que se reportan en la literatura y que se usaron en reacciones similares a la que se realiza en este estudio, además dichos catalizadores son seleccionados por su acidez, conversión, estructura y selectividad. Entre los cuales están:

$SbCl/SiO_2$

$ZnCl/SiO_2$

$AgNO_3/SiO_2$

Formación del polímero

La figura 2 describe el proceso de síntesis del polímero, para ello se utilizó un reactor de 100 ml marca Pyrex, adaptado a un vigreux de 17 cm de longitud y a su vez acoplado a un refrigerante de pared en el cual se hizo pasar agua a una temperatura ambiente y posteriormente descendía a 3°C con ayuda de un baño de hielo y finalmente un dispositivo para hacer un vacío de 0.3 Kgf /cm^2 que permitió extraer la mayor cantidad de agua que se generaba en la reacción.

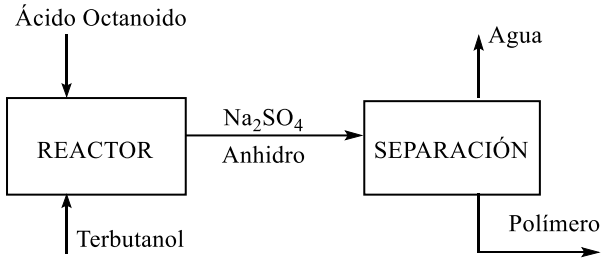


Figura 2. Diagrama del proceso de síntesis (Villaseca Alonso, 2019).

Experimentación por calentamiento convencional

La tabla 1 muestra las cantidades de materiales en los experimentos que se realizaron para la formación del polímero en relaciones molares.

Tabla 1. Experimento para la formación del polímero con calentado convencional.

Experimento	Ácido (ml)	Alcohol (ml)	Tiempo (hr)
1	15	7.5	2.6
2	15	7.5	2.2
3	15	7.5	1.9
4	10	5	1.7
5	10	5	1.5
6	10	5	1.2

En esta etapa de la reacción se realizó la parte de condensación del polímero como se muestra a continuación en la figura 3.

El cual consiste en la combinación del ácido y del diol, y como subproducto tenemos la aparición y condensación del agua que posteriormente es extraída por medio de una bomba de vacío.

Figura. 3. Condensación del polimero (Villaseca Alonso, 2019).

Experimentación por calentamiento con microondas

La figura 4 muestra el método por microondas para la síntesis del polímero para disminuir sustancialmente el tiempo de reacción manteniendo fija la relación de catalizador con calentamiento convencional.

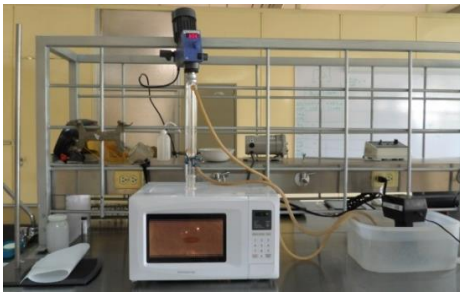


Figura. 4. Sintesis y condensacion del polimero mediante microondas. (Villaseca, 2019).

En la tabla No. 2 se muestran los ensayos realizados para la síntesis del polímero usando microondas como medio de reacción, en los cuales se puede observar que existe una disminución del tiempo síntesis que aumentar con ello la masa de catalizador.

Cabe resaltar que la potencia del horno se fue aumentando gradualmente en un 10% en cada prueba con distintos catalizadores.

Tabla 2. Experimentos para la formación del polímero con calentamiento con microondas.

Prueba	Ácido Octanoico (ml)	Terbutanol (ml)	Tiempo de reacción (min)
1	15	5	13
2	15	5	6.5
3	15	5	5.5
4	15	5	4.3

Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se determinaron los espectros de FTIR de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 470 mediante la técnica de pastillas.

Se mezclaron 50mg de monómero con 99 mg de KBr (Aldrich, grado, espectroscópico), se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, el dado que contiene el polvo, es colocado en una prensa hidráulica marca Perkin Elmer y se le aplicó una presión de 2Ton/cm^2, teniendo la pastilla hecha, se colocó en una estufa durante 15 min para eliminar el agua, pasado ese tiempo, la pastilla se colocó en la porta muestras y se insertó en el espectrofotómetro para realizar el análisis y obtener su espectro a 64 barridos a 475 nm .

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NRM)

Se determinaron los espectros 1H-NRM de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Varian Oxford 300 MHz mediante la técnica de protón. Para realizar las mediciones se realizaron los siguientes pasos:

En un tubo de vidrio de 5mm de diámetro y 7 pulgadas de largo (Sigma-Aldrich, 0.05TMS) se coloca 0.8ml de cloroformo deuterado y una gota de monómero hasta dilución. El tubo es sellado con un tapón y se inicia a mezclar perfectamente ambas sustancias, se ajusta la altura del tubo, posteriormente el tubo ya calibrado es insertado al espectrofotómetro y se procede a seleccionar el siguiente menú en el equipo:

a) Protón.

b) Se procede a capturar los datos de la muestra.

c) Se seleccionan 32 barridos, ángulo de 45° y 20rpm.

Resultados y discusión

La síntesis de polímeros conlleva una serie de etapas, inicialmente la oxidación del aldehído para que, a través de un catalizador soportado, el cual consiste de un cloruro ácido en dióxido de silicio y oxígeno durante aproximadamente de 120 minutos para obtener el correspondiente ácido carboxílico.

Se realizaron diferentes pruebas en las cuales, los mejores rendimientos se obtienen con el catalizador de $SbCl/SiO_2$ a una temperatura de 98°C y 585mmHg, cabe resaltar que durante la oxidación de dichos aldehídos las propiedades organolépticas cambian y la cinética de reacción fue medida mediante el índice de refracción.

Como siguiente etapa es el proceso de polimerización llevado a cabo por mecanismo de condensación ya que, se forma un subproducto de la reacción y para ello se usó un vacío para eliminar el agua que se genera por método convencional y por microondas para la optimización de dicho proceso.

Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Las figuras 5 y 6 muestran los espectros de IR del octanal y el ácido octanito respectivamente mediante un espectrofotómetro Nicolet 6700FTIR por la técnica de película.

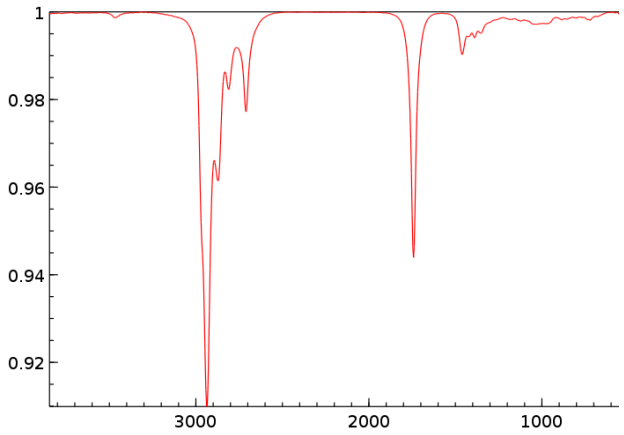


Figura. 5. Espectro de infrarrojo del octanal usado en la etapa inicial .

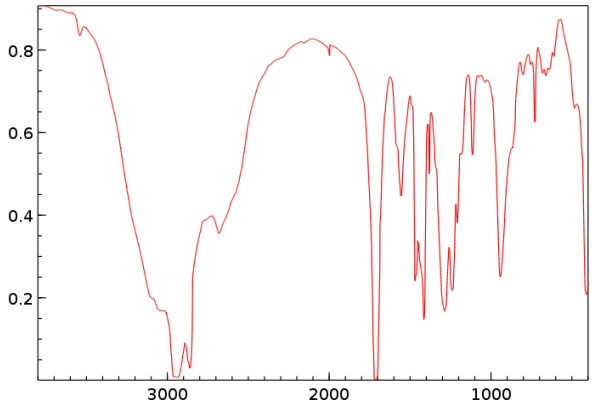


Figura 6. Espectro de infrarrojo del octanoico producto de la oxidación del aldehído.

En la figuras 5 y 6 se observa una señal entre 3000 y 2500 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace C-O del grupo aldehído y en la cual, en la figura 6 se observa más ancha debido a la vibración C-O del grupo ácido, a 1650 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de estiramiento al carbonilo (C=O) del ácido y a 1750 cm^{-1} la misma vibración pero ahora del grupo aldehído, a

1300 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de balanceo del carboxilo, y en un intervalo de 1000 a 800 cm^{-1} la señales correspondientes a la vibración de balanceo de los hidrógenos alifáticos de los metilos($-CH_3$) y metilenos ($-CH_2$) de ambas cadenas carbonadas.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La figura 7 muestra los espectros de las sustancias puras obtenidos por la técnica de protón (1H), los cuales darán pauta para hacer el análisis de los espectros obtenidos en las síntesis realizadas por el método convencional y el método por microondas, y de ese modo, evaluar el comportamiento del polímero lo largo de la reacción.

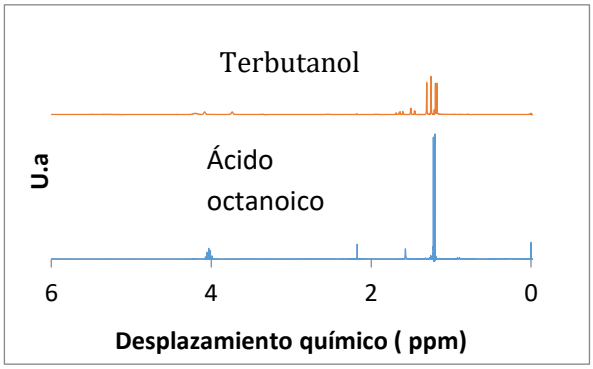


Figura 7. Espectros de RMN de los reactivos de partida para la síntesis del poliéster.

El espectro mostrado en la figura 6 corresponde al experimento realizado con tricloruro de aluminio como catalizador. La señal ubicada a δ=1.37 ppm corresponde a los protones α-H de un éster. Debido a su alta acidez del ácido Lewis usado, que provoca la formación de coque, se observa la de formación carbón orgánico.

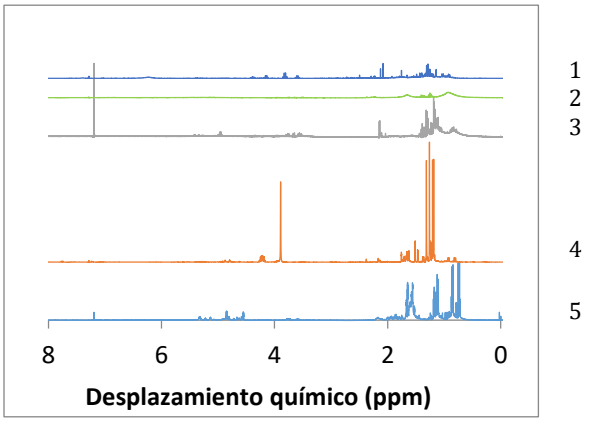


Figura 8. Espectros de RMN de las síntesis del poliéster usando diversos catalizadores soportados, en los cuales los catalizadores soportados fueron: 1) $FeCl_2/SiO_2$, 2) $SnCl_2/SiO_2$, 3) $SbCl/SiO_2$, 4) $AgNO3/SiO_2$, 5) Amberlyst 15.

La señal intensa ubicada a δ= 1.37 ppm corresponde a los protones α de un éster. También se observa que hay un ensanchamiento de las señales producto del crecimiento del peso molecular del polímero, debido a que la posición y el ancho de la banda del éster está asociado directamente a la conversión de los reactivos de partida

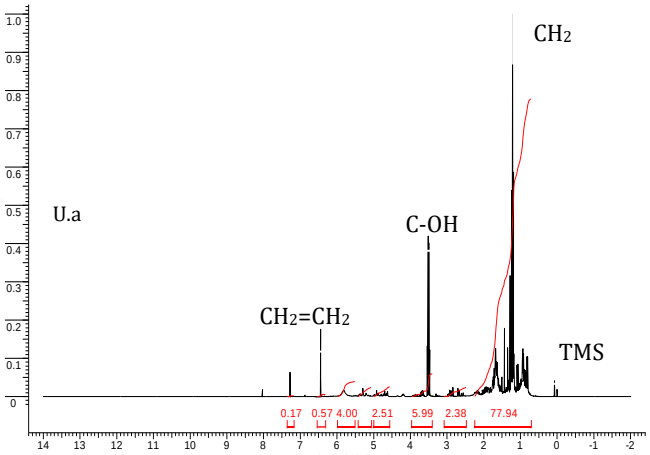


Figura 9. Espectro del polímero sintetizado usando $SbCl/SiO_2$.

La intensidad de las señales es aguda y ancha debido a que el crecimiento del polímero usando un catalizador soportado, en comparación con espectros obtenidos sintetizados con diferente catalizador más acido como lo es el $AgNO_3$.

Realizadas las síntesis se procedió a la caracterización en la técnica de resonancia magnética nuclear en donde se determinaron parámetros esenciales como son:

- La relación molar (alcohol/ácido) de los reactivos.
- El peso molecular del éster.

A continuación, se presenta la secuencia para el cálculo de los pesos moleculares de uno de los experimentos.

Cálculo de la integral por protón

$$I = \frac{0.57 + 4 + 2.51}{5} = \ 1.41$$

Cálculo de las unidades monoméricas repetidas.

$$n = \frac{(77.94 + 2.38 + 5.94) \ / \ 4}{1.41} = 15.23$$

Cálculo del peso molecular promedio

$$Mn = (118 + 98) + (15.23)(118) = 2013.14 \ Da$$

Debido a que los tiempos de reacción son bastante elevados por calentamiento convencional se decidió

hacer las síntesis con ayuda de una energía verde como lo es el uso del microondas como medio de calentamiento, lo que tiene como consecuencias dos puntos muy importantes en este estudio:

• La disminución del tiempo de reacción de forma muy considerable puesto que se optimiza hasta en un 90% el tiempo de reacción por este tipo de calentamiento con respecto al convencional.

• El aumento del peso molecular del éster.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos con base en las unidades monoméricas.

Tabla 3. Resultados obtenidos de las unidades monoméricas de cada experimiento.

Experimento	Unidades de monoméricas	Peso molecular (Da)
1	9.77	1368.86
2	15.23	2013.14
3	24.36	3090.48
4	30.07	3764.26
5	38.22	4725.96

En ambos casos, tanto para la síntesis de microondas como para la de calentamiento convencional se evaluaron los parámetros anteriormente descritos.

Conclusiones

Se logró las síntesis de un poliéster a partir de los monómeros de ácido octanoico y terbutanol en un medio libre de disolventes.

La reacción vía microondas favorece la polimerización debido a las interacciones moleculares producidas por las ondas de microondas en comparación con la reacción vía calentamiento convencional son mayores .

El peso molecular se ve favorecido con $SbCl/SiO_2$ como catalizador tanto por vía calentamiento convencional como por microondas.

Se determinó el Peso Molecular de los poliésteres sintetizados mediante el análisis de los grupos terminales, determinado por RMN de hidrógeno.

Referencias

Alfonso C., Crespo J. (2005). Separación Verde: Procesos Fundamentales y Aplicaciones. Wiley-CVH.

Cavani F., Centi G., Perathoner S., Trifiró F. (2009). Química Industrial Sustentable. Wiley-CVH.

Dharmarao., (2006). Oxidación con ácido peroximonofosforico: Cinética y mecanismo de oxidación de aldehídos alifáticos TetrahedronLetters, Vol. 27, No. 38, p. 4537- 4540.

Doble M., Kumar A., (2007). Química Verde e Ingeniería. Elservier.

Donald R. Larkin., (2009). El rol de la catálisis en la oxidación aerobia de aldehídos alifáticos, J. Vol. 5, No.55., Org. Chem., p. 1563–1568.

Ferrucio T., Fabrizio C. (2001). Oxidación selectiva por catálisis heterogénea. Academia de Kluwer, Nueva York.

Flor del Monte A. D., Elsa M. V. (2002). Química y propiedades de los polímeros. 5ta Ed., p.187-229

Francis A. C. (2006). Química orgánica. 6ta Ed., Mc Graw Hill., p. 712-764

Francis A. C., Richard J. S. (2007). Advanced Organic Chemistry, Part B. 5ta Ed., Mc Graw Hill.

Gallardo M. P. (2013). Las zeolitas y sus aplicaciones, facultad de ciencias químicas. Universidad de Madrid.

Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T. (2002). Rev. Mex. Ing. Quím., 1 p. 29.

House J. (2007). Principios de Cinética Química. 2ª Edición, Elservier.

James T. Richardson. (2005). Principios de desarrollo de catalizadores. Academia Kluwer. 1ª Ed., Nueva York, p.104-107.

Jan-Erling Backvall. (2010). Métodos modernos de oxidación. Alemania.

John McMurry. (2008). Química orgánica. 7a Ed., Chengage learning, p. 1206-1221

Koel M., Kaljurand M. (2010). Química Analítica Verde. RSC, Reino Unido.

Loupy A. (2009). Solventes modernos en química orgánica: Temas actuales en química. p. 206.

L. G. Wade, Jr. (2011). Química Orgánica, volumen 1. 7a Ed., Pearson, p. 510-561.

L. G. Wade, Jr. (2011). Química Orgánica, volumen 2. 7a Ed., Pearson, p. 937-1040.

Raymond C., Kenneth A. G. (2013). Química. 11a Ed., Mc Graw Hill, p. 1060-1085.

Richard H. B., Grant D. S. (2007). Polymer dynamics and relaxation. Cambridge.

Robert T. M., Robert N. B. (1987). Química Orgánica. 5ta Ed., Pearson, p. 564-567, 568-570.

Villaseca A. (2011). Síntesis verde y caracterización de un poliéster alifático. Tesis de Licenciatura, Escuela superior de ingeniería e industrias extractivas, IPN, México.

Villaseca A. (2015). Diseño de un procedimiento para la eliminación de contaminantes inorgánicos altamente riesgosos en procesos industriales. Tesis de Maestría, Escuela superior de ingeniería y arquitectura, IPN, México.

Fotosíntesis MAC en *Escontria chiotilla* (F.A.C. Weber ex k. Schum) Rose, de la localidad de Coxcatlan, Puebla

Mandujano Piña Manuel*, Trujillo Hernández Antonia, Arriaga Frías Alberto, Ortiz Montiel Juan Gerardo, De La Cruz Guzmán Gumercindo H.

[1]Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM, Av. De lo barrios No. 1 Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla Edo, de México, C.P. 54090

*Autor para correspondencia: manuelm@unam.mx

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
Jiotilla,
cambios diurnos,
planta endémica

Keywords:
Jiotilla,
diurnal changes,
endemic plant

RESUMEN

Escontria chiotilla es una planta endémica de nuestro país, que crece en agrupaciones llamadas Jiotillales en zonas áridas y semiáridas de los estados de Puebla, Oaxaca y Michoacán. Estos ambientes favorecen la vegetación con fotosíntesis tipo Metabolismo Acido de las Crasuláceas (MAC), el cual exhiben cambios en la concentración de ácidos orgánicos. El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad MAC en ramificaciones con orientación norte-sur y condición joven-madura de *Escontria chiotilla*, así como el patrón de crecimiento del fruto en Coxcatlán, Puebla. El diseño fue completamente al azar con las variables de acidez titulable, fenología y crecimiento del fruto, adicionalmente se registró la temperatura y precipitación. Coxcatlán resulto óptimo para la fisiología MAC, la orientación sur y la zona joven de la planta presentaron los valores de acidez más altos. El fruto presento un patrón de crecimiento doble sigmoide, así como asincronía reproductiva y un amarre del 8.2%.

ABSTRACT

Escontria chiotilla is an endemic plant of our country, which grows in forests called Jiotillales in arid and semi-arid zones of the state of Puebla. These environments favor the vegetation with photosynthesis type Metabolism Acid of the Crassulaceae (MAC), which exhibits changes in the concentration of organic acids. The objective of this work was to evaluate the activity of MAC in branches with north-south orientation and young-mature plant condition (Escontria chiotilla), as well as the growth pattern of its fruit in Coxcatlán, Puebla. The design was completely randomized with the variables of titratable acidity, phenology and fruit growth, in addition temperature and precipitation were recorded. Coxcatlán was optimal for the physiology of MAC, the southern orientation and the young area of the plant had the highest acid values. The fruit presented a double sigmoid growth pattern, reproductive asynchrony and the fruit setting was 8.2%.

Introducción

El entendimiento de las adaptaciones vegetales a su ambiente, no solo se deben a sus posibilidades fisiológicas, también interviene adaptaciones morfológicas para complementar el proceso, entre estas cualidades o aptitudes destaca la asimilación de carbono en forma de CO_2. Esta última es la expresión más pura del proceso fotosintético el cual tiene tres manifestaciones básicas conocidas como: Fotosíntesis C3, C4, y el proceso conocido como Fotosíntesis **MAC** (Metabolismo Ácido de las Crasuláceas), que se caracteriza por presentarse en plantas de zonas áridas y semiáridas principalmente, entre las que se encuentran las Cactáceas. La fijación nocturna de CO_2 es una de las características que tipifican el metabolismo MAC (Taiz y Zeiger, 2006; Salisbury y Ross, 1992; Osmond, 1978). Este mecanismo, fue descubierto en artículos de ***Platyopuntia*** durante el siglo pasado por Teodoro Nicolás de Saussure y también fue estudiado intensivamente por Benjamín Heyne en ***Kalanchoe pinnata*** (Nobel, 1998) y ***Bryophyllum calycinum*** (Cushman, 2001) suculentas de la familia Crassulaceae, por los trabajos realizados por Heyne, al proceso se le conoce como Metabolismo Ácido de las Crassulaceas (MAC), y es identificado, por intensas fluctuaciones diarias de la ácidez tisular (Cushman, 2001; Nobel, 1998; Osmond, 1978).

Este metabolismo, se presenta en 15,000 a 20,000 especies, perteneciente a 33 familias tanto de dicotiledóneas como de monocotiledóneas lo que representa un 7% de la vegetación. Siendo la familia con mayor número de especies la ***Orchidaceae*** seguida de la **Cac*taceae, Crasulaceae, Aizoaceae, Bromeliaceae, Asclepiadaceae y Euforbiaceae.*** (Salisbury y Ross, 1992; Winter et al., 1982; Barber y Baker, 1985; Cushman, 2001).

Algunos de Los criterios para determinar plantas MAC pueden ser de tipo morfológico, no obstante, se ha buscado la caracterización ecofisiológica de este metabolismo con los siguientes aspectos: 1) suculencia, pero no en el sentido horticultural: Parece ser un requerimiento de grandes células del clorénquima suculento con grandes vacuolas para el almacenamiento central, acompañadas por un reducido espacio aéreo intercelular. Las vacuolas y la suculencia están relacionadas con el almacenamiento de ácidos orgánicos y no necesariamente al almacenamiento de agua; 2) los estomas se abren en la noche y se cierran durante el día, y así la mayor absorción de CO_2 y pérdida de agua ocurren en la noche; 3) una masiva fluctuación diurna de acidez titulable la cual se atribuye al ácido málico, con una recíproca fluctuación de almidón y 4) una alta actividad de la enzima fosfoenolpiruvato carboxilasa y de las enzimas de descarboxilación como son la enzima málica y fosfoenolpiruvato carboxiquinasa (Ting, 1989; Andrade et al., 2007).

Para estudiar el ciclo de flujo de carbón durante el día y la noche es conveniente discutirlo en términos de las cuatro fases de intercambio de gas (Osmond,1978; Cushman y Bohnert, 1999): Fase I; período de oscuridad en el que la fijación nocturna de CO_2 se convierte en ácido málico, vía oxalacetato almacenándolo en la vacuola, la carboxilación inicial es catalizada por la PEP-C. Durante esta fase, la resistencia estomática alcanza sus valores más bajos. Fase II; comienzo del período de iluminación e inicio de un incremento en la conductancia estomática, durante este tiempo, tanto la PEP Carboxilasa y la RubisCO están activas para la carboxilación. El volumen de ácido málico concentrado en los tejidos permanece constante por un corto tiempo, resultando una combinación de la fijación de CO_2 incorporándose directamente a la vía fotosintética y al mismo tiempo experimentando una descarboxilación del ácido málico. Fase III: Período de baja conductancia estomática. El malato es descarboxilado en el citoplasma por una enzima málica o por la PEP carboxiquinasa, dependiendo de la planta en cuestión. Con los estomas cerrados las concentraciones de CO_2 pueden alcanzar valores sobre 4% (v/v) en los espacios intracelulares. La actividad carboxilante de la RubisCO es máxima y su actividad de oxigenasa (fotorrespiratoria) es suprimida. Fase IV; Bajo condiciones ambientales adecuadas, por ejemplo, un adecuado suministro de agua, intensidad luminosa suficiente, los estomas pueden abrirse nuevamente hacia el final del período de luz, cuando la descarboxilación del ácido málico continúa, la presión parcial interna de CO_2 declina y la conductancia estomática después puede incrementarse. El CO_2 puede ser tomado directamente del medio por la RubisCO, por lo que la transpiración se ve incrementada, generándose una carboxilación doble similar a lo que sucede en la fase II. La sensibilidad al O_2 testifica de una actividad fotorrespiratoria en ésta fase (Osmond, 1978). Sin embargo, PEP-C es también activa catalíticamente en esta fase, como indican datos de espectrometría de masas en patrones clasificados (Osmond, 1978; Cushman y Bohnert, 1999), aunque la acumulación vacuolar de malato no inicia hasta el período nocturno (Tobin, 1992). El flujo metabólico cambiante de carbono en estas cuatro fases de MAC está asociado con el complejo orden de controles cinéticos en la actividad enzimática. Esto se aplica tanto a las enzimas clave de las vías de carboxilación y descarboxilación, así como del transporte del metabolito mediador entre los compartimientos intracelulares. Bajo el entendimiento, aún incompleto de estos mecanismos de control, pero recientemente determinadas las características metabólicas de las plantas MAC que se distinguen de las

plantas convencionales C3, se han iniciado una serie de estudios a nivel molecular que buscan explicar la regulación genética de este mecanismo (Caushman y Bohnert, 1999). Un aspecto interesante de algunas plantas MAC es su habilidad de cambiar la forma de fijación de CO_2 dentro del mismo individuo, dependiendo de la disponibilidad de agua y la edad de los tejidos fotosintéticos. Diferentes formas de expresión de la fisiología MAC. La primera ha sido descrita como "MAC idling" en ***Opuntia basilaris*** (Szarek y Ting, 1975). Estas plantas durante la sequía cierran sus estomas completamente y detienen la fijación nocturna de CO_2, pero continúa presentando fluctuaciones en las concentraciones de ácido orgánico como un resultado de la reasimilación de CO_2 generado por la respiración. Otras plantas suculentas pueden presentar fluctuaciones en las concentraciones de ácidos orgánicos, aunque la fijación de CO_2 se lleve a cabo durante el día. El incremento nocturno de ácido aparece como resultado de la reasimilación del CO_2 producido por la respiración. Esta variante llamada "MAC cycling", la cual parece ser intermedia, en términos evolutivos, entre las plantas con metabolismo C3 estricto y las "MAC estrictas". (Ting y Rayder, 1982). El término MAC, facultativa puede ser usado de preferencia, para describir el potencial para poder alcanzar una expresión en su equipamiento bioquímico de MAC en respuesta a los cambios en el ambiente en un periodo corto, comparado con el ciclo de vida de los tejidos fotosintéticos (Barber y Baker, 1985). La mayoría de las especies MAC se encuentran en ambientes semidesérticos y epifitos. Ambos tipos de hábitats son caracterizados por una regular sucesión de períodos de sequía y períodos de lluvias intermitentes y otros factores, los cuales pueden limitar el crecimiento y productividad, entre los que se encuentran el contenido de agua en el suelo, temperatura y luz por lo que se mencionan a continuación (Barber y Baker, 1985; Nobel, 1998).

La conservación del agua es una de las ventajas ecológicas potenciales más importantes de los agaves y cactáceas. Los tallos almacenan típicamente grandes volúmenes de agua en relación con su superficie (Nobel, 1998) .La epidermis controla la pérdida de agua por los estomas, a través de los cuales el vapor de agua y el CO_2 se puede difundir con facilidad en las plantas con metabolismo MAC; La densidad estomática en estas plantas es menor si la comparamos con las C3 y las C4 donde se reportan de 10 a 200 estomas por milímetro cuadrado en dicotiledóneas, de 50 a 200 para monocotiledóneas y de 15 a 60 para cactáceas (Osmond y Holtum, 1981; Nobel, 1998), por lo que la economía de agua en este tipo de plantas se debe a la asimilación de CO_2 durante la noche, cuando la temperatura es baja y las diferencias de presión de agua sobre las hojas también son bajas (Osmond, 1978; Ting, 1985). Se ha demostrado que el agua juega un papel fundamental en el comportamiento del metabolismo MAC, como lo muestra Szarek y Ting (1975) sobre la respuesta fisiológica que se da en ***Opuntia basilaris*** después de un período de lluvias, ya que se presenta un marcado aumento de la acidez, así como un incremento en la eficacia sobre el uso del agua y la asimilación del CO_2, dando como resultado que las variaciones día-noche de acidez titulable, de hasta un 170%, por lo que se establece que las plantas MAC presentan una rápida respuesta a pequeñas cantidades de precipitación, no obstante los grandes períodos de sequía por los que pasan (Osmond, 1978). En plantas con metabolismo MAC la transpiración es prácticamente nula durante el día, con un incremento durante la noche a causa de la apertura estomática, la cual presenta una relación con la temperatura, ya que por la noche no debe ser tan alta como en el día (Gibson y Nobel, 1986).

El efecto de las temperaturas sobre el proceso de fijación del CO_2 en las plantas MAC, ha sido muy discutido. Sin embargo, en muchos estudios de regulación estomática se ha encontrado que la temperatura es uno de los factores más importantes, ya que al incrementarse ésta, promueve el cierre de los estomas y baja la eficiencia de asimilación de CO_2 (Nobel y Hartsock, 1978, 1979). En los tallos de cactáceas este factor depende de la morfología y de otras condiciones ambientales, entre las que se encuentra la radiación incidente, ya que el área expuesta al sol, puede presentar una temperatura más alta que el lado opuesto, otros elementos importantes son: la presencia de espinas y la pubescencia. Se ha observado en ausencia de éstas, durante un día caluroso, que en el ápice del tallo de ***Carnegia gigantea*** puede llegar hasta 50°C. No obstante, la presencia de espinas puede reducir la temperatura en 10°C, mientras que la pubescencia de unos 10 mm de espesor, reduce hasta 12°C la temperatura máxima durante el verano; para el caso de los ápices que presentan las dos estructuras (espinas y pubescencia), la reducción de la temperatura puede ser de 14°C. Un efecto similar puede ser observado en las temperaturas mínimas, por lo que estas plantas pueden evitar el congelamiento a temperaturas de -10°C. (Gibson y Nobel, 1986; Nobel, 1998), se ha encontrado que la temperatura óptima para la captación de CO_2 en las cactáceas es cerca de los 10 °C durante la noche; las temperaturas internas de la planta durante el día no parecen tener mucha influencia en el intercambio de CO_2 como las temperaturas durante la noche. El calentamiento excesivo del tallo de las cactáceas, causa una gran liberación de CO_2, pero en condiciones normales la liberación del CO_2 durante el día puede ser compensada por la captación de este gas durante la noche, siempre y cuando la temperatura interna de la planta sea baja durante la noche, éste último factor

probablemente es el de mayor importancia para el control de la captación de CO_2, así como para la distribución de las especies de las cactáceas (Nobel y Hartsock, 1979).

Muchos caracteres morfológicos de las cactáceas pueden influir en la luz que incide sobre la superficie de los tallos. Las espinas sombrean el tallo, lo que disminuye la luz disponible para la fotosíntesis. Se ha observado que las espinas en ***Opuntia bigelovii*** reducen del 30% al 40% la DFF incidente sobre el tallo, las costillas y otras características tridimensionales de la superficie del tallo aumentan el área de esta e influyen en la difusión de la luz. Rodríguez (1998) encontró que la cubierta de espinas de ***Mammillaria pectinifera*** y ***M. carnea*** pueden influir en la ocupación del hábitat, aunque su efecto en las temperaturas superficiales de la planta no fue considerable, sí se observó un efecto sobre el potencial hídrico. Es conocido, que las plantas MAC, se ven estimuladas en la producción de ácido málico durante la oscuridad como resultado de la cantidad de radiación recibida durante el período de luz (Nobel y Hartsock, 1978; Barrow y Cockbum, 1982).

La familia Cactaceae es originaria del continente americano y se encuentra preferentemente en las zonas áridas y semiáridas. En México, estas plantas están ampliamente representadas, por lo que nuestro país es un centro muy importante de diversificación, estimándose que se concentran más del 50% del total de las especies conocidas (Bravo, 1978; Bravo y Sánchez, 1991).

Escontria chiotila es una planta endémica de nuestro país, que se puede observar en agrupaciones llamadas Jiotillales o quiotillales en las zonas áridas y semiáridas de los estados de Puebla, Oaxaca y Michoacán, representando una alternativa de manejo en las localidades donde crecen de manera silvestre, sus frutos pueden constituir una fuente adicional de ingresos para los habitantes de estas comunidades, por lo que es muy importante el conocimiento de este recurso, estableciéndose en el presente trabajo el objetivo de evaluar la actividad del Metabolismo Ácido de las Crasuláceas (MAC) en ramificaciones con orientación norte-sur y condición joven y madura de ***Escontria chiotilla*** (F.A.C. Weber ex k. Schum) Rose, así como el patrón de crecimiento del fruto en organismos silvestres, de la localidad de Venta Salada, municipio de Coxcatlán, Puebla, durante un ciclo de producción.

Metodología

La presente investigación se realizó en la localidad de Venta Salada, municipio de Coxcatlán, Edo. de Puebla (97º11'48'' y 97º12'13'' longitud oeste 18º16'45'' y 18º17'9'' latitud norte), el cual forma parte del Valle de Tehuacán, este último está situado en la porción sureste del estado de Puebla y se extiende en la parte norte del estado de Oaxaca hasta Cuicatlán. En general el terreno corresponde al Terciario Inferior, durante el cual se desarrolló un ciclo de sedimentación pluvio-lacustre, interrumpido por la actividad volcánica del Pleistoceno y del Plioceno. Las rocas sedimentarías corresponden a calizas y evaporitas del Cretácico Inferior y Medio (Meyrán, 1980).

Se aplicó un diseño factorial completamente al azar, donde se tomaron como factores la orientación y la zona de la planta, estableciéndose dos niveles para cada uno, Norte y Sur para la orientación, Joven (zona terminal de la rama donde se desarrollan estructuras florales de organismos adultos) y Madura (zona más vieja sin estructuras florales), para la zona de la planta. Se tomaron como variables de respuesta la acidez titulable mediante la técnica de Mathur (1978) modificada. En la cual se tomó un gramo de tejido fresco de la planta con un horadador, esta cantidad de tejido se maceró con agua destilada previamente hervida y posteriormente se filtró en cuatro capas de gasa; el filtrado se afora a 25 ml con agua destilada, y se tituló con una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.004 N hasta un pH de 8.3 con un potenciómetro, para facilitar la lectura y de esta manera cada mililitro de Hidróxido de Sodio es correspondiente a 1 miliequivalente (meq) de ácidos orgánicos por cada 100 gramos de peso fresco de la planta. Temperatura de la planta y ambiental con un termómetro de columna de mercurio Taylor. Humedad Relativa, con un higrómetro marca cole palmer.

La intensidad lumínica se registró con un medidor de luz Lutròn LX-103 en unidades lux posteriormente se transformaron a PPFD ($\mu mol\ m^{-2}\ s^{-1}$) por un factor de conversión (fc=54). Estas mediciones se realizaron a las 07:00, 10:00, 13:00, 16:00 y 19:00 horas, con una periodicidad mensual durante un ciclo de producción en el año de 1995, excepto en los meses de junio, agosto y adicionalmente en el mes de enero no se registró la luz, los datos ambientales fueron actualizados al 2018. Se realizó el conteo de estructuras reproductivas. en ramificaciones de la planta designada al azar con orientación Norte, Sur, Este y Oeste, se dio un seguimiento a la presencia de yemas, brotes florales, flores abiertas y frutos, de febrero a junio para cubrir un ciclo de producción. Para los frutos se registró su diámetro ecuatorial y polar, con estas mediciones se obtuvo el Volumen del fruto aplicando la siguiente formula; $A= 0.5236\ d^3$, donde; A= Volumen en cm^3, 0.5236 = constante y d = diámetro del fruto en cm (Westwood, 1982)

Resultados y discusión

E En este trabajo se encontró que la localidad de Coxcatlán, Puebla presentó una precipitación pluvial que oscila entre 223 y 572 milímetros de precipitación anuales, por lo que puede ser caracterizada como una región semiárida propia para vegetación Xerofítica (Figura 1). Adicionalmente se tomaron los valores de precipitación mensual de 1980 al 2018 donde se identificó claramente un periodo de sequía y uno de lluvias, que inicia en mayo para finalizar en septiembre (Figura 2), comportamiento

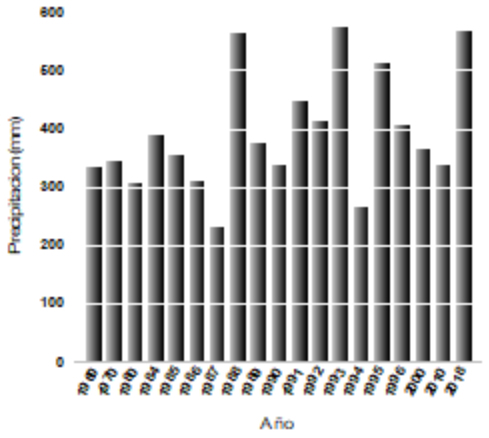


Figura 1. Precipitación pluvial de la zona de estudio (datos tomados de la bitácora del Ingenio de Calipan) de 1984 a 2018.

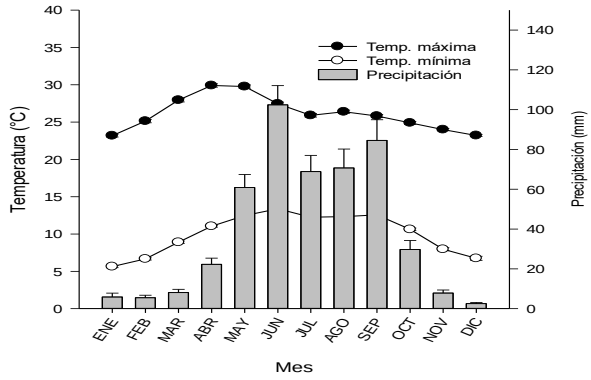


Figura 2. Precipitación y temperatura máxima y mínima en Coxcatlán, Puebla

estacional, propio de ambientes áridos, y semiáridos, presentes en una zona importante del país, el cual Cushman (2001) reporta como un hábitat propio de estas plantas. Por otra parte, Nobel (1998) considera a estas condiciones ambientales como las óptimas en su Índice de Productividad Ambiental, por lo que esta zona se puede considerar como propicia para la vegetación con esta estrategia fotosintética. Otra variable registrada en este trabajo fue la humedad relativa (Figura 3), con valores en la época de lluvias de 90 y 30 % HR al inicio y final del día respectivamente, mientras que durante los meses de sequía el valor más alto fue del 70% HR, y el más bajo 9 % HR. Un comportamiento similar puede observarse en la temperatura ambiental (Figura 3) con valores que van de 10 °C a las 07:00 horas y 40°C o más a las 16:00 horas en el mes de abril (Sequía). Los valores de estos parámetros ambientales son determinantes de acuerdo a los criterios ecofisiológicos para tipificar la localidad de Coxcatlán, Puebla como óptima para plantas que presenten el Metabolismo Ácido de las Crasuláceas.

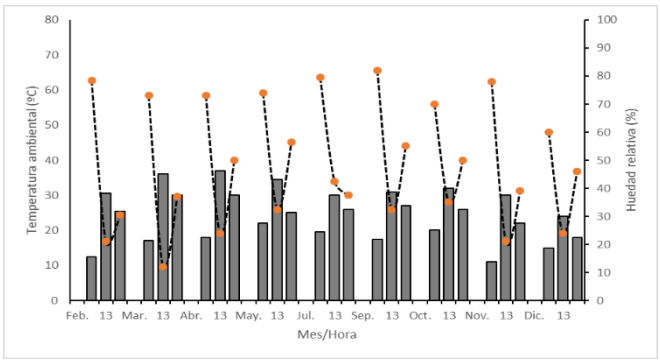


Figura 3. Humedad relativa y temperatura ambiental registradas en la localidad de Coxcatlán, Puebla durante este trabajo

Si consideramos las características bioquímicas del metabolismo MAC y describimos de manera breve las cuatro fases tipificadas por Osmond (1978). La primera, como la fijación nocturna de CO_2 y su acumulación en forma de ácido málico en la vacuola, con los estomas abiertos. La segunda que inicia al amanecer con el periodo de iluminación y la fijación de CO_2 por la vía C_3 y MAC con una descarboxilación, así como, los estomas en proceso de cierre. La tercera fase se caracteriza por el cierre de los estomas y la salida del ácido málico de la vacuola y su descarboxilación, lo que provoca una fluctuación en la acidez titulable, y cambios en el pH durante el ciclo. Finalmente, la cuarta fase se da cuando al atardecer se repite el esquema del amanecer (fase dos), los estomas se abren y la incorporación de CO_2 se da por la vía C3 y MAC dominando la C3, antes del periodo de oscuridad. Esta descripción permite puntualizar la acidez titulable como una de las variables de respuesta de apalancamiento del presente trabajo, ya que la fluctuación diurna de ácidos orgánicos se utiliza como un indicador en trabajos ecofisiológicos sobre esta vía fotosintética, (Altesor, 1992; Martín y Wallace 2000). Los valores registrados (figura 4) al amanecer (fase II o III) y al atardecer (fase III ó IV), permitieron establecer que ***E. chiotilla*** presenta la fisiología MAC, considerando los criterios señalados por Osmond, (1978). En consecuencia, los tejidos con este tipo de metabolismo exhiben cambios drásticos en la concentración de ácidos

registrados como acidez titulable, el cual buscó responder si la orientación Norte o Sur o bien si la ubicación del tejido fotosintético, en las zonas joven o madura es determinante para la inducción o adopción de esta vía fotosintética, al tiempo de pasar por las etapas fenológicas de un ciclo reproductivo. Los resultados del ciclo anual evaluado, que van de enero a diciembre de 1994 y posteriormente complementados durante el año 2012, encontrando las fluctuaciones típicas de la fase III de Osmond (1978) (Figura 4). Adicionalmente se registró la temperatura interna de la planta, debido a las consideraciones sobre la temperatura alta como una señal ambiental moduladora de este metabolismo (Osmond, 1978; Nobel 1998). Una vez identificadas las fluctuaciones que validan este metabolismo en ***E. chiotilla***, se confirmó mediante el análisis estadístico las diferencias entre la acidez matutina y vespertina con un valor de 8.34 y 5.85 meq de ácidos orgánicos respectivamente con difenecias significativas (P=0.05). las cuales pueden ser el reflejo de las condiciones ambientales que gobiernan la fisiología MAC (Nobel, 1998; Ting, 1985; Cushman, 2001). Para discriminar cual es la condición más favorable y establecer el peso relativo de los factores ambientales que influyen en este metabolismo se encontró que, la parte norte y sur de la planta no reporta diferencias significativas en la acidez, a pesar de sí encontrar diferencias en la cantidad de luz incidente esto parece contrario a lo reportado por Nobel (1998) y Pimienta-Barrios et al., (2000). Sin embargo, el análisis estadístico mezcla indistintamente los datos obtenidos durante todo un ciclo anual y al hacer un desglose por estación del año como lo hace Nobel, (1988) y Pimienta-Barrios et al., (2000), quienes reportan que la incorporación de CO_2 disminuye durante el verano lo cual se refleja en la acidez, esto por las condiciones de agobio hídrico presentes en esta época y se incrementan durante el invierno, reflejándose en diferencias temporales. Para Jiotilla la orientación sur de la planta presentó los valores más altos en la actividad fotosintética, lo que puede estar reflejando un efecto de la cantidad de luz incidente (Figura 5).

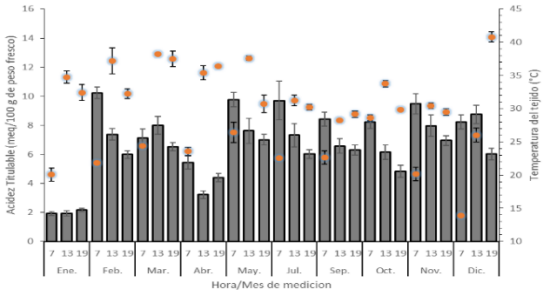


Figura 4. Acidez titulable y temperatura del tejido de ***E. chiotilla***

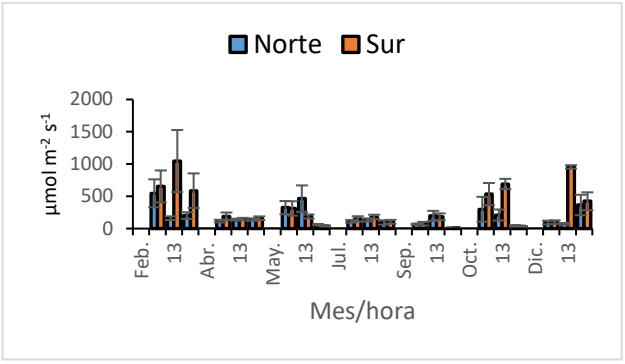


Figura 5. Densidad de flujo fotosintético registrado en la superficie de ***E. chiotilla*** con la orientación norte y sur durante los muestreos.

La condición de tejido Joven, el cual presentó un valor de 8.38 meq de acidez mientras que el tejido maduro alcanzó un valor promedio de 5.64 meq de acidez, lo cual se puede apreciar en la figura 6. Los valores más altos de esta variable, se registraron en la zona joven, donde incide la mayor cantidad de luz, además también son las zonas productivas de la planta, estos datos sugieren algunos de los elementos fisiológicos para crear la necesidad de una mayor actividad fotosintética, ya que es la zona de demanda definida que será la responsable de la floración y del crecimiento y desarrollo del fruto en el momento decisivo de la producción. Así, se encontró en esta planta, que una condición óptima para la fisiología MAC es la orientación sur y zona joven, como la más eficiente para mostrar las fluctuaciones con valores extremos a las 07:00 y 19:00 horas.

Al comparar los datos, mediante el estadístico para la condición lluvia (mayo, julio y septiembre) y sequía se encontraron diferencias significativas en la época de lluvias.

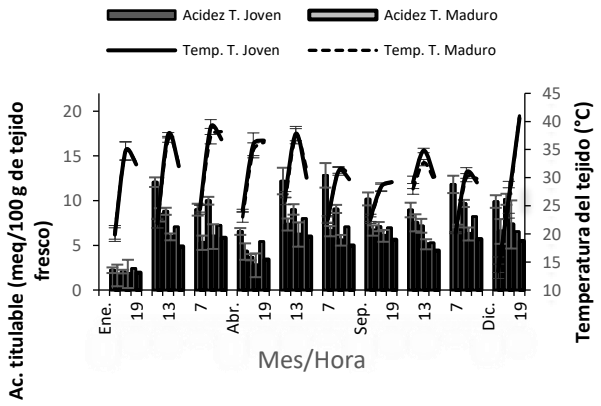


Figura 6 Acidez titulable y temperatura del tejido en la zona madura (vieja) y joven (meristematica) de ***E. chiotilla***

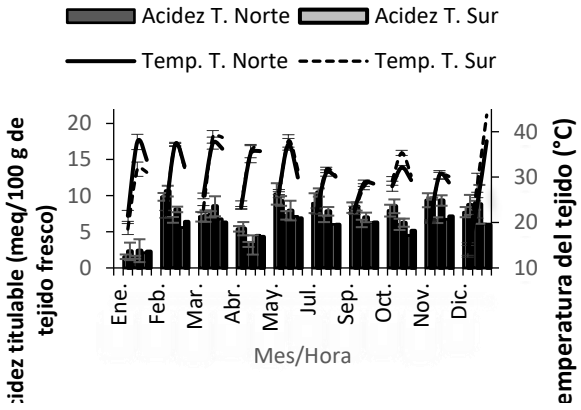


Figura 7 Acidez titulable y temperatura del tejido en la zona norte y surde ***E. chiotilla***

La temperatura ambiental es más baja con relación a la temperatura del tejido (Figura 3, 6 y 7). No obstante, se encontró que la condición joven aunada a la orientación sur, mostraron los valores más altos en los registros de la temperatura interna, aunque sin diferencias significativas. Pero es importante destacar que la temperatura tiene un efecto sobre los estomas como apuntan Nobel, (1983); Nobel y Hartsock. (1983) que definen a este como uno de los factores más importantes, ya que al incrementarse ésta, promueve el cierre de los estomas y como consecuencia la baja eficiencia de asimilación de CO_2, sobre todo si consideramos el final de la fase II, fase III y algunas veces el inicio de la fase IV.

La luz fue otra variable del ambiente que es determinante para la fisiología fotosintética de las plantas que habitan las zonas áridas. Nobel (1982) ha realizado algunos estudios identificando la importancia que tiene la radiación sobre la acumulación de ácido málico, estableciéndose una relación directa entre la cantidad de luz recibida y la acumulación de ácido málico. Para esta variable se observó que febrero es el único mes que presentó diferencias con todos los meses de muestreo (octubre, diciembre, abril, mayo, julio, septiembre) como el mes de mayor incidencia de luz sobre la planta en estudio y nuevamente la orientación sur y la zona joven como las áreas más expuestas a la luz solar (Figura 5). También se destaca el mes de febrero, el cual coincide con la época donde se observaron yemas, brotes y flores, (Cuadro 1).

Se ha definido una relación entre luz y acidez Nobel, (1998); Woodhouse, (1980) establece que la geometría del tallo y la orientación en ciertas cactáceas pueden ser respuestas adaptativas a la luz, pues para el caso de ***E. chiotilla*** las ramas presentaron un patrón dicotómico.

El conocimiento del desarrollo de las estructuras reproductivas de ***Escontria chiotilla*** es de vital importancia para su manejo y planeación, ya que éste permite establecer los tiempos de cosecha y producción, encontrando que, durante los meses de septiembre, octubre y noviembre, no se aprecian estructuras en las ramas productivas como; yemas de floración, brotes, flores y frutos (Cuadro1).

Tabla 1. Presencia y ausencia de estructuras reproductivas durante un ciclo anual enero-Diciembre de ***Escontria chiotilla*** en la localidad de Coxcatlan, Puebla.

Estructuras	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
Sin Estructuras (SE)									SE	SE	SE	
Yemas (Y)	Y	Y										Y
Brotes floral (B)	B	B	B	B	B							
Flores (F)	F	F	F	F	F	F						
Frutos Inmaduros (FI)				FI								
Frutos Maduros (FM)				FM	FM	FM	FM					
Flores tardías (Ft)							Ft					
Frutos Tardíos(FT)							FT	FT				

Otro aspecto interesante de los frutos de esta planta es el conocimiento de las etapas de crecimiento con las cuales se describe el modelo o patrón de crecimiento (Figura 8), donde se aprecian dos períodos de crecimiento rápido y uno lento. El primer incremento de volumen se registra antes del 11 y hasta el 18 de marzo (8 días) y posteriormente una etapa de lento crecimiento hasta el 15 de abril (28 días) y al final un segundo periodo de crecimiento con un incremento significativo hasta el 6 de mayo (19 días), lo que sugiere un patrón de crecimiento doble sigmoidal, comportamiento encontrado también por Huerta, (1998). Para el fruto de ***E. chiotilla*** se asoció, por el incremento de volumen, el primer periodo con una división celular activa. Una vez que esta condición se alcanza, se inicia la lignificación de la semilla, por lo que el crecimiento del fruto es más lento y finalmente el segundo período de crecimiento rápido, se da por la elongación de las células del mesocarpo, espacios intercelulares y la acumulación de agua y fotoasimilados; en esta última etapa se lleva a cabo la maduración del fruto.

Considerando las dos etapas de crecimiento rápido y una lenta en ***E. chiotilla*** se obtiene un tiempo de 88 a 95 días (Huerta, 1998), el cual es un tiempo relativamente corto si lo comparamos con otros frutales como la tuna que oscila entre 120 y 180 días (Pimienta 1990).

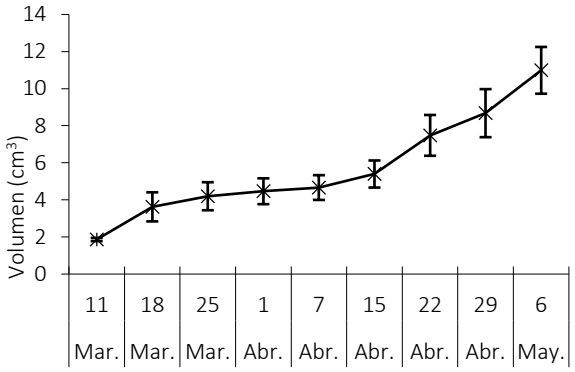


Figura 8. Patrón de crecimiento del fruto de ***E. chiotilla***

Esta especie presenta una floración asincrónica, esto es, que se puede encontrar diferentes estadios del desarrollo en la misma fecha (Cuadro 1). Este comportamiento aunado a un tamaño pequeño de las semillas, se identifica como una estrategia ecológica ventajosa y frecuente en especies silvestres de las zonas áridas y semiáridas (Nobel y Pimienta, 1995). La asincronía reproductiva se debe en gran parte a que el periodo de iniciación floral se extiende lo cual, a su vez, alarga la ocurrencia en tiempo de los subsecuentes estadios y explica la presencia de frutos maduros en la planta por periodos largos (Pimienta y Nobel 1994). Pimienta et al., (1995) sugiere la conveniencia de aplicar periodos de sequía prolongados durante el desarrollo floral para obtener una mayor eficiencia en la producción de frutos, esto último se puede apreciar en ***E. chiotilla*** ya que el desarrollo floral se da durante los meses de sequía (enero - abril) (Cuadro 1).

Cuando se habla de eficiencia y producción de frutos, o bien el amarre de fruto, se deben considerar una serie de factores internos (fisiológicos) y externos (plagas, factores ambientales) que pueden modificar esta condición, por lo que en ***E. chiotilla*** se establece una eficiencia del 8.25% resultado obtenido también por Huerta (1998) en un trabajo sobre la misma especie.

El potencial reproductivo o el número de frutos que pueden ser producidos por un organismo, depende de la cantidad de flores polinizadas, óvulos fecundados, depredación de frutos, condiciones climáticas y la habilidad del progenitor femenino para proporcionar los recursos necesarios para el desarrollo de frutos. La caída de flores y frutos ocurre en diferentes estadios del crecimiento reproductivo, registrándose hasta un 60% de abscisión durante la diferenciación de la flor. No obstante, para ser una planta silvestre sin prácticas culturales puede representar una eficiencia muy alta con un gran potencial para su manejo.

La producción mayor de frutos se da durante la época de sequía, registrándose la producción más alta en el mes de mayo (inicio de lluvias) cuando la planta no tiene la necesidad de desarrollar un aparato radicular importante para la toma de agua, por lo que la fisiología MAC representa una estrategia fotosintética óptima en estas condiciones ya que evita la perdida de agua y favorece la ganancia del CO_2, que se canaliza hacia el crecimiento y desarrollo del fruto.

Al buscar una relación entre la actividad fotosintética y la floración de la planta se observó que sólo durante tres meses (septiembre, octubre y noviembre) la planta experimenta ausencia de estructuras florales, siendo la etapa que precede a la época de lluvias y el tiempo restante lo utiliza para la generación de estructuras reproductoras lo cual puede sugerir una especie con potencial frutícola por desarrollar.

Conclusiones

En base a los valores de precipitación y temperatura se estableció que, la localidad de Coxcatlán, Puebla, es una zona con las condiciones óptimas para el Metabolismo Ácido de las Crasuláceas en ***Escontria chiotilla.***

La evaluación de la acidez titulable en ***Escontria chiotilla*** mostró que la orientación sur y la zona joven presentaron las fluctuaciones de acidez más pronunciados, fase III del metabolismo MAC.

La orientación sur y la zona joven de ***Escontria chiotilla*** mostró valores de incidencia de luz más altos.

Se identificó en el fruto de ***Escontria chiotilla,*** un patrón de crecimiento doble sigmoide, estableciéndose dos etapas de crecimiento rápido y una lenta.

Se estableció un comportamiento asincrónico durante los meses de diciembre hasta agosto de las estructuras reproductoras de ***Escontria chiotilla*** para la localidad de Coxcatlán, Puebla.

Se encontró una eficiencia de Amarre de fruto de 8.2% para ***Escontria chiotilla,*** en la Localidad de Coxcatlán, Puebla.

Agradecimientos

Se agradece al M. en C. Alejandro Cruz Monsalvo Reyes su apoyo en el procesamiento de muestras, así como a la FES Iztacala, por el apoyo con transporte para los muestreos.

Referencias

Altesor A., Ezcurra E., Silva C. (1992). Changes in the photoyntetic metabolism during the early ontogeny of four cactus species. Acta Ecológica., 13(6): 777-785.

Andrade J. L., Barrera E., Reyes-García C., Ricalde M. F., Vargas-Soto G., Cervera J. C. (2007). El metabolismo ácido de las crasuláceas: diversidad, fisiología ambiental y productividad. Bol. Soc. Bot. Mex., 81:37-50.

Barber J., Baker N.R. (1985). Topics in Photosyntesis Vol. 6 "Photosyntetic Mecanisms and the Enviroment". Ed. Elsevier. USA, p. 327-384, 501-534.

Barrow R. S., Cockburn W. (1982). Effects of light quantity and quality on the decarboxylation of malic acid in crasulacean acid metabolism photosyntesis. Plant Physiol., 69: 568-571.

Bermejo G. S. (1993). Ecofisiologia de plantulas de *Epiphyllum phyllanthus* en la Isla de Barro Colorado, República de Panamá. Tesis de Licenciatura UNAM Iztacala. México.

Bravo H. H. (1978). Las Cactáceas de México. Vol. I 2a. Ed. UNAM. México.p. 743.

Cushman J. C. (2001). Crassulacean Acid Metabolism. A plastic photosynthetic. Adaptation to arid enviroments. Plant Physiol., 127: 1439-1449.

Cushman J. C., Bohnert H.J. (19999. Crassulacean acid metabolism: molecular genetics. Annu. Rev. Plant Physiol. Plant. Mol. Biol., 50: 305-332.

Gibson A.C., Nobel P.S. (1986). The cactos primer. Harvard University Press. U.S.A. p 286.

Huerta P. C. (1998). Crecimiento y análisis químico del fruto de *Escontria chiotilla* (Weber) Rose y *Stenocereus pruinosus* (Otto) Buxbaum; en Venta Salada, Puebla. Tesis (Biólogo). E.N.E.P.I. U.N.A.M. México.

Meyran G. J. (1980). Guia Botánica de cactáceas y otras suculentas del valle de Tehuacán. Segunda edición. ED. Sociedad Mexicana de Cactología A.C. México. p. 50

Nobel P.S., Hartsock L. (1979). Enviromental influences on Open Stomates of a Crassulacean Acid Metabolism, *Agave deserti*. Plant Physiol., 63: 63-66.

Nobel P. S., Hartsock L. T. (1978). Resistance analysis of nocturnal carbon dioxide uptake by a Crassulacean acid metabolism succulent, *Agave deserti*. Plant Physiol., 61: 510-514.

Nobel P. S., Hartsock L. T. (1979). Shifts in the optimal temperature for nocturnal CO_2 uptake caused by changes in growth temperature for cacti and agave. Plant Physiol., 53: 523-527.

Nobel P. S. (1982). Interaction between morphology, PAR interception, and nocturnal acid acumulation in cacti. "Proceedings of the Fifth Annual Symposium of Botany". University of California, Riverside. USA. P. 260-277.

Nobel P. S., Hartsock L. T. (1983). Relationships between photosynthetically active radiation, nocturnal acid accumulation, and CO_2 uptake for crassulacean acid metabolism plant, *Opuntia ficus-indica*. Plant Physiol., 71: 71-75.

Nobel P. S. (1983). Nutrient lebels in cacti-relation to nocturnal acid acumulation and growth. Amer.J. Bot., 70(8): 1244-1253.

Nobel S. P. (1998). Los Incomparables Agaves y Cactos. Ed. Trillas. México. p 60-211

Nobel P. S., Pimienta E. (1995). Montly stem elongation for *Stenocereus queretaroensis*: relationships to environtal conditions, net CO_2 uptake and seasonal variations in sugar content. Enviromental and experimental Botany, 35 (1):17-24

Osmond C.B. (1978). Crassulacean acid metabolism: a curiosity in context. Annu. Rev. Plant Physiol., 29: 379-414.

Osmond C.D., Holtum J.A.M. (1981). Crassulacean acid metabolism. In the Biochemistry of plant: A Comprensive.Treactise, ed: M.D. Hatch, N.K. Boardmand London/New York: Academic. p :283-328

Pimienta-Barrios E. (1990). El nopal tunero. Universidad de Guadalajara. Tiempos de ciencia., 55-111.

Pimienta-Barrios E., Nobel P. S. (1994). Pitaya (*Stenocereus spp*; Cactaceae): an ancient and moderm fruti crop of México. Economic Botany., 48(1):76-83

Pimienta B. E., Robles M. C., Domínguez T.A. (1995). Estrategias Fisiològicas y reproductivas de Adaptación del Pitayo a la Aridez.Ciencia., 46, 339-349.

Pimienta-Barrios E., Zanudo J., Yépez E., Nobel P. (2000). Seasonal variation of net CO_2 uptake for cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) and pitayo (*Stenocereus queretaroensis*) in semi-arid enviroment. J. Arid Environment., 44: 73-83.

Rodríguez O, C. (1998). ¿Explica la morfología de la cubierta de espinas la distribución espacial en el hábitat de algunas especies de cactáceas?: Los casos de *Mammillaria pectinifera* y *M. Carnea* en el valle de Zapotitlan Salinas. Puebla. Tesis de licenciatura. UNAM-Iztacala. México.

Salisbury B. F., Roos W. C. (1992). Fisiología Vegetal. Grupo Editorial Iberoamericano S.A. de C. V. México. 759 pp

Szarek S.R., Ting I.P. (1975). Physiological. response to Rainfall in *Opuntia basilaris* (Cactaceae). Amer. J. Bot., 62 (6): 602-609.

Taiz L. and Zeiger E. 1991. Plant Phyiology. The Benjamin/ Cummings, Publishins Co. Inc., USA. p. 179-264.

Taiz L., Zeiger E. (2006). Plant Phyiology. 4nd Ed. Sinauer Associates, Inc., Publishers, USA. p. 179-264.

Ting P. I. (1989). Photosyntesis of arid and subtropical succulent plants. Aliso 12(2): 387-406.

Ting I. P. (1985). Crasulacean Acid Metabolism. Ann. Rev. Plant Physiol., 86:595-622.

Ting I.P., Rayder L. (1982). Regulation of C3 to CAM shifts: in Crasulacean Acid Metabolism, Ed. I. P. Ting, M. GIBBS. p 193-207.

Tobin A.K. (1992). Plant organelles. Society for experimental Biology. Seminar Series 50. Cambridge University Press.USA. p140-167.

Westwood M. N. (1982). Fruticultura de zonas templadas. Ed. Mundi-Prensa. Madrid. p. 461.

Winter K., Joyce G. F., Gerald E. E., Holtum A. M. (1982). Intracellular localization enzimes of carbon metabolism in *Mesembryanthemum crystallinum* exhibiting C3 photosyntetic characteristics or performing crassulacean acid metbolism. Plant Physiol., 69: 300-307.

Woodhouse R.M., Williams J.G., Nobel P.S. (1980). Leaf orientation, radiation interception, and nocturnal acidity increases by the CAM plant *Agave deserti* (Agavaceae). Amer. J. Bot., 67(8): 1179-1185.

Toxicología Química

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Aplicación del método HAZOP para análisis de riesgos y simulación de una fuga de gas en el tanque de amoniaco del laboratorio de operaciones unitarias ESIQIE IPN

Romo Toledano Jesús Humberto*, Chilpa Navarrete Arturo, Honorato Cervantes Hever

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Edif. Z-6 Segundo Piso, Departamento de Ingeniería Ambiental. Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

* Autor para correspondencia: jromo@ipn.mx

Recibido:
16/julio/2019

Aceptado:
20/octubre/2019

Palabras clave:
HAZOP, riesgo, fuga

Keywords:
HAZOP, risk, leakage

RESUMEN

El análisis de riesgo ambiental es un procedimiento que se puede realizar a través de diferentes técnicas, una de ellas es el estudio HAZOP, que es una técnica de riesgo cualitativa y cuantitativa. En este estudio, utilizaremos la técnica HAZOP además de una simulación matemática con el programa de modelos ASCRI para determinar las consecuencias que podrían producirse si hubiera una fuga de gas amoniaco con dos velocidades diferentes; 50 g/s y 150 g/s, utilizando como referencia las concentraciones ubicadas en la sección de toxicidad en la hoja de datos de seguridad de amoníaco.

ABSTRACT

The environmental risk analysis is a procedure that can be performed through different techniques, one of them is the HAZOP study, which is a qualitative and quantitative risk technique. In this study we will use the HAZOP technique in addition to a mathematical simulation with the ASCRI models program to determine the consequences that could be caused if there was a leak of ammonia gas with two different rates; 50 g/s and 150 g/s, using as reference the concentrations located in the toxicity section in the safety data sheet of ammonia.

Introducción

Los métodos de análisis de riesgo, son técnicas que se emplean para evaluar los riesgos de un proyecto o un proceso. Estos métodos ayudan a tomar decisiones que permiten implementar medidas de prevención contra peligros potenciales o reducir su impacto.

La forma ideal de realizar la gestión es seleccionar y combinar las mejores técnicas según el tipo de proceso o proyecto, por lo que ciertas herramientas son más idóneas para evaluar las causas de un problema, mientras que otras son más adecuadas para valorar las consecuencias. (Dirección general de relaciones laborales, 2016).

Existen diferentes métodos de análisis de riesgo de proceso, entre los cuales se encuentran:

¿Qué Pasa Sí? (¿WHAT IF?): Esta técnica se basa en una tormenta de ideas que un grupo familiarizado con el proceso pueda responder a preguntas concernientes a posibles eventos no deseados.

Lista de Verificación (CHECKLIST): Utiliza una lista de términos o de pasos de procedimiento para verificar el estatus de un sistema.

Estudio de Riesgo y Operatividad (Hazard And Operability) HAZOP: Cuestiona de manera sistemática cada desviación de un proceso y determina si las consecuencias de tales desviaciones son riesgosas.

Análisis del Árbol de Falla (Fault Tree Analysis) FTA:

Es un diagrama lógico (árbol de fallas) que se emplea para determinar las causas posibles de un evento indeseable preseleccionado. (Dirección general de relaciones laborales, 2016).

Análisis funcional de operatividad (AFO) y hazard and operability (HAZOP)

Es una técnica de identificación de riesgos cuya característica principal es que se realiza por un equipo pluridisciplinario de trabajo. La técnica consiste en analizar sistemáticamente las causas y consecuencias de las desviaciones de las variables de proceso, planteadas a través de unas "palabras guías" (Gonzales & Inche, 2014).

Este estudio está constituido por los siguientes puntos:

i. Definición del área de estudio: Delimita las áreas a las cuales se aplica la técnica en una instalación de proceso.

ii. Definición de los nodos: Se trata de la identificación de puntos claramente localizados en el proceso: tubería de alimentación de una materia prima, impulsión de una bomba, etc.

iii. Definición de las desviaciones a estudiar: Es la forma sistemática de las variables de proceso aplicando a cada variable una palabra guía: no, Inverso, más, menos, etc.

iv. Sesiones HAZOP: Analizan las desviaciones planteadas de forma ordenada.

v. Informe final

Esta técnica, está basada en la premisa de que los riesgos, los accidentes o los problemas de operatividad, se producen como consecuencia de una desviación de las variables de proceso con respecto a los parámetros normales de operación (Dirección General de Relaciones Laborales, 2016).

Tabla 1. Selección del método para identificación de peligros según su aplicación (Dirección general de relaciones laborales, 2016).

Etapa de desarrollo del proceso	¿Qué pasa sí? (What if?)	Lista de verificación (Check list)	¿Qué pasa sí? /Lista de verificación	HAZOP	FMEA	Árbol de fallas (FTA)
Investigación y desarrollo	X					
Diseño Conceptual	X	X	X			
Operación de la unidad piloto	X	X	X	X	X	X
Ingeniería de detalle	X	X	X	X	X	X
Construcción y arranque	X	X	X			
Operación rutinaria	X	X	X	X	X	X
Expansión o modificación	X	X	X	X	X	X
Investigación de accidentes	X			X	X	X
Desmantelamiento	X	X	X			

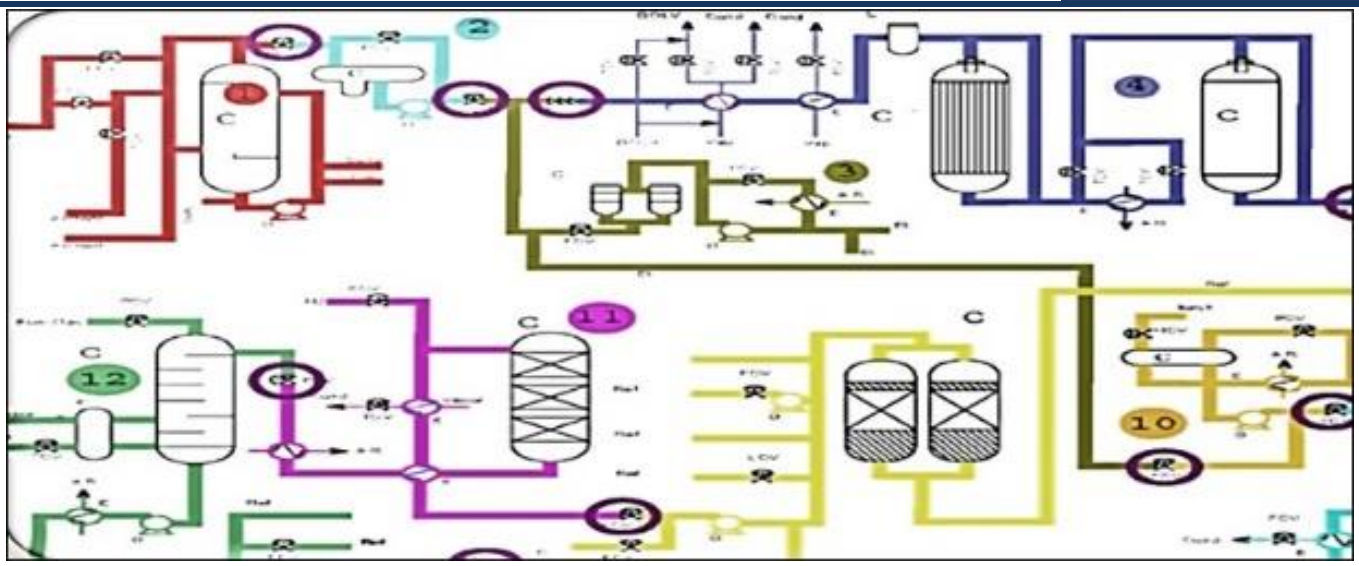


Figura 1. Forma común de representar a los nodos de un proceso (Gonzales & Inche, 2014).

Absorción y desorción

La absorción, es una operación unitaria de transferencia de materia, que consiste en poner en contacto un gas con un líquido, para que éste disuelva determinados componentes del gas, dejándolo libre de los mismos. Por el contrario, la desorción es la operación unitaria en donde un gas disuelto en un líquido es arrastrado por un gas inerte, siendo eliminado del líquido (McCabe, 2007).

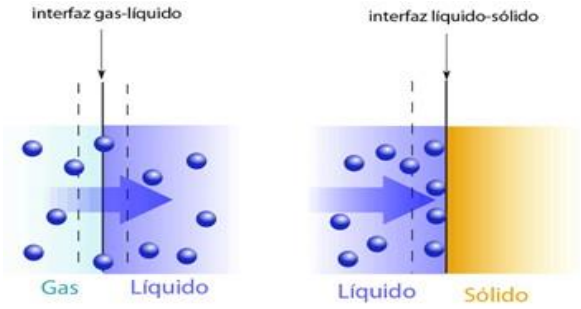


Figura 2. Absorción (izuierda) y desorción (derecha) (McCabe, 2017).

Amoníaco

Es un compuesto químico del nitrógeno con la fórmula química NH3. Es un gas incoloro con un característico olor repulsivo. El amoníaco contribuye significativamente a las necesidades nutricionales de los organismos terrestres, por ser un precursor de fertilizantes. Es también un elemento importante para la síntesis de fármacos y productos de limpieza. Pese a su gran uso, el amoníaco es cáustico y peligroso. La producción industrial del amoníaco en 2012 fue de 198 000 000 toneladas en todo el mundo, lo que equivale a un 35 % de incremento con respecto al año 2006, con 146 500 000 toneladas (Gutiérrez et al, 2014).

Al ser una sustancia corrosiva, tal y como indican los efectos principales de la exposición, se presentan en el sitio de contacto directo: en la piel, en los ojos, la boca o los sistemas respiratorio y digestivo". Los primeros síntomas pueden reflejarse: en tos, irritación y lagrimeo y en última instancia, quemaduras irreversibles o la muerte. (Gutiérrez, et al, 2014).

Metodología

Riesgos en el proceso de absorción en la columna de absorción

En el laboratorio de Operaciones Unitarias ESIQIE IPN, el equipo necesario para la operación, almacenamiento y distribución del amoniaco en la columna de absorción, está constituido por conexiones y líneas de conducción, que llevan, por un lado, el paso de amoniaco en forma gaseosa y por otro, la alimentación de aire y agua a la columna.

El almacenamiento del amoniaco se encuentra en un tanque horizontal, provisto de diversas válvulas de paso y seguridad, así como, indicadores de presión dentro del tanque y sobre la línea de distribución que alimenta a la torre de absorción. El amoníaco por sí mismo, posee

características corrosivas que impiden su almacenamiento en cualquier tipo de material. En la figura número 3, se especifican los materiales que pueden utilizarse para el almacenamiento de amoníaco, siendo los más recomendables el acero inoxidable y el monel.

SERVICIO	C	A	M	N	S	SS4	SS6
Alúmina	▲	-	▲	-	■	▲	▲
Amoníaco	-	●	●	-	●	●	●
Anhídrido acético	■	●	●	-	-	▲	▲
Anilina	■	■	●	-	●	●	●
Asfalto	●	-	●	-	●	●	-
Benceno	●	●	●	-	●	●	●
Bencina	●	●	●	-	●	●	●
Bicarbonato de sodio	-	■	●	●	-	●	●

Figura 3. Resistencia de materiales (Ansell Occupational Healthcare, 2011).

Condiciones físicas de la columna de absorción

El tanque de almacenamiento de amoniaco del Laboratorio de Operaciones Unitarias, está construido de acero al carbón, éste material puede variar su vida útil, dependiendo del grado de corrosividad del material que se encuentre almacenado. En este caso, el amoniaco es altamente corrosivo, por lo que el tanque, tuberías y accesorios, requieren mantenimiento continuo y, de ser necesario, cambiar algunos de sus accesorios.

Debido a la operación continua de equipos y accesorios por varios años, y al poco mantenimiento que se les aplica, ha ocasionado daños por la corrosión, lo cual podría presentar múltiples fallas, de entre las cuales pueden ser fugas de amoniaco en accesorios o tuberías.

Análisis de riesgos en la columna de absorción empacada por método HAZOP

En este proceso se aplicará el análisis de riesgo por metodología HAZOP, para identificación de nodos y posibles fallas en el mismo, aplicando las palabras guía en un formato previamente establecido, y presentado en una tabla.

Se analizará el nodo más importante por su nivel de riesgo, con respecto a las demás líneas de proceso, la cual es la línea de alimentación de amoniaco a la torre de absorción.

En la figura 4, de categorías de consecuencias, se consideran cinco tipos de consecuencias: daños al personal, efectos en la población, impacto ambiental, pérdida de producción y daños a la instalación.

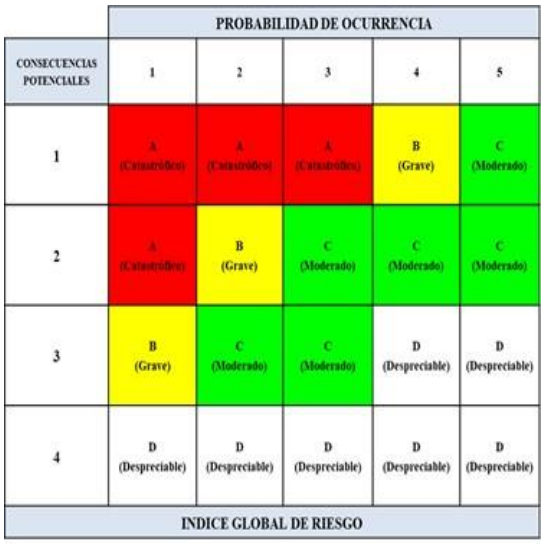


Figura 4. Matriz de jerarquización de riesgos. (Gonzales & Inche, 2014).

Tabla 3. Clasificación por categoría de frecuencia. (Gonzales & Inche, 2014).

Categoría de frecuencia	Tipo	Descripción de la frecuencia de ocurrencia
F1	Frecuente	Puede ocurrir una o más veces en un periodo de hasta 5 años
F2	Poco frecuente	Puede ocurrir una o más veces en un periodo entre 5 a 10 años
F3	Raro	Puede ocurrir una o más veces en un periodo mayor a 10 años
F4	Muy raro	Puede ocurrir solamente una vez en la vida de la instalación
F5	Extremadamente raro	Es posible que ocurra, pero a la fecha no existe ningún registro

A continuación, se presenta el método HAZOP y el diagrama de proceso de la torre de absorción para el análisis de riesgo en el nodo número uno o en la línea de alimentación de amoniaco, únicamente se presenta este nodo por disponibilidad de espacio.

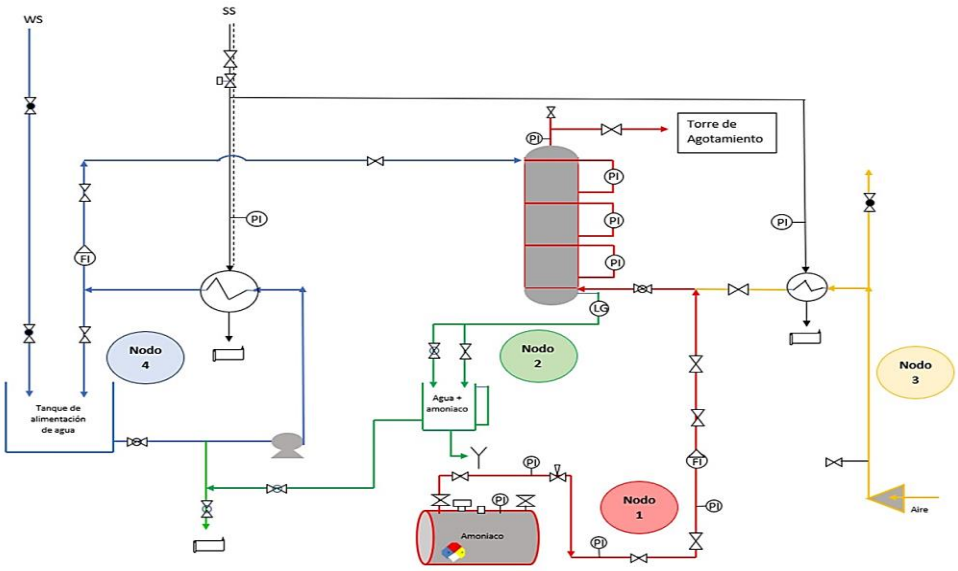


Figura 5. Presentación de los nodos en la torre de absorción del laboratorio de operaciones unitarias (Romo et al., 2019).

Tabla 4. Análisis HAZOP del nodo 1 primera parte. (Romo et al, 2019).

Instalación:	Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas								
Nodo 1:	Línea de alimentación de amoniaco desde tanque de almacenamiento hasta mezcla con la línea de aire								
Intención de Diseño:	Práctica de absorción laboratorios de operaciones unitarias								
Diagrama:	Torre de absorción empacada								
Fecha:	15/Mayo/2019								
No.	**Palabra Guía**	**Parámetro**	**Causas**	**Consecuencias**	**Salvaguardas**	**F**	**C**	**Riesgo**	**Recomendación**
1.1	No	Flujo	-Tanque de alimentación de amoniaco vacío -Válvula reductora de presión averiada -Rotámetro obstruido -Perforación en accesorios del tanque y en el tanque de almacenamiento de amoniaco	Fuga de amoniaco	Válvulas manuales cerradas	2	2	B	-Mantenimiento continuo a las líneas de alimentación. -Revisión de válvulas cerradas en el momento que el proceso así lo requiera -Revisión continua del rotámetro y accesorios -Revisión de las condiciones del tanque de almacenamiento y presión -Señalización correcta en las válvulas del tanque de almacenamiento -Doble válvula check
1.2	Menor	Flujo/Presión	-Tanque de alimentación de amoniaco casi vacío -Válvula reductora de presión averiada -Rotámetro obstruido -Perforación en accesorios del tanque y en el tanque de almacenamiento de amoniaco.	Fuga de amoniaco	Válvulas manuales cerradas	2	3	C	

*F: Frecuencia, C: consecuencia.

Tabla 5. Análisis HAZOP del nodo 1 segunda parte. (Romo et al, 2019).

Instalación:	Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas								
Nodo 1:	Línea de alimentación de amoníaco desde tanque de almacenamiento hasta mezcla con la línea de aire								
Intención de Diseño:	Práctica de absorción laboratorios de operaciones unitarias								
Diagrama:	Torre de absorción empacada								
Fecha:	15/Mayo/2019								
No.	**Palabra Guía**	**Parámetro**	**Causas**	**Consecuencias**	**Salvaguardas**	**F**	**C**	**Riesgo**	**Recomendación**
1.3	Mayor	Flujo/Presión	-Error de apertura manual totalmente abierta -Rotámetro averiado	-Mayor cantidad de gas amoniaco en la atmósfera -Pérdidas de materia prima en el proceso -Mayores costos -No se lleva a cabo de manera correcta el proceso de absorción	-Diversas válvulas a lo largo de la línea de alimentación y rotámetro -Indicadores de presión -Válvula de aguja	2	3	C	-Colocar la torre de absorción más alta -Colocar un switch de cierre -Colocar válvulas automáticas para control de flujo de amoniaco -Mantenimiento a rotámetro
1.4	A parte de	Flujo de aire	-Se alimenta aire a la corriente de la línea de amoniaco	-No hay consecuencias Representativas	-Válvulas manuales -Placa de orificio	2	4	D	

*F: Frecuencia, C: consecuencia.

La tabla 6 muestra los resultados obtenidos a partir del estudio de riesgo realizado en el nodo número 1:

Tabla 6. Resultados sobre los índices globales de riesgo del HAZOP. (Romo et al, 2019).

Nodo	Desviación	F	C	Riesgo
1: Línea de alimentación de amoniaco desde tanque de almacenamiento hasta mezcla con la línea de aire	1.1 No flujo	2	2	B
	1.2 Menor Flujo/Presión	2	3	C
	1.3 Mayor Flujo/Presión	2	3	C
	1.4 A parte de flujo de aire	2	4	D

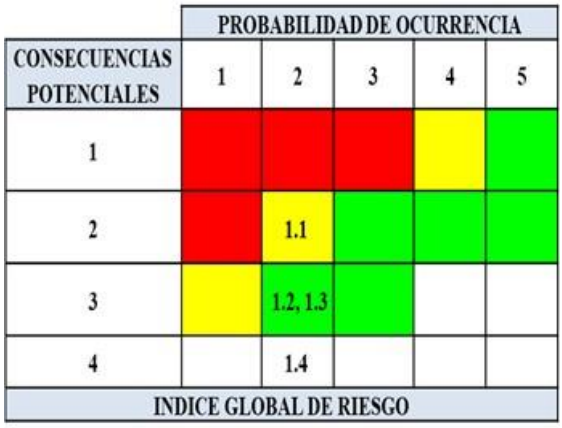


Figura 6. Matriz para la Estimación del índice de Riesgo. (Romo et al, 2019).

Simulación de fuga de amoniaco en el tanque de almacenamiento, Laboratorio de Operaciones Unitarias

Para llevar a cabo la simulación de la fuga de gas amoniaco en el tanque de almacenamiento, se ha utilizado un programa de simulación matemática de nombre SCRI MODELOS. Este software ha sido utilizado ampliamente para elaborar una evaluación de los impactos de la contaminación por fuentes puntuales tales como chimeneas o en la elaboración de escenarios de afectación por fugas o derrames de productos tóxicos y/o inflamables, ya sea como fugas continuas o instantáneas, así como en la evaluación de los datos provocados por nubes expandidas.

A través de su uso, se han difundido los conceptos involucrados en la materia y se ha concientizado a los diferentes profesionistas relacionados con los temas de impacto ambiental y evaluación de riesgos.

Resultados

Se realizaron dos simulaciones de fuga de amoniaco; en la primera simulación el gasto de amoniaco que es emitido a la atmósfera es de 150 g/s, mientras que en la segunda el gasto es de 50g/s.

Además, se tomaron en cuenta 3 concentraciones como referencia para identificación del radio de afectación en la zona del siniestro, las cuales se recopilaron de la hoja de datos de seguridad del amoniaco, en el apartado de toxicología del gas; estas concentraciones fueron de

1.7404x10⁴ µg/m³ (color amarillo), 2.088x10⁵ µg/m³ (color rojo) y 6.9617x10⁴ µg/m³ (color naranja). Por otra parte, en ambas simulaciones se propuso una exposición o tiempo de fuga de amoniaco de una hora.

Para la simulación matemática de la fuga de amoniaco, se tomaron en cuenta una serie de datos, los cuales se muestran en la figura 7.

Simulación número 1

Figura 7. Datos incluidos en la simulación número 1 de la fuga de amoniaco (SCRI Modelos , 2019).

Posteriormente, la simulación con el programa ASRCRI Modelos nos arroja una serie de resultados, tales como el radio de afectación (figura 8) y la distribución de la emisión del amoniaco a lo largo de los ejes (figura 7).

Figura 8. Área afectada por la nube de gas amoníaco en Zacatenco-A. (SCRI Modelos, 2019).

Se pude observar que, si se tuviera una fuga de amoniaco en las instalaciones de los Laboratorios de Operaciones Unitarias, se tendrían los siguientes resultados:

i. A una concentración de 1.7404x10⁴ µg/m³ (color amarillo) la nube de gas llegaría hasta los 144m.

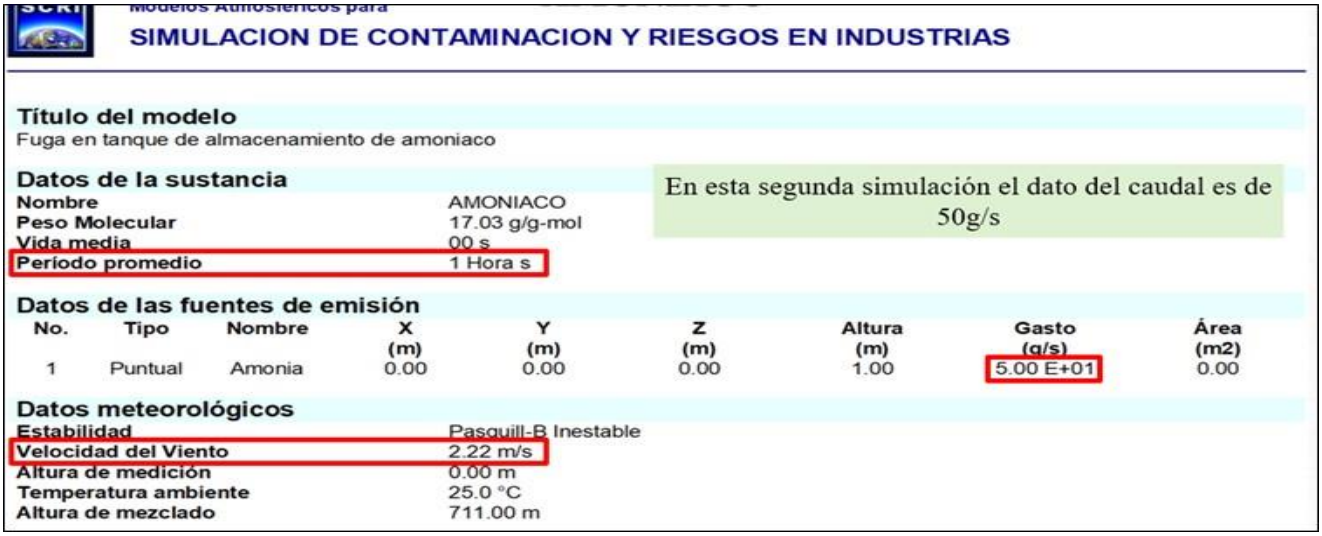
ii. A una concentración 2.088x10⁵ µg/m³ (color rojo) la nube de gas llegaría hasta los 42m.

iii. Finalmente, a una concentración de 6.9617x10⁴ µg/m³ (color naranja) se llegarían a alcanzar los 73m.

En el caso de la concentración de 2.088x10⁵ µg/m³ (color rojo) representa el área de afectación en donde los seres humanos comenzarían a presentar signos de toxicidad o envenenamiento por aspiración del amoniaco, por lo que es en este radio en donde la afectación puede llegar a ser mortal.

Simulación número 2

Los datos utilizados para esta simulación fueron los siguientes:



Modelos Atmosféricos para
SIMULACION DE CONTAMINACION Y RIESGOS EN INDUSTRIAS

Título del modelo
Fuga en tanque de almacenamiento de amoniaco

Datos de la sustancia

Nombre	AMONIACO
Peso Molecular	17.03 g/g-mol
Vida media	00 s
Período promedio	1 Hora s

En esta segunda simulación el dato del caudal es de 50g/s

Datos de las fuentes de emisión

No.	Tipo	Nombre	X (m)	Y (m)	Z (m)	Altura (m)	Gasto (g/s)	Área (m2)
1	Puntual	Amonia	0.00	0.00	0.00	1.00	5.00 E+01	0.00

Datos meteorológicos

Estabilidad	Pasquill-B Inestable
Velocidad del Viento	2.22 m/s
Altura de medición	0.00 m
Temperatura ambiente	25.0 °C
Altura de mezclado	711.00 m

Figura 9. Datos incluidos en la simulación número 2 de la fuga de amoniaco. (SCRI Modelos, 2019)

La simulación con el programa ASCRI nos arroja los resultados de radio de afectación y distribución de la emisión siguientes:

Figura 10. Área afectada por la nube de gas amoníaco en Zacatenco-B. (SCRI Modelos, 2019)

Se pude observar que si se tuviera una fuga de amoníaco en las instalaciones de los Laboratorios de Operaciones Unitarias se tendrían los siguientes resultados:

i. A una concentración de 1.7404x104 µg/m3 (color amarillo) la nube de gas llegaría hasta los 73m.

ii. A una concentración 2.088x105 µg/m3 (color rojo) la nube de gas llegaría hasta los 21m.

iii. Finalmente, a una concentración de 6.9617x104 µg/m3 (color naranja) se llegarían a alcanzar los 37m.

En el caso de la concentración de $2.088x10^5$ µg/m^3 (color rojo) representa el área de afectación en donde los seres humanos comenzarían a presentar signos de toxicidad o envenenamiento por aspiración del amoniaco, por lo que es en este radio en donde la afectación puede llegar a ser mortal. Sin embargo, este radio de afectación es mucho menor que en la primera simulación.

Conclusiones

EL amoníaco es un gas tiene un olor irritante, detectable cuando la concentración en el ambiente es de $2.088x10^5$ µg/m^3, sin embargo, el IDHL (inmediatamente peligroso a la vida y salud por sus siglas en inglés) es de 300ppm.

En las prácticas de laboratorio de ESIQIE donde se emplea la columna de absorción, se utilizan hasta 10 L/min de amoniaco, siendo alimentado a una relación de 0.0348 Kg de amoniaco por cada kilogramo de aire usualmente. Por lo que las altas exposiciones al gas dentro del laboratorio pueden generar daños perceptibles al personal que opera el equipo.

Una fuga de amoniaco en las instalaciones de los Laboratorios de Operaciones Unitarias a una concentración de $2.088x10^5$ µg/m^3 y con un gasto de 150g/s, puede alcanzar un radio de 42m, lo suficiente para que personal y alumnos comiencen a tener síntomas de intoxicación.

Referencias

Ansell Occupational Healthcare (2011). Resistencia química. Abril 18, 2011, de Ansell Occupational Healthcare, Londres pp. 1. Inglaterra. Recuperado el 18 de mayo del 2019 Sitio de http://www.sprl.upv.es/IOP%20SQ%2016(c)%20ANEXO%2001%20TABLA%20RESISTENCIA%20QU%C3%8DMICA%20ASTM%20[ANSELL].pdf

Dirección General de Relaciones Laborales, (2016). Manual para la identificación y evaluación de riesgos laborales. 3 ª Ed. Generalitat de Catalunya, pp. 105 – 122.

Gonzales B. C., Inche M. J., (2014). Modelo de análisis y evaluación de riesgos de accidentes en el trabajo para una empresa textil Industrial. Universidad Nacional Mayor de San Marcos Journal. 01: 33-41.

Gutiérrez, N. M., Mercado, S. C., Torrealba, J. B., (2014). Inhalación masiva de amoniaco. Reporte de dos casos. Rev Chil Enf Respir. 30: 95-99

McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P. (2017). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 7ª Ed. McGraw-Hill, pp. 80-120.

Perry, R. H., Green, D, D... (2001). Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7ª Ed. McGraw-Hill, pp. 423-465.

SCRI Modelos, Versión 1.2 (2019). Modelos Atmosféricos para Simulación de Contaminación y Riesgos en Industrias|. Dinámica Heurística S.A de C.V.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Alonzo García Alejandro · 128, 172
Álvarez Zeferino Juan Carlos · 211
Arriaga Frías Alberto · 238
Ávila Jiménez Miguel · 211

B

Barceló Quintal Icela Dagmar · 160, 185
Bautista García José Alfredo · 144
Briseño Vega Verónica · 211

C

Castañeda Briones María Teresa · 177, 211
Chávez Águila Perla Rosalía · 211
Chávez Sánchez Sandra · 193
Chilpa Navarrete Arturo · 249
Contreras Contreras Ricardo · 150
Cruz Colín María del Rocío · 211

D

De La Cruz Guzmán Gumercindo H. · 238

F

Flores Valverde Erasmo · 193, 199

G

Galán Vidal Carlos Andrés · - 117 -
García Albortante Julisa · 160, 185
García Martínez Magdalena · 185
Gómez Chávez Marina Violeta · 123
González González José T. · 185
González Neria Israel · 128, 172
Gutiérrez Argüelles Daniela · 220, 225
Gutiérrez Pérez René · 220, 225
Gutiérrez Torres Claudia del Carmen · 128

H

Hernández Téllez María Guadalupe · 220, 225
Honorato Cervantes Hever · 249

I

Islas Olvera Jessica · 137, 205

J

Juárez Sedano Nayely · 199

L

Lizardi Ramos Arturo · 132, 137, 144, 205
López Callejas Raymundo · 132, 137, 144, 205
López Vargas Patricia Catalina · 177

M

Mandujano Piña Manuel · 238
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro · 128, 172
Meléndez Estrada Jorge · 177
Mendoza Escamilla Víctor X · 172
Mendoza Martínez Ángel Gabriel · 220, 225
Miguel Cruz Lucia Monserrat · 231
Mijangos Ramírez Martha Beatriz · 160
Moctezuma Rojas Karen Kristel · 193
Montesinos Vázquez Tanese · - 117 -
Monzalve Pérez Randy · 193
Moreno Morales Gloria Elizabeth · 220, 225

O

Ortiz Montiel Juan Gerardo · 238
Ortiz Romero Vargas María Elba · 123
Osornio Berthet Luis Jesús · 160, 185

P

Páez Hernández María Elena · - 117 -
Pérez Silva Irma · - 117 -
Portillo Moreno Óscar · 220, 225

R

Rivadeneyra Romero Gabriela · 128, 172
Rodríguez Ávila José Antonio · - 117 -
Rojas Valencia María Neftalí · 132, 137, 144
Romo Toledano Jesús Humberto · 249

S

Solís Correa Hugo Eduardo · 160, 185
Solís Rosales Corina · 123

T

Tavera Mejía Wendolyn · 205
Terres Peña Hilario · 132, 137, 144, 205
Torres León Diego Abraham · 132
Trujillo Hernández Antonia · 238

V

Vaca Mier Mabel · 132, 137, 144, 205
Valladares Rodríguez María Rita · 193, 199
Velasco Vite Juan Carlos · 150
Villaseca Alonso Eddy Abraham · 231

Y

Yáñez Varela J. Antonio · 128
Yáñez Varela José. Antonio · 172

QUÍMICA DE MATERIALES

CONTENIDO

CONTENIDO _____ ***- 261 -***

Catálisis _____ ***263***

Zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro _____ 264
Síntesis de hidroxiapatita con hierro _____ 270
Pd-SBA-15 como catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura _____ 275
Hidrotalcita Cu/Al sintetizada por microondas como catalizador en la síntesis de un triazol derivado de benzimidazol _____ 282
Síntesis y caracterización de óxido de grafito dopado con carbonato de plata y su aplicación como fotocatalizador en la degradación del azul de metileno _____ 289
Síntesis de hidroxiapatita y fluorapatita _____ 296
Preparación de un material híbrido adsorbente _____ 301
Catalizador a base de cerio para la eliminación de formaldehído _____ 305
Sinergia entre TiO_2 y compuestos de tipo hidrotalcita en la degradación fotocatalítica de Orange II acuoso _____ 310
Efecto del método de síntesis de hidrotalcitas con Ni^{2+} como catalizadores Fenton heterogéneos en la oxidación de fenol _____ 318
Hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos Fenton para la degradación de índigo carmín acuoso _____ 325
Isopropilación de benceno empleando aluminosilicato mesoestructurado Al-SBA-15 _____ 333

Cerámicos _____ ***338***

Material superconductor Bi-2212 procesado a diferentes presiones y caracterizados por DRX, MEB y mediciones eléctricas _____ 344
Síntesis mediante la técnica solvotermal de partículas nanoestructuradas de WO_3 dopadas con S _____ 349
Síntesis por coprecipitación del bifosfato de calcio con base en hidroxiapatita y β-fosfato tricálcico _____ 356
Síntesis de aluminatos de tierras raras tipo perovskita para pigmentos luminiscentes _____ 362
Synthesis and refinement of the crystal structure of the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ complex oxide _____ 370
Lithium determination in complex ceramic oxides $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ _____ 381
Síntesis de pigmentos luminiscentes de aluminatos de tierras raras con estructura perovskita _____ 389
Obtención de compositos con propiedades cementantes mediante la adición de fibras capilares _____ 395
Uso de residuos industriales y metacaolinita para la síntesis de geopolímeros _____ 399
Síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos fosforescentes de $ZnAl_2O_4$: Eu^{2+}, Gd^{3+} _____ 404

Cristaloquímica _____ ***409***

Síntesis y caracterización de dos nuevos cristales multicomponentes derivados de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona con posibles aplicaciones electromagnéticas _____ 410
Síntesis y caracterización de dos cocristales derivados del ácido gálico y metilxantinas con posibles aplicaciones farmacéuticas _____ 416
Cristales moleculares derivados del ácido gálico y pirimidinas con posibles aplicaciones farmacéuticas _____ 421
Estructura cristalina y molecular de diacuo-bis-{μ2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado _____ 426

Electroquímica _____ ***431***

Propiedades electroquímicas y de interrupción en monocapas moleculares de ferroceno en líquido iónico _____ 432

Ingeniería Química _____ ***437***

Simulación de la separación de la 3 metil-piridina en una columna de destilación Batch utilizando Aspen _____ 438
Modelamiento de la viscosidad líquida de las mezclas ciclohexano -n-alcanos y ciclohexano-benceno a alta presión _____ 447

Microscopía _____ ***455***

Caracterización de una aleación con memoria de forma NiTiCu _____ 456

Metalurgía _____ ***460***

Influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura del sistema cuaternario AlMgSiZn _____ 461

Efecto de la temperatura del medio de enfriamiento por temple sobre las propiedades mecánicas de la aleación TiAl ____466
Evaluación de daños de un acero A572 grado 60 en condiciones de siniestro ____471
Extracción de cobre a partir de basura electrónica utilizando los ligantes CO_3^{2-} y PO_4^{3-} en el proceso de lixiviación ____476
Caracterización metalúrgica del acero SA-612 deteriorado después de quince años de servicio ____483
Estudio de la deformación plástica derivada del movimiento de dislocaciones en materiales metálicos ____488
Caracterización microestructural de un acero avanzado de alta resistencia de fase compleja tratado térmicamente ____494

Nanoquímica ***502***

Análisis espectroscópico de las propiedades optoelectrónicas de las nanopartículas de TiO_2 ____503

Polímeros ***508***

Estudio de las propiedades fisicoquímicas y texturales de polímeros acetilénicos y diacetilénicos como cadenas principales y grupos cromóforos en cadenas laterales ____509
Efecto de cargas inertes en las propiedades del concreto polimérico ____514
Evaluación de cargas inertes en laminados de polímeros reforzados con fibra de vidrio ____519
Estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas de BMC ____524

Química Inorgánica ***531***

Síntesis y caracterización de hexamolibdocobaltato de glicina ____532
Diseño de compuestos organometálicos luminiscentes de renio(I) con ligantes derivados del antraceno ____536
Preparación del material NPsAu/*t*-ZrO_2 nanoestructurado ____540

Química Orgánica ***548***

Síntesis de lactosa-triazol-teofilina ____549
Síntesis de un triazol derivado de benciliden glucosa ____554
Reacciones de acoplamiento de etinil alofuranosa ____559
Reacciones de acoplamiento cruzado de glucofuranosa y alofuranosa propargiladas ____564
Triazoles derivados de colesterol y diosgenina ____570
Síntesis de aminopirimidinas y estimación de sus propiedades farmacoquímicas ____575
Síntesis y caracterización de heteropoliácidos aplicado a la obtención de nitrobenceno para condiciones suaves ____579

Química de Superficies ***587***

Óxido de grafito dopado con diaminomaleonitrilo: efecto en sus propiedades estructurales y eléctricas ____588
Adsorción de CO_2 en MgAl(O) para diferentes relaciones molares ____596

Química Teórica ***602***

Análisis de cargas atómicas parciales del TiO_2 con el método DDEC ____603

ÍNDICE DE AUTORES ***608***

Catálisis

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro

Garay-Rodríguez Maritza[1], Sampedro-Duran Javier[1], Rangel-Contreras Verónica[1], Mugica-Álvarez Violeta[2], Torres-Rodríguez Miguel[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Posgrado en Ciencias 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:
19/julio/2019

Aceptado:
17octubre/2019

Palabras clave:
Zeolita natural, clinoptilolita, hierro

Keywords:
Natural zeolite, clinoptilolite, iron

RESUMEN

En el suelo de la República Mexicana se encuentra una gran variedad de materiales zeolíticos, los cuales se consideran materiales locales de fácil adquisición y económicos que se han usado en un sinfín de aplicaciones, dadas las propiedades que tienen este tipo de materiales cristalinos. En el presente trabajo se presenta el acondicionamiento de dos zeolitas naturales mexicanas, tipo clinoptilolita de dos estados de la República Mexicana: Oaxaca y Guanajuato. Las zeolitas se acondicionaron con hierro por el método de precipitación-impregnación a partir de una solución de nitrato de hierro. Las zeolitas se caracterizaron por los métodos de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Químico Elemental (SEM/EDS), Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), y estos resultados mostraron que el acondicionamiento con hierro fue bueno para ambas zeolitas naturales. Dichos materiales se pretenden usar en un futuro, como adsorbentes de especies contaminantes en agua.

ABSTRACT

On the floor of the Mexican Republic there is a great variety of zeolitic materials, which are considered easy-to-buy and cheap local materials that have been used in countless applications, given the properties of this type of crystalline materials. This paper presents the conditioning of a natural Mexican zeolite (clinoptilolite type) from two states of the Mexican Republic: Oaxaca and Guanajuato. The zeolite was conditioned with iron by the precipitation-impregnation method from an iron nitrate solution. The zeolites were characterized by the methods of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Elemental Chemical Analysis (SEM/EDS), Raman Spectroscopy and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) and these results showed that iron conditioning was good for both natural zeolites. These materials are intended to be used in the future, as adsorbents of water-polluting species.

Introducción

Las zeolitas son minerales compuestos por aluminio y silicio principalmente, su estructura cristalina está basada en una red tridimensional con SiO4 en forma tetraédrica, compartiendo sus cuatro oxígenos con los tetraedros adyacentes. Sus propiedades más importantes son: alta superficie por su estructura porosa debida al diámetro tan pequeño se sus poros (del orden de Å) y su alta capacidad de intercambiar cationes situados en sus poros, estas características proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. En especial, las zeolitas naturales son aluminosilicatos de Na, K y Ca entre otros, con más de 40 especies diferentes, entre la cuales destacan la clinoptilolita, chabasita, filipsita y mordenita que son las más utilizadas por sus propiedades (Olguín 2007).

En México existen grandes yacimientos de zeolitas naturales en su mayoría del tipo clinoptilolita, debido a que el 50% del territorio nacional está formado por secuencias volcánicas del tipo plioceno, la cuales afloran extensivamente en estados del noroccidente (Sonora, Sinaloa, Chihuahua, Durango) y occidente de México (Jalisco y Nayarit), en México central (Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Querétaro, Hidalgo) y sur de México (Guerrero, Oaxaca) (Ortíz 2001).

Por otra parte, el hierro se produce como Fe (II) y Fe (III) en diversas formas minerales, incluidos los óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos. La mayoría de los minerales de óxido de hierro, como la goetita (α-FeOOH), la hematita (α-Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4) son termodinámicamente estables en los sistemas naturales, mientras que otros pueden designarse solo como intermedios, como la ferrihidrita ($Fe_5HO_8{\cdot}4H_2O$), maghemita (γ-Fe_2O_3). Dado que estos minerales de óxido de hierro son abundantes en la naturaleza, se consideran una alternativa de bajo costo para el tratamiento de agua contaminada con especies químicas.

Sobre la base del proceso de remediación química, las tecnologías basadas en hierro se pueden dividir en dos grupos superpuestos; el primero es cuando el hierro actúa como adsorbente, coprecipitante, o agente inmovilizante y el segundo, cuando el hierro se comporta como un reductor (los contaminantes en un estado oxidante inferior o se usa como donante de electrones), el problema es su baja área superficial específica (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Pero si se combinan las propiedades de una zeolita natural, con alta superficie específica, con especies del óxido de hierro, fase activa, se podría contar con un material con propiedades mejoradas promoviendo un efecto sinérgico entre ambos materiales que pude ser usado como material adsorbente o como catalizador para, por ejemplo, el tratamiento de aguas residuales contaminadas con especies químicas. Es por eso que en este trabajo se presenta la preparación de un material compuesto por una zeolita natural y especies de óxido de hierro por el método de precipitación-impregnación.

Metodología

Síntesis

Las zeolitas naturales correspondientes a dos estados de la República Mexicana, una de Oaxaca (ZCC) y la otra de San Luis Potosí (ZCS), se molieron y tamizaron en un tamizador mecánico de la marca Palmer con una malla No. 16 (mesh 14) (norma ASTME-11-09), posteriormente se lavaron con agua desionizada hasta la obtención de agua transparente, para asegurar la eliminación de impurezas y material soluble presente, después pasaron a una etapa de secado a 100°C durante 24 h, en una estufa de vacío. Las zeolitas se pre-trataron por intercambio iónico con una solución preparada con NaCl (99.95 %) a una concentración 2 M, en una relación de 80 g de zeolita natural con 800 mL de solución, se mantuvo una agitación constante, en un rotavapor a temperatura ambiente por un tiempo de 24 h, para la obtención de zeolitas en forma sódica (ZCC-Na y ZCS-Na), finalmente se lavaron varias veces para eliminar los iones cloruro presentes (verificados mediante el ensayo con $AgNO_3$) y luego se secaron en la estufa a 100°C durante 24 h. Las zeolitas sódicas, se acondicionaron con nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3{\bullet}9H_2O$, Sigma-Aldrich ≥98%) por el método de precipitación-impregnación, usando hidróxido de amonio (NH_4OH, EM Science) como agente precipitante. Para la impregnación fue necesario solo mojar la zeolita sin inundarla, por lo que para el acondicionamiento de 12 g de zeolita se pesaron 12 g de solución de hierro 0.5 M y se le adicionaron 20 gotas de NH4OH diluido (1:1) con agua desionizada, la solución se colocó en un ultrasonido hasta disolver el precipitado formado. La solución se colocó por goteo sobre la zeolita y nuevamente se sometió a vibraciones de ultrasonido (15 min), para asegurar una buena impregnación de la solución de hierro en la zeolita. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h, seguido de un secado a 100°C por 24 h, para eliminar el exceso de solución de hierro en la superficie de la zeolita, se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado fuera transparente y nuevamente se secó a 100°C por 24 h.

Caracterización

Los materiales se caracterizaron por las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Químico Elemental (SEM/EDS), Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X

En la figura 1, se muestra la imagen de la identificación de la muestras ZCC y ZCS ambas con Fe, las fases cristalinas que se han logrado identificar en los materiales naturales destacan la heulandita, seguida de la clinoptilolita cálcica, y en mucho menor proporción se ha identificado cuarzo, anortita la cual es un aluminosilicato de calcio, microclina que es un tectosilicato perteneciente al grupo de los feldespatos, annita que es un filosilicato en la familia de las micas, cristobalita la cual es un polimorfo del cuarzo, lo que significa que es un óxido de silicio (García y Velázquez, 2005).

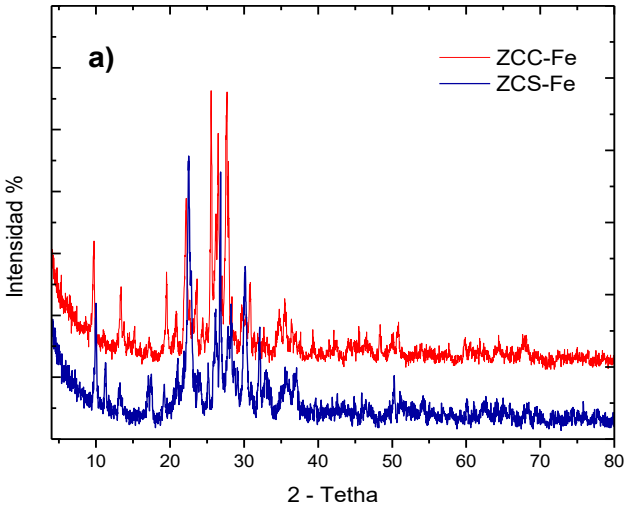
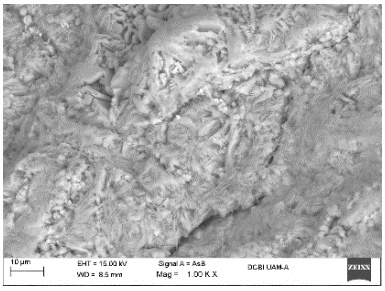


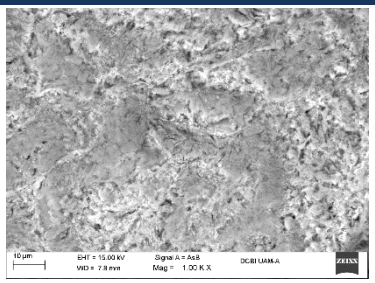
Figura 1. XRD de las muestras ZCC-Fe y ZCS-Fe.

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 2a, se presenta el análisis SEM con detector de electrones retrodispersados para ambas zeolitas. En la figura 1a, la micrografía de la zeolita ZCC y se observan cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y de tamaños heterogéneos, propios de una zeolita natural y, en la figura 2b, se presenta la micrografía de la zeolita ZCS-Fe con recubrimiento con Fe (zona más brillante) de forma homogénea.



(a)

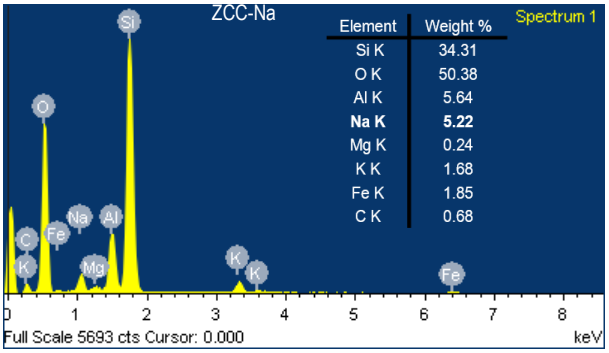


(b)

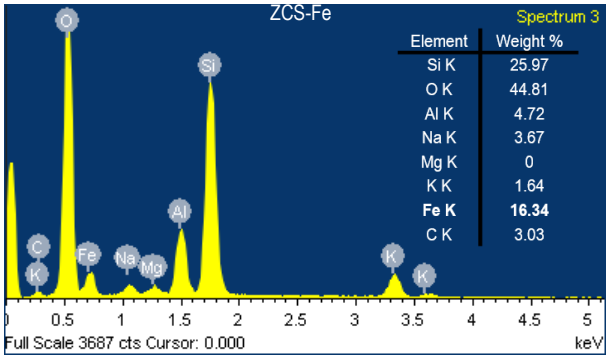
Figura 2. Micrografías por SEM (a) ZCC-Na, (b) ZCS-Fe.

Análisis elemental

El análisis elemental nos da la composición de la zeolita natural y de la zeolita acondicionada con hierro, y en la figura 3, se presentan los porcentajes en peso de cada una de ellas, junto con su espectro.



(a)



(b)

Figura 3. Análisis elemental por SEM/EDS (a) ZCC-Na, (b) ZCS-Fe.

Espectroscopia Raman

Como se puede observar en la figura 3, el espectro Raman de la muestra y el patrón son muy semejantes, esto corrobora la información obtenida anteriormente en el análisis XRD del tipo de zeolita con el que está trabajando,

en el espectro se observan que los picos ubicados en 127, 142, 260, 326, 405, 479, 619 y 798 cm^{-1} pertenecen a la clinoptilolita, mientras que los picos cercanos a 195 cm^{-1} y 460 cm^{-1} son atribuidos al cuarzo y el pico en torno a 509 cm^{-1} se atribuye a un mineral del grupo de los feldespatos llamado microclina.

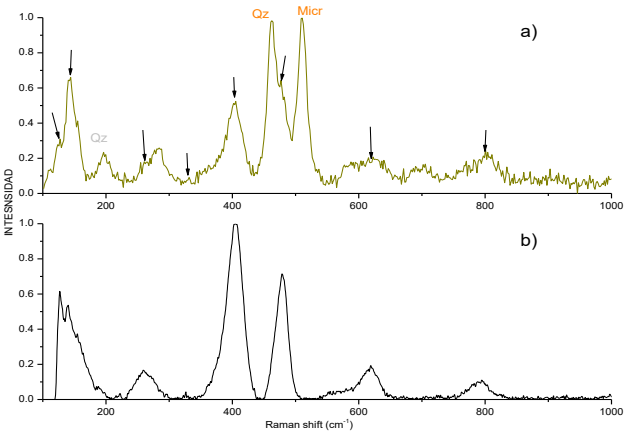


Figura 4. Espectro Raman: a) Muestra ZCC; b) Patrón para la Clinoptilolita.

Espectroscopia de Infrarrojo

En la figura 5, se presentan los espectros de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas que aparecen alrededor de 3600, 3400 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen alrededor de 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1012 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo de estiramiento del tetraedro TO_4, y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo de estiramiento del enlace O-T-O (DÍaz-Nava, et al., 2002; Mozgawa, et al., 2011). Esto corrobora que la estructura de la zeolita no se modifica con el tratamiento de acondicionamiento llevado a cabo.

En la región 780-520 cm^{-1} se observa que existen bandas que son relacionadas con la interacción del metal hierro en la estructura de las zeolitas (Sun, et al., 2011; Galván-Ruiz y Velázquez-Castillo, 2011; Caraguay, 2017), con lo cual se demuestra que si se tienen un material con propiedades mejoradas promoviendo un efecto sinérgico entre ambos materiales, la zeolita natural, con alta superficie específica, y especies del óxido de hierro, fase activa, y dicho material con propiedades mejoradas pude ser usado como material adsorbente, para remover especies químicas de agua contaminada, dado que la hematita (Fe_2O_3) es la especie de hierro que proponen como un buen adsorbente (Jeong et al., 2007) y que podría ser útil y efectivo para sistemas de tratamiento de agua domésticos o comerciales a pequeña escala.

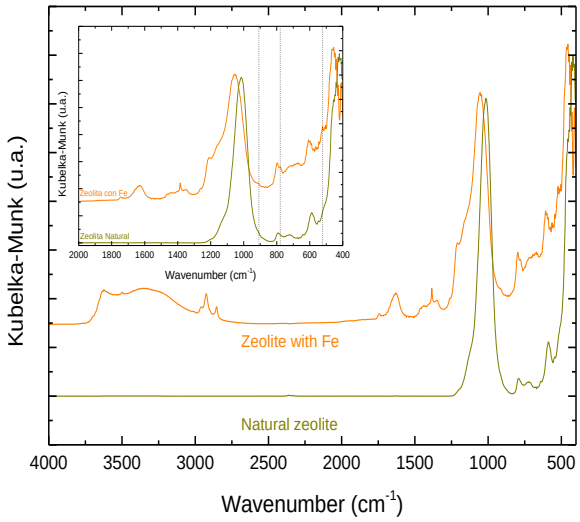


Figura 5. Espectro FTIR: a) Muestra ZCC; b) ZCS-Fe.

Conclusiones

Los resultados de XRD, RAMAN y FTIR, primeramente, permitieron corroborar que las zeolitas naturales empleadas en este estudio están constituidas principalmente por la fase cristalina tipo clinoptilolita, y por otra parte, el SEM/EDS y FTIR han demostrado que los métodos de acondicionamiento de las zeolitas naturales permitieron generar un material con un alto contenido de óxido de hierro, que como ya se mencionó, dicha especie bien dispersada puede ser usado como material adsorbente y con propiedades ideales para la eliminación de especies químicas del agua contaminada. Esta investigación muestra la preparación de una zeolita natural acondicionada con Fe con propiedades de adsorbente y/o catalíticas y de bajo costo.

Agradecimientos

Garay, Sampedro y Rangel agradecen a Conacyt por la beca de posgrado y los autores.

Referencias

García D. M. y Velásquez M. C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.

Caraguay, D. E. (2017). Evaluation of Phosphate and Ammonium Removal and Valorization from Urban Waste Waters by Impregnated Metal Hydrated Oxides Inorganic Natural Zeolites. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.

DÍaz-Nava C., OlguÍn M. T., & Solache-RÍos M. (2002). Water Defluoridation by Mexican Heulandite–Clinoptilolite. *Separation Science and Technology*, 37(13), 3109–3128.

Galván-Ruiz M., & Velázquez-Castillo R. (2011). Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción. *Ingeniería Investigación y Tecnología* Vol. XII, Núm. 1, 93-102.

Jeong Y., Fan M. Singh S., Chuang C. L., Saha B.y Leeuwen J. H. (2007) *Chem. Eng. Processing Process Intensification*, 1030 1039.

Mozgawa W., Król M., & Bajda, T. (2011). IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure* 993, 109–114.

Olguín Ma. T. (2007). Zeolitas características y propiedades. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*, Depto. de Química, A. P., México

Ortiz L. E. (2001). Criterios y especificaciones concernientes a la exploración y valoración de minerales en la República Mexicana. *Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos humanos.* México

Smedley P. L y Kinniburgh D. G. (2002). *Applied Geochemistry*, 517 568.

Sun Y., Fang Q., Dong J., Cheng X., & Xu J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination* 277, 121–127.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Síntesis de hidroxiapatita con hierro

Caballero Dorantes Alberto[1], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[1*], Rojas-Trigos Bruno[2], Aguilar-Martínez Octavio[1], Torres-Rodríguez Miguel[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]IPN-CICATA Posgrado en Tecnología Avanzada, Laboratorio de Técnicas Fototérmicas, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, C.P. 11500 Ciudad de México, México

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:
01/agosto/2019

Aceptado:
28/agtosto/2019

Palabras clave:
Hidroxiapatita, hierro, catalizador

Keywords:
Hydroxyapatite, iron, catalyst

RESUMEN

La síntesis de hidroxiapatita (HAp), con sus diversas estructuras, morfologías y texturas, ha estimulado un gran interés en la investigación académica e industrial para numerosas aplicaciones de catálisis heterogénea. En los últimos treinta años, se han desarrollado varias rutas para sintetizar polvos de HAp. Ante la búsqueda de nuevos catalizadores que resulten más eficientes para ciertas reacciones que buscan la mineralización de contaminantes orgánicos presentes en agua, el presente trabajo de investigación pretende contribuir con el desarrollo de catalizadores a base de hidroxiapatita con hierro, cuidando de manera muy particular la tasa de goteo al incorporar la fuente de fosforo usando el método de síntesis húmeda. Los resultados muestran que la incorporación de hierro no modifica la estructura cristalina de la hidroxiapatita por lo que sus propiedades fisicoquímicas se verían favorecidas tras la incorporación del hierro.

ABSTRACT

The synthesis of hydroxyapatite (HAp), with its diverse structures, morphologies and textures, has stimulated a great interest in academic and industrial research for numerous applications of heterogeneous catalysis. In the last thirty years, several synthetic routes have been developed to produce HAp powders. In the search for new catalysts that are more efficient for certain reactions that seek the mineralization of organic contaminants present in water, this research aims to contribute to the development of catalysts based on hydroxyapatite with iron, paying particular attention to the rate of drippings by incorporating the phosphorus source using the wet synthesis method. The results show that the incorporation of iron does not modify the crystalline structure of hydroxyapatite, so its physicochemical properties would be favored after iron incorporation.

Introducción

En la actualidad ha quedado demostrado que el empleo de catalizadores heterogéneos trae consigo varias ventajas dentro de los procesos donde son empleados, pero también presentan áreas de oportunidad, lo cual ha estimulado la búsqueda de nuevos tipos de materiales que puedan representar una mejora en alguna aplicación particular. Tal es el caso de la hidroxiapatita (HAp), este material que es representado por la siguiente fórmula química $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ha sido objeto de investigaciones en diversos temas como lo son la remediación ambiental y la fotocatálisis (Golshan et al., 2017; Mishra et al., 2019; Piccirillo y Castro, 2017).

Para sintetizar a la HAp pueden emplearse varios métodos, los cuales pueden dividirse en dos categorías: secos y húmedos. En la primera de ellas se emplea un tratamiento térmico de los compuestos precursores de la HAp; por el otro lado, los métodos húmedos comprenden a los siguientes: co-precipitación, sol-gel, emulsión, hidrólisis e hidrotérmicos (Fihri et al., 2017).

La HAp ha sido empleada para varios tipos de reacciones, como lo mencionan Fihri y colaboradores, entre las cuales se encuentran las de acoplamiento cruzado (acoplamiento de haluros de arilo), reacciones de condensación (reacciónes de Knoevenagel, de Claisen-Schmidt y de adición de Michael), también se ha reportado su uso en reacciones de oxidación de alcoholes, silanoles, deshidrogenación oxidativa de etano y propano; otro tipo de investigaciones han explorado el potencial de la HAp en la fotocatálisis. Con ejemplos como los mencionados arriba puede notarse la importancia que ha alcanzado la HAp como un catalizador heterogéneo y las oportunidades que surgen al buscar nuevas alternativas en su uso o en la síntesis de materiales basados en ella.

Puede considerarse como un tipo especial la síntesis de HAp modificada con hierro. En este sentido, en la literatura se ha empleado este material para la activación de n-octano (Padayachee et al., 2017), y para la reacción de fotocatálisis, en este último caso, la HAp mejoró el rendimiento de compuestos fotoactivos en comparación con el TiO_2.

En este trabajo de investigación se empleó el método de sol-gel para sintetizar HAp. De forma general, este método se basa en la mineralización de los precursores adecuados presentes en una disolución, lo que involucra la hidrólisis de los precursores y la formación de micelas alrededor de plantillas ya sea en fase acuosa u orgánica, posteriormente, se lleva a cabo una policondensación de esos compuestos a través de la formación de una red inorgánica tridimensional.

Metodología

Síntesis de la hidroxiapatita

Para realizar la síntesis de HAp se llevaron a cabo el siguiente procedimiento: se prepararon disoluciones de fosfato de sodio (Na_3PO_4), nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_2{\cdot}9H_2O$) y nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) (reactivos Sigma-Aldrich, >96%), cada una de ellas con una concentración 0.1 M. Posteriormente, las disoluciones de nitrato fueron mezcladas y se mantuvieron en agitación mientras se adicionaba gota a gota la disolución de fosfato de sodio. Se probaron diferentes tasas de goteo: 10, 20, 30 y 40 mL/h, cada muestra fue denominada como HAp10, HAp20, HAp30 y HAp40, respectivamente. Al terminar de adicionarse el fosfato de sodio, la disolución resultante se filtró con ayuda de un embudo Büchner y filtros Whatman del no. 5. El material retenido se lavó con agua desionizada. El material obtenido se secó en una estufa a una temperatura de 80°C durante 24 horas.

Caracterización

El material obtenido fue caracterizado a través de 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 con un detector Oxfort, Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip, modelo X'pert, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador BelCat marca Bel Japan.

Resultados y discusión

Microscopia Electrónica de Barrido

Los resultados de SEM de la hidroxiapatita, se presenta en la figura 1, y las micrografías de las muestras de hidroxiapatita con hierro preparadas con diferente tasa de goteo se presentan en la figura 2, se observa una morfología de aspecto poroso muy similar en todos los casos, por lo que se podría concluir que la tasa de goteo no incide en la morfología del material.

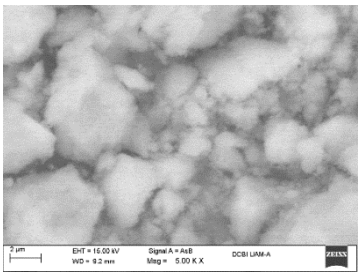
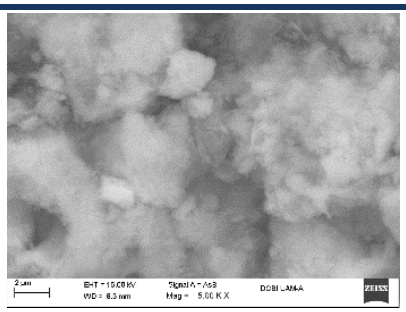
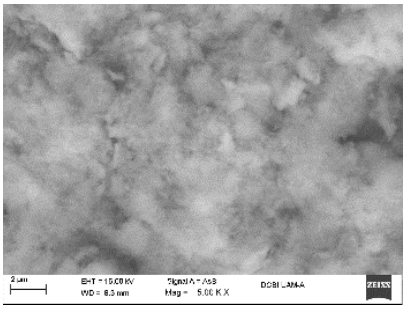


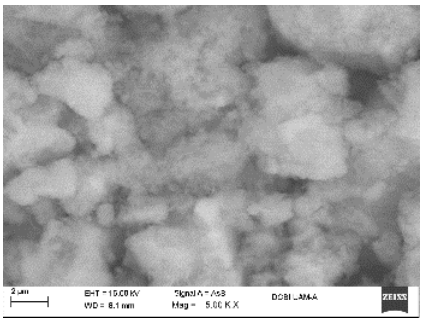
Figura 1. Microfotografia de la hidroxiapatita.



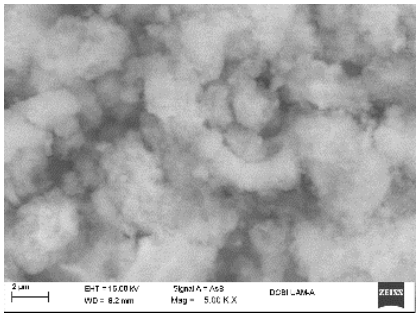
A



B



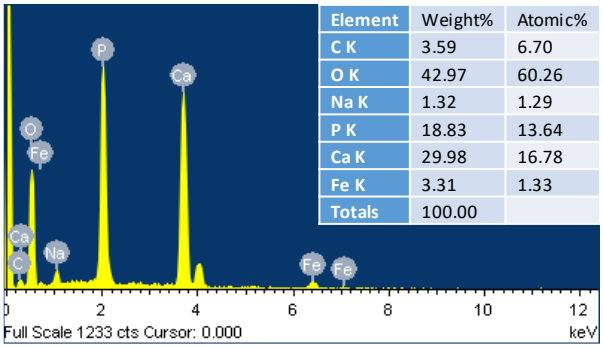
C



D

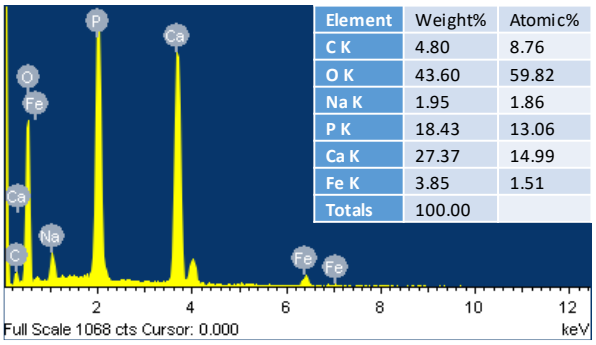
Figura 2. Microfotografias de la hidroxiapatita con hierro a diferentes tazas de goteoe **A**. FeHA01 **B**. FeHA02, **C**. FeHA03, **D.** FeHA04.

En la figura 3 presenta los resultados del análisis elemental para las muestras con hierro a las diferentes tasas de goteo, en todos los casos se comprobó la presencia de hierro en porcentajes en peso de 3 a 5%.



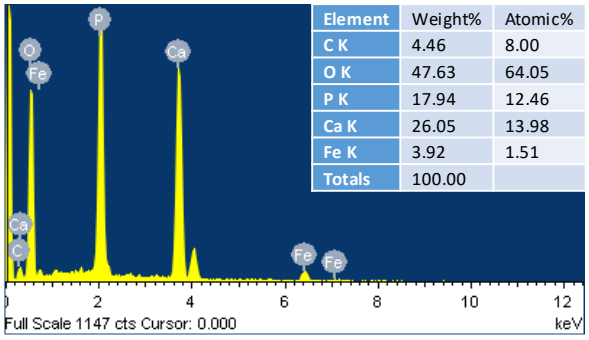
Element	Weight%	Atomic%
C K	3.59	6.70
O K	42.97	60.26
Na K	1.32	1.29
P K	18.83	13.64
Ca K	29.98	16.78
Fe K	3.31	1.33
Totals	100.00	

A



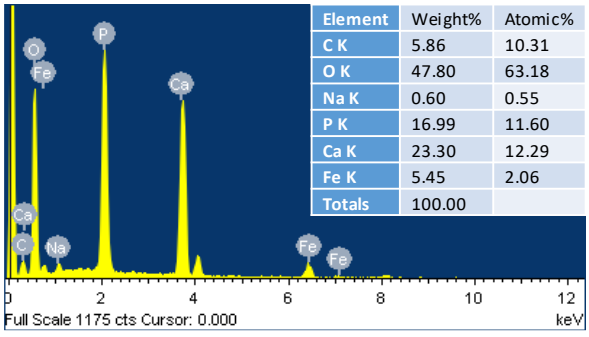
Element	Weight%	Atomic%
C K	4.80	8.76
O K	43.60	59.82
Na K	1.95	1.86
P K	18.43	13.06
Ca K	27.37	14.99
Fe K	3.85	1.51
Totals	100.00	

B



Element	Weight%	Atomic%
C K	4.46	8.00
O K	47.63	64.05
P K	17.94	12.46
Ca K	26.05	13.98
Fe K	3.92	1.51
Totals	100.00	

C



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.86	10.31
O K	47.80	63.18
Na K	0.60	0.55
P K	16.99	11.60
Ca K	23.30	12.29
Fe K	5.45	2.06
Totals	100.00	

D

Figura 3. SEM/EDS de la hidroxiapatira con hierro a diferentes tazas de goteo: **A**. FeHA01 **B**. FeHA02, **C**. FeHA03, **D.** FeHA04.

En la tabla 1 se presentan los resultados del porcentaje en peso de la hidroxiapatita sin hierro y de las muestras con hierro a las diferentes tasas de goteo y en la tabla 2, se reportan los resultados en porcentaje atómico. Se observa que para el caso de la muestra sin hierro el porcentaje en peso en calcio es mayor y este porcentaje se ve disminuido conforme se cambia la tasa de goteo en la muestras con hierro. En particular, para el caso de las muestras con hierro, el contenido en porcentaje en peso se ve incrementado conforme se incrementa la tasa de goteo, auque el mayor porcentaje atómico lo tiene la muestra HAp40 (tabla 2), lo que sugeriría una posible sustitución de hierro por calcio, cuando la tasa de goteo es mayor. También se observa que el contenido atómico del fósforo disminuye conforme se aumenta la tasa de goteo en las muestras con hierro.

Tabla 1. Análisis elemental de las muestras de hidroxiapatita en porcentaje en peso.

Elemento	HAp	HAp10	HAp20	HAp30	HAp40
	Porcentaje en peso				
C	5.08	3.59	4.80	4.46	5.86
O	45.60	42.97	43.60	47.63	47.80
Na	-	1.32	1.95	-	0.60
P	16.85	18.83	18.43	17.94	16.99
Ca	32.47	29.98	27.37	26.05	23.30
Fe		3.31	3.85	3.92	5.45

Tabla 2. Análisis elemental de las muestras de hidroxiapatita en porcentaje atómico.

Elemento	HAp	HAp10	HAp20	HAp30	HAp40
	Porcentaje atómico				
C	9.14	6.70	8.76	8.00	10.31
O	61.59	60.26	59.82	64.05	63.18
Na	-	1.29	1.86	-	0.55
P	11.75	13.64	13.06	12.46	11.60
Ca	17.51	16.78	14.99	13.98	12.29
Fe	-	1.33	1.51	1.51	2.06

Difracción de Rayos X

En la figura 4, se presenta el analisis de XRD de la muestra sin hierro (HAp) y de la muestra con hierro (HAp40), en ambos casos se observan los picos característicos de la hidroxiapatita en el ángulo 2θ a valores de 31.78, 32.178, 33.08, 34.38, 46.68 y 49.58° (ICDD-86-0740). Y no se observa ningún pico de difracción para el hierro, probablemente debido al bajo contenido del mismo o a que el hierro está incorporado en la red cristalina de la hidroxiapatita.

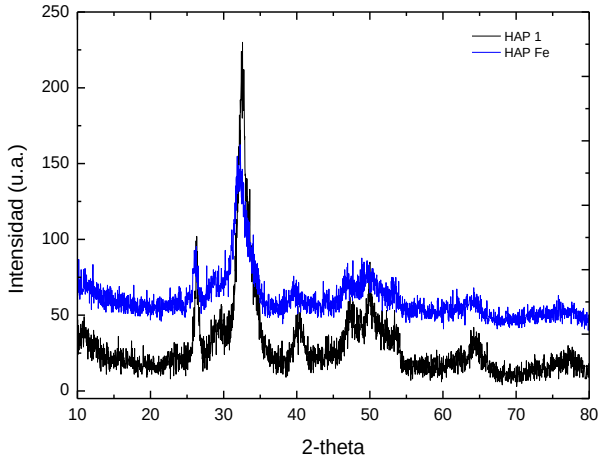


Figura 4. XRD de la muestras sin hierro (HAp) y con hierro (HAp40).

Espectroscopia de Infrarrojo

En la figura 5, se presentan los resultados de FTIR, de todas las muestras preparadas. Se pueden apreciar las bandas características de la hidroxiapatita encontrándose las bandas vibracionales de ν1 PO_4^{3-} alrededor de 962 cm^{-1}, ν2 PO_4^{3-} alrededor de 472 cm^{-1}, ν3 PO_4^{3-} alrededor de 1041 y 1091 cm^{-1} y ν4 PO_4^{3-} alrededor de 565, 602 y 633 cm^{-1}. La banda a 3750 cm^{-1} se debe al grupo apatítico OH^- y los picos amplios alrededor de 3500 (estiramiento) y 1600 cm^{-1} (flexión) se deben a los grupos de agua absorbida (grupo hidroxilo. Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura (Pratap-Reddy et al., 2007; Khachani et al., 2010).

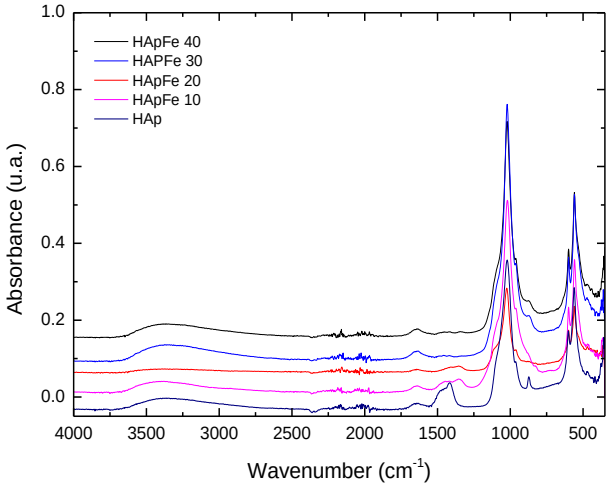


Figura 5. FTIR de la hidroxiapatira con hierro a diferentes tazas de goteo y la HAp.

En la figura 6, se presenta a manera de ejemplo, el análisis TPR de la muestra HAp30 y HAp40, para ambos se presentan picos superpuestos en un rango de temperatura entre 300 y 600°C y de acuerdo a lo que reporta Khachani et al., (2010) solo se presenta la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y no se observa el proceso completo de reducción del óxido de hierro puro, de acuerdo a la siguiente reacción:

$$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$$

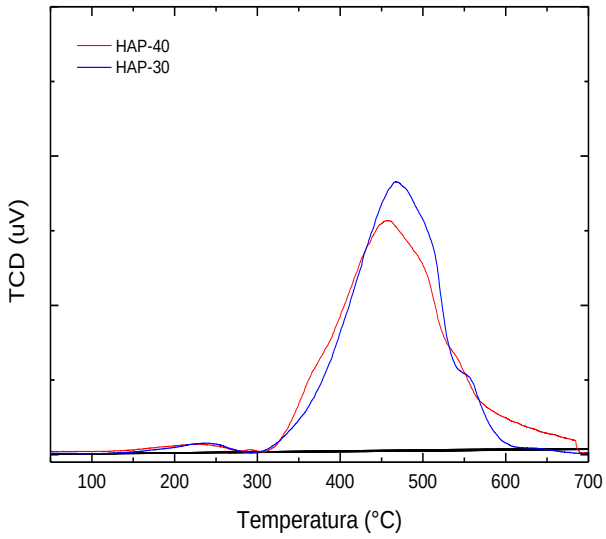


Figura 6. TPR de la hidroxiapatira con hierro HAp40 y HAp30.

Conclusiones

Se demostró que fue posible obtener una hidroxiapatita modificada con hierro por el método húmedo, dado que el uso de HAp también ofrece la posibilidad de generar una composición química modificada y hacer la transición de la forma estequiométrica a la composición deficiente en Ca no estequiométrica. Además, la sustitución de los sitios de Ca^{2+} en HApFe por los cationes divalentes o trivalentes del Fe, puede conducir a la formación de un material estable para mejorar de los rendimientos catalíticos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Fihri A., Len C., Varma R.S., Solhy A. (2017). Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 347, 48-76.

Khachani M., Kacimi M., Ensuque A., Piquemal J-Y. Connan, C., Bozon-Verduraz, F., Ziya, M. (2010). Iron-calcium-hydroxyapatite catalysts: Iron speciation and comparative performances in butan-2-ol conversion and propane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 388, 113-123.

Padayachee D., Dasireddy V.D.B.C., Singh S., Friedrich, H.B., Bharuth-Ram, K., Govender, A. (2017). An investigation of iron modified hydroxyapatites used in the activation of n-octane, *Molecular Catalysis*, 438, 256-266.

Piccirillo C., Castro, P. M. (2017). Calcium hydroxyapatite-based photocatalysts for environment remediation: Characteristics, performances and future perspectives, *Journal of Environmental Management*, 193, 79-91.

Pratap-Reddy M., Venugopal, A., Subrahmanyam, M. (2007). Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental* 69, 164-170.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Pd-SBA-15 como catalizador en la reacción de Suzuki-Miyaura

Hernández Pedroza Mayra[1], Terrés Rojas Eduardo[2], Rojas García Elizabeth[3], Ángeles Beltrán Deyanira[1*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales/Coordinación de Laboratorios. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07730. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Delegación Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
06/septiembre/2019

Palabras clave:
Pd-SBA-15, acoplamiento, Susuki-Miyaura

Keywords:
Pd-SBA-15, croos-coupling, Susuki-Miyaura

RESUMEN

Los silicatos mesoporosos SBA-15 son miembros de una serie de materiales con altas áreas específicas, poros de tamaño definido y superficies fácilmente modificables, los cuales han sido de interés desde hace algunos años en varias ramas de la química para ser usados como adsorbentes y soportes catalíticos. Cuando el SBA-15 se funcionaliza con metales como paladio (Pd), obtenemos sólidos catalíticos útiles en síntesis orgánica. En este trabajo se sintetizaron materiales SBA-15 funcionalizados con Pd “in situ” y “post-síntesis”, los cuales fueron caracterizados y evaluados como catalizadores en una reacción de acoplamiento cruzado tipo Susuki-Miyaura para la obtención de bifenilo.

ABSTRACT

Mesoporous silicate SBA-15 is member of a series of materials with high specific areas, pores of defined size and easily modified surfaces, which have been of interest for some years in various branches of chemistry to be used as adsorbents and catalytic support. When the SBA-15 is functionalized with metals such as palladium (Pd), we obtain useful catalytic solids in organic synthesis. In this work, palladium-functionalized SBA-15 materials were synthesized by "in situ" and "post-synthesis" techniques, which were characterized and then evaluated as catalysts in a Susuki-Miyaura type reaction cross coupling reaction to obtain biphenyl.

Introducción

Las reacciones catalizadas por metales de transición son de gran relevancia en Química Orgánica desde mediados del siglo XX con el surgimiento de las reacciones de acoplamiento basadas en la combinación de reactivos de Grignard y halogenuros de arilo o alquenilos catalizadas por hierro o níquel. Sin embargo, este tipo de reacciones tomaron un mayor auge al utilizar como catalizador al paladio, se logró obtener un método simple para la formación de enlaces C-C (Rico, 2013; Romero, 2010).

Las desventajas que conlleva el uso de paladio como catalizador en las reacciones de acoplamiento es el envenenamiento del mismo, problemas de difusión de los reactivos hacia éste, así como su difícil recuperación y su imposibilidad para ser reusado sumado a las condiciones severas requeridas para que la reacción se lleve a cabo. Por tal motivo, se ha buscado contrarrestar dichos inconvenientes mediante la integración de algunos aspectos de la catálisis heterogénea y homogénea, promoviendo de esta manera la denominada catálisis sostenible (Corma & García, 2002).

Uno de los aspectos que esta última retoma es el uso de los catalizadores heterogéneos soportados, los cuales están constituidos por materiales de estructura porosa (soportes) en donde se encuentra anclada o confinada la fase activa y cuya área específica puede ser sencillamente modificada, además son fáciles de recuperar a través de métodos de separación sencillos como son la filtración o por centrifugación para posteriormente ser reactivados mediante procesos sencillos con el fin de reincorporarse a la reacción en ciclos catalíticos subsecuentes.

Entre los soportes más usados se encuentran los materiales poliméricos y silíceos cuya porosidad proporciona altas áreas específicas fáciles de modificar con la incorporación de funciones orgánicas, metales anclados, entre otros, ampliando su aplicación en diversos procesos químicos para la transformación de productos orgánicos (Baig et. al, 2013; McNamara et.al, 2002), de estos últimos algunos miembros pertenecientes a las familias de materiales mesoporosos M41S como el MCM-41 y MCM-48 y SBA tal como el SBA-15 y SBA-16, han tenido un gran uso en los últimos lustros ya que cumplen con dichas características (Martínez, 2016).

Particularmente el material SBA-15 (SBA, Santa Barbara Amorphous) exhibe interesantes propiedades texturales, como grandes áreas específicas (más de 1000 $m^2 \cdot g^{-1}$), poros de tamaño uniforme (en el intervalo de 4 a 30 nm), y paredes gruesas, entre otras características. La ventaja del uso del material SBA-15 como soporte también incluye su alta relación superficie-volumen, la variabilidad en la composición de su estructura y su alta estabilidad térmica, las cuales han sido de utilidad para sus aplicaciones en distintas ramas de la ciencia las que se exhiben en la figura 1.

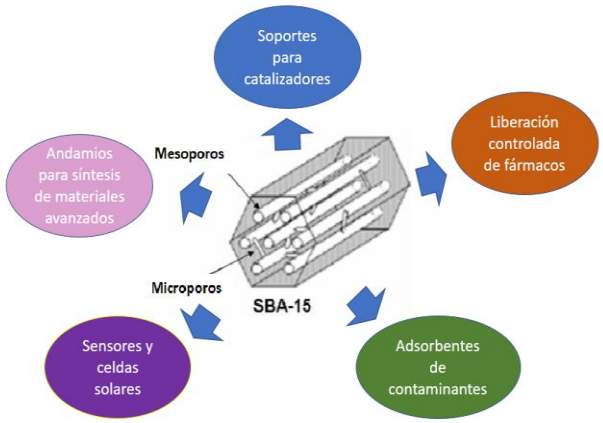


Figura 1. Áreas de aplicación del silicato mesoporoso SBA-15.

Como soporte, el material mesoporoso SBA-15 se ha utilizado exitosamente en muchas reacciones químicas, sobre todo cuando es funcionalizado con grupos orgánicos o por la adición de metales en su estructura. Por ejemplo, cuando se funcionaliza el SBA-15 con metales como Pd, se obtiene un catalizador útil en reacciones de Heck (Wang & Zheng, 2011), en la semihidrogenación de fenilacetileno (Diganta Bhuyan, 2017), "reforming" de etanol (Bhuyan et al., 2017) y reacciones de hidrodesulfuración (Huirache et al., 2013) entre muchas otras.

De entre las reacciones de transformación orgánica de más interés, están las reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición. Estas reacciones constituyen uno de los métodos más sencillos y eficaces para la formación de enlaces carbono-carbono y enlaces carbono-heteroátomo, convirtiéndose en una herramienta muy útil para la fabricación de productos de química fina y farmacéuticos no solo a nivel laboratorio sino también a escala industrial. La reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura es unas de las reacciones de gran importancia en lo que respecta a la formación de enlaces carbono-carbono. En particular mediante reacciones de acoplamiento tipo Susuki-Miyaura, se obtienen derivados del bifenilo, el cual forma parte de una familia de compuestos llamados sartanes integrada por siete estructuras sin incluir algunos derivados de los mismo (Figura 2), a excepción del Eprosartan el resto de los miembros de esta familia de compuestos por la estructura del bifenilo unido a un grupo acido que puede ser un ácido carboxílico, tetrazol o ambos compuestos. Sin embargo, a pesar de que estos presentan estructuras muy similares sus respectivas propiedades farmacocinéticas son totalmente distintas, convirtiéndose en objeto de estudio para su aplicación en

otros campos de la medicina como el Losartan, el cual ha sido estudiado en algunos ensayos clínicos en el tratamiento o cura del VIH y de la nefropatía diabética (Burnier y Brunner, 2000; Ortega et al., 2007; InfoSIDA, 2019).

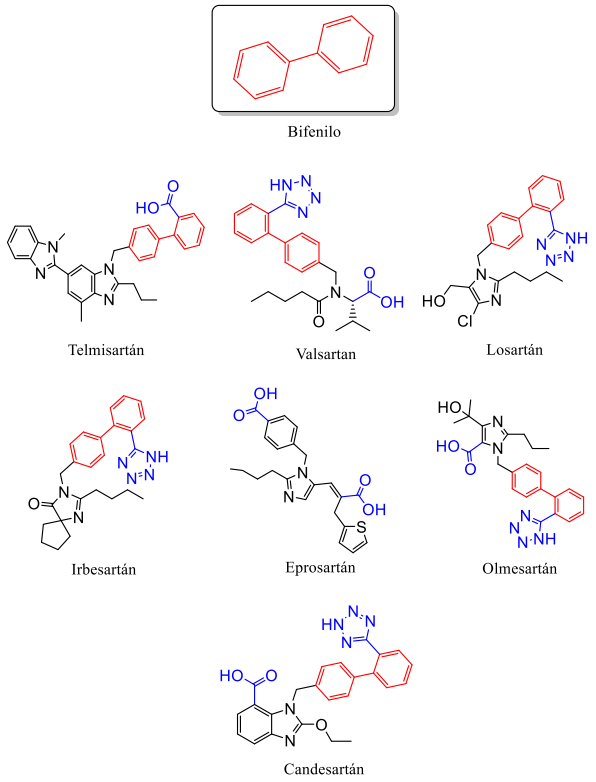


Figura 2. Miembros destacables de los sartanes.

En este trabajo, se funcionalizó el material mesoporoso silíceo SBA-15 con Pd por dos diferentes técnicas, se evaluó y comparó su actividad catalítica en la síntesis de bifenilo mediante la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura asistida por microondas.

Metodología

Síntesis del soporte SBA-15

Se partió de una solución acuosa (Zhao et al., 1998) del tensoactivo no iónico denominado Pluronic F123, 4.1 g de F123 en 125 mL de agua y 20.1 mL de HCl (Merck, 37%), posteriormente se agregó la fuente de silicio (9.1 ml de TEOS). La solución resultante se agitó por 30 min y posteriormente se dejó por 24 horas a 40°C, seguida de otras 24 h a 100 °C. El sólido se recuperó por filtración y se lavó con agua, una vez seco, se calcinó a 540°C por 4 horas en un flujo de aire (Zhao et al., 1998).

Impregnación "in situ"

Para la síntesis del Pd-SBA-15 "in situ" se procedió de la misma manera descrita en la sección anterior sólo que ahora se adicionó 0.075 g de la sal de Pd precursora en la solución del tensoactivo y después se realizó el procedimiento subsecuente. Hasta llegar a la calcinación del sólido.

Impregnación "post síntesis"

En la síntesis del Pd-SBA-15 "post síntesis" se tomaron 155 mg del soporte calcinado y se agregó a una solución 1:1 etanol:agua conteniendo 0.019 mg de la sal de Pd disuelta, se procedió después a evaporar bajo presión reducida hasta tener el sólido impregnado y seco. Tanto el soporte como los materiales impregnados se caracterizaron por DRX, SEM-EDS, fisisorción de N_2 y FT-IR.

Evaluación catalítica

Se hicieron reaccionar 0.5 mmol de Iodo benceno **1** con 0.6 mmol de ácido fenil borónico **2** en 3ml de etanol, se usaron 20 mg de SBA-15 (blanco) y la misma cantidad de soportes impregnados por ambos métodos, y se usaron en cada ensayo 27 mg de K_2CO_3 (Figura 3), la reacción se llevó a cabo en un tubo de vidrio con tapón y con un agitador magnético, en el reactor de microondas CEM Labmate, a 120°C (potencia inicial de 60W) por 10 minutos, para obtener el bifenilo **3**.

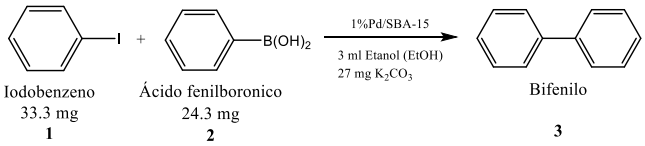


Figura 3. Esquema de la reacción de Suzuki-Miyaura (Alonso Marañón, 2012).

Al término de la reacción, la solución se filtró para recuperar el catalizador, se realizaron dos extracciones con 20 mL CH_2Cl_2:H_2O, y se utilizó sulfato de sodio anhidro para secar la fase orgánica, se filtró nuevamente el extracto orgánico para retirar el sulfato de sodio, finalmente se evaporó a sequedad el producto orgánico para analizarlo por cromatografía de gases con detector FID y de masas, así como por FT-IR. (Ángeles, 2007).

Resultados y discusión

Caracterización del SBA-15 y Pd- SBA-15

En el difractograma de la figura 4, se comparan los patrones de difracción del SBA-15 y de los Pd-SBA-15.

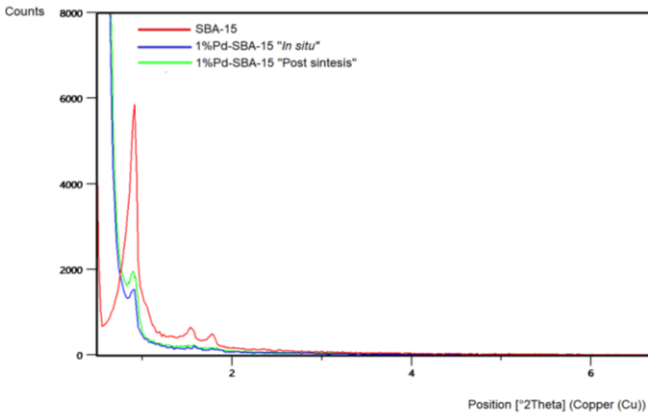


Figura 4. Difractograma de los materiales SBA-15 y 1%Pd-SBA-15 funcionalizado "in situ" y "post síntesis".

En el soporte se observan tres picos en 2θ = 0.9°, 1.54° y 1.78° que corresponden a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200), respectivamente y que son característicos de la estructura hexagonal del SBA-15. Cuando el material se dopa con el Pd se aprecia una disminución notable de la intensidad de los picos y un ligero corrimiento a la derecha de los mismos, debido a la incorporación del metal.

En la micrografía del soporte antes de la impregnación (Figura 5) se observan esferas de tamaño variable pero cercano a las 3 µm. En el material Pd-SBA-15 "in situ" (Figura 6) se aprecia una disminución del tamaño de las esferas así como material amorfo, debido a la incorporación del metal en el soporte. En la Figura 7, se nota que al incoportar "post síntesis" a el Pd, no se alteró la morfología del soporte. Para observar la distribución del metal en el Pd-SBA-15 "post síntesis" (Figura 8), se utilizó el detector de electrones retrodispersos, con el cual se distinguen cúmulos de la sal de paladio sobre el soporte.

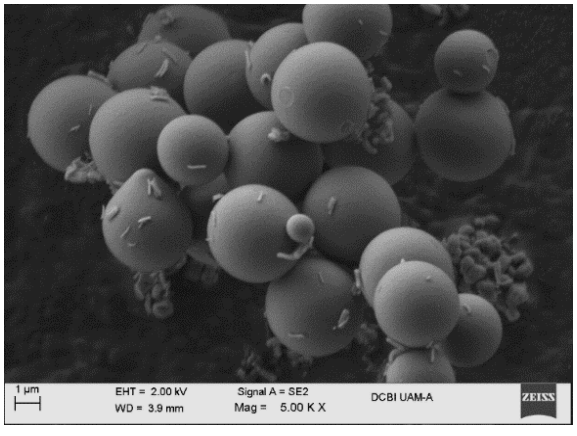


Figura 5. Micrografía del material SBA-15.

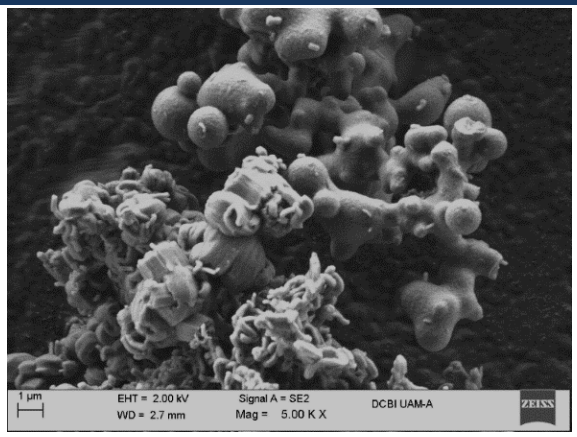


Figura 6. Micrografía del material 1% Pd-SBA-15 "in situ".

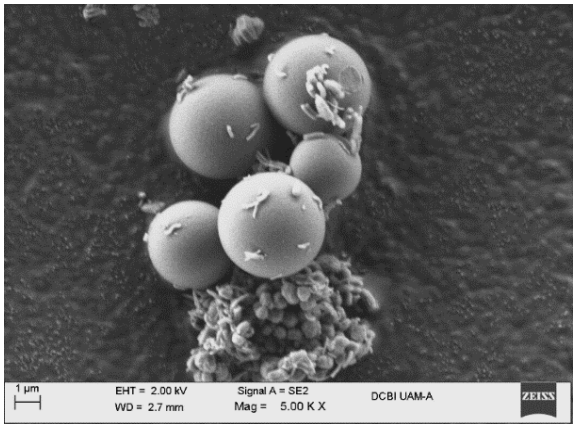


Figura 7. Micrografía del material 1% Pd-SBA-15 "Post síntesis" usando detector de electrones secundarios.

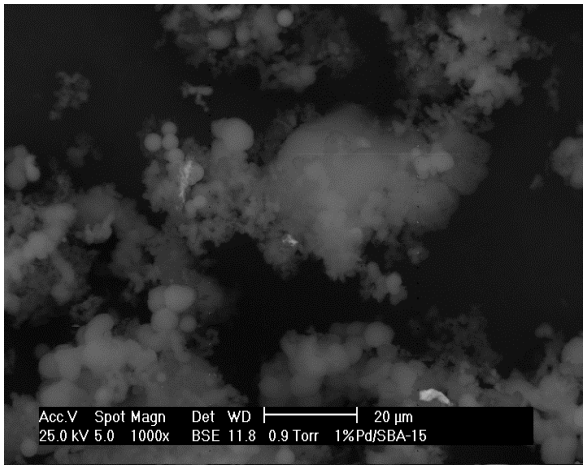


Figura 8. Micrografia 1%Pd-SBA-15 "Post síntesis" con detector de electrones retrodispersos.

En el espectro EDS del material 1%Pd-SBA-15 impregnado "post síntesis", se detectó la presencia de cumulos de Pd (Figura 9).

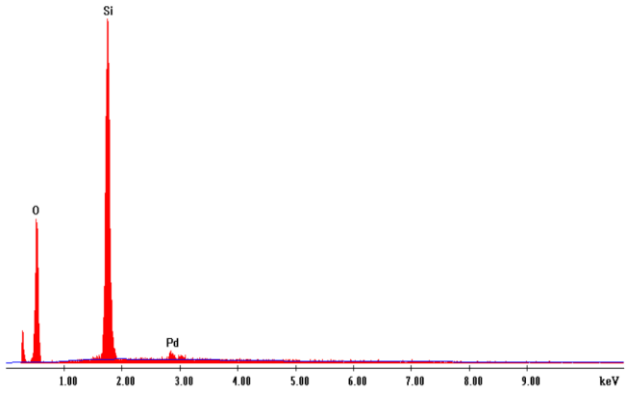


Figura 9. Espectro EDS del material 1%Pd-SBA-15 "post síntesis".

Los espectros de infrarrojo de los materiales SBA-15 son similares con y sin Pd, como ejemplo se muestra el espectro del soporte sin impregnar en el que se destacan las bandas correspondientes a los grupos silanol (cercanas a los 3600 cm^{-1}), así como las bandas debidas a las vibraciones de flexión y estiramiento de los enlaces Si-O-Si en 1088, 803 y 462 cm^{-1}, como se aprecia en la figura 10.

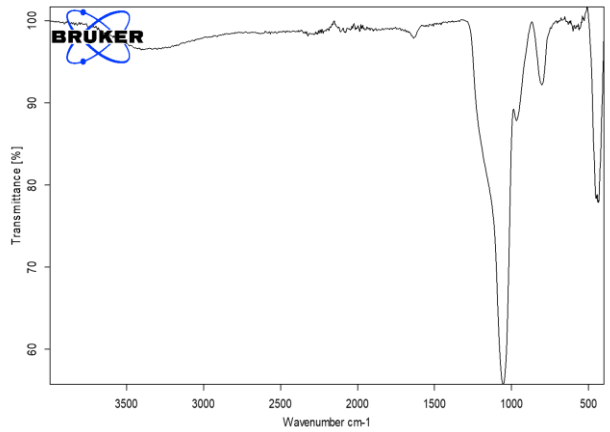


Figura 10. Espectro de infrarrojo del material SBA-15.

En las figuras 11, 12 y 13, se observan las isotermas de adosrción-desorción de nitrógeno tanto del soporte (SBA-15) como del material impregnado con Pd (1%Pd-SBA-15). Ambas isotermas corresponden al tipo IV de la clasificción de la IUPAC, que son típicas de los materiales mesoporosos, muestran un lazo de histéresis tipo H1 la cual es indicativo de una distribución de tamaño de poros estrecha. Es importante destacar que no hubo cambio significativo del material una vez que se le impregnó con Pd.

Las propiedades texturales de ambos materiales, soporte e impregnado se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 1. Propiedades texturales del material mesoporoso SBA-15, asi como de los caralizadores 1%Pd-SBA-15.

Material	Área específica ($m^2.g^{-1}$)	Vol. de poro ($cm^3.g^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (nm)
SBA-15	723	1.024	5.66
Pd-SBA-15 "post síntesis"	641.52	1.18	7.39
Pd-SBA-15 "in situ"	709.7	0.828	44.66

Como se aprecia en la tabla 1, se presentó una disminución del área esécífica del material cuando se impregnó con el Pd, lo cual era esperado por la incorporación del metal con respecto al volumen y el diámetro del oro, no se observó un cambió significativo del soporte con respecto al material impregnado.

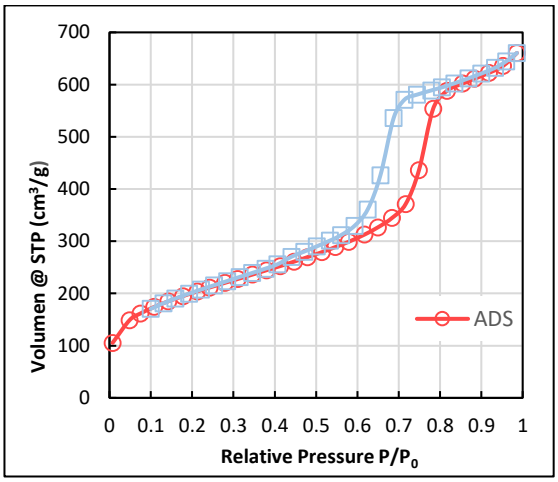


Figura 11. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno del material SBA-15.

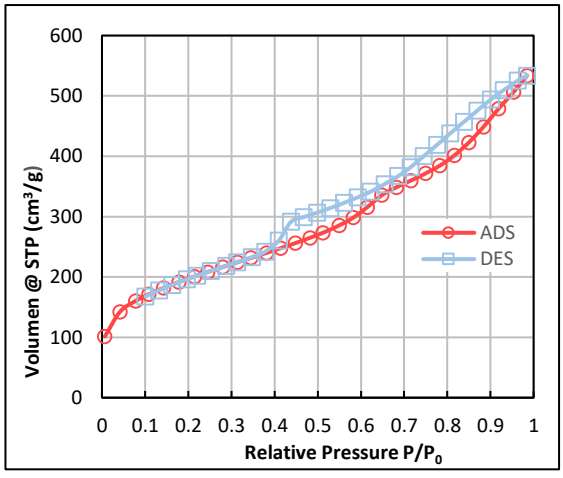


Figura 12. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno del catalizador 1%Pd-SBA-15 "in situ".

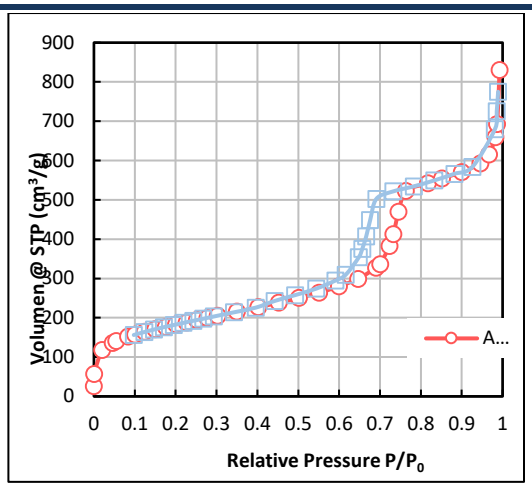


Figura 13. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno del catalizador 1%Pd-SBA-15 "post síntesis"

Evaluación catalítica

Los resultados de las reacciones de evaluación catalítica tanto del soporte SBA-15 como de los materiales con paladio (1%Pd-SBA-15) se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica.

Catalizador	% prod. (3) t = 40 min
SBA-15	--
1%Pd-SBA-15 "in situ"	79%
1%Pd SBA-15 "post sintesis"	91%

En el cromatograma de la Figura 14, se observa un solo pico con tiempo de retención de 5.95 min que corresponde al Bifenilo y su correspondiente espectro de masas (Figura 15) en modo ionización química positiva, se aprecian los iones moleculares correspondientes al producto con masa molecular M de 154 u.m.a. En el espectro de infrarrojo de la figura 16 se resaltan las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los C–H del anillo aromático en 3100-3000 cm^{-1} y las vibraciones C=C en la zona de 1500 cm^{-1} las cuales son indicativas de la presencia de bifenilo.

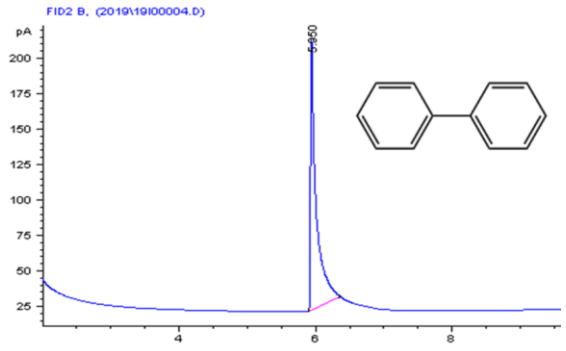


Figura 12. Cromatograma del bifenilo.

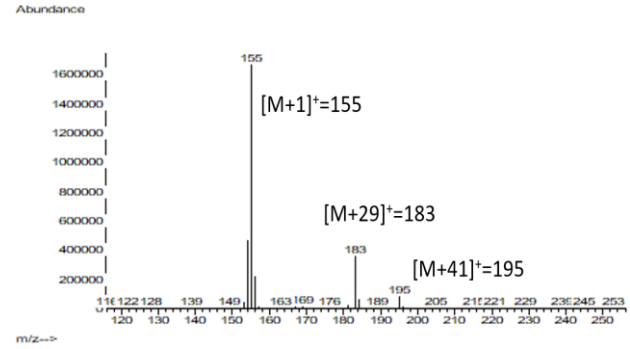


Figura 13. Espectro de masas correspondiente al bifenilo.

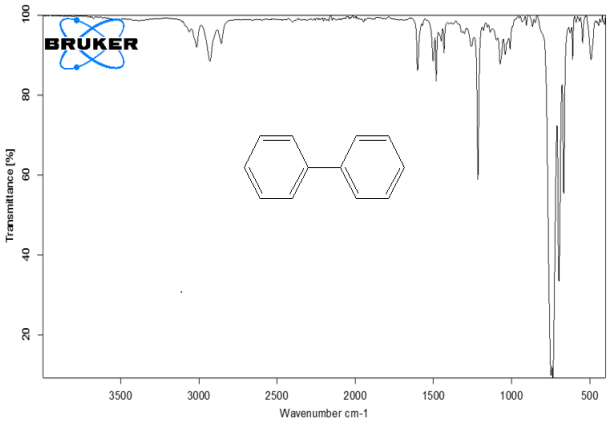


Figura 14 Espectro de infrarrojo del bifenilo.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales porosos SBA-15 y fueron funcionalizados con paladio "in situ" y "post síntesis" con sus características estructurales y resultaron activos en la reacción de obtención de bifenilo mediante una reacción de acoplamiento tipo Susuki-Miyaura. El material funcionalizado con Pd "post síntesis" resultó más activo debido a la mejor dispersión del Pd, por otro lado, el SBA-15 dopado "in situ" resulto menos activo por la poca cantidad de Pd contenida en su estructura, misma que no fue posible cuantificar por EDS pero en cantidad suficiente para favorecer la obtención del bifenilo.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido de la UAM-Azc por los microscopias y EDS srealizados, agradecemos al LQM por los recursos provenientes del Proyecto Divisional CB010-13 de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Alonso Marañón L. (2012). Diversidad molecular mediante reacciones de acoplamiento cruzado. Tesis de Licenciatura. Universidad de Coruña.

Ángeles D. M. (2007). Obtención y utilización de materiales tipo hidrotalcitas en reacciones de acoplamiento. Tesis de Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco.

Baig R. B. N., & Varma R. S. (2013). Copper on chitosan: A recyclable heterogeneous catalyst for azide-alkyne cycloaddition reactions in water. Green Chemistry, 15(7), 1839–1843. https://doi.org/10.1039/ c3gc40401c

Burnier M., & Brunner H.R. (2000). New drug classes Angiotensin II receptor antagonists. *The Lancet,* 355, 637–645.

Bhuyan D., Selvaraj K., & Saikia, L. (2017). Microporous and Mesoporous Materials Pd @ SBA-15 nanocomposite catalyst : Synthesis and ef fi cient solvent- free semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions, 241, 266–273.

Corma A., & García H. (2002). Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. *Chemical Reviews*, 3837-3892.

Huirache Acuña Rafael, Nava Rufino, Peza-Ledesma Carmen L., Lara Romero Javier, Alonso-Núñez Gabriel, Pawelec Barbara, R. M. E. M. (2013). SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts. *Materials*, 6, 4139–4167.

InfoSIDA (2019), Losartan. 29 de abril de 2019 de https://infosida.nih.gov/drugs/567/losartan/0/patient.

McNamara, C. A., Dixon, M. J., & Bradley, M. (2002). Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. *Chemical Reviews,* 102(10), 3275–3300.

Martínez Esteban, V. A. (2016). Diseño de catalizadores basados en nanopartículas de Paladio para reacciones de interés sintético. Recuperado en https://www.icc-cpi.int/iccdocs/otp/161114-otp-rep-PE-Ukraine.pdf

Ortega M. R. (1996). Participacion de la angiostensina II en el reclutamiento de celulas inflamatorias y en la fibrosis renal. Universidad complutense de Madrid

Rico L. F. (2013). Síntesis de olefinas polisustituídas y heterociclos, Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo

Romero G. A. (2010). Reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. *Revista Química PUCP*, 24(1–2), 17–21.

Wang P., & Zheng X. (2011). Pd / SBA-15 nanocomposite : Synthesis , structure and catalytic properties in Heck reactions. *Powder Technology*, 210(2), 115–121. https://doi.org/10.1016/j.powtec. 2011.03.004

Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., & Stucky G. D. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, 279(5350), 548–552. https://doi.org/10.1126/science.279.5350.54

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Hidrotalcita Cu/Al sintetizada por microondas como catalizador en la síntesis de un triazol derivado de benzimidazol

Santiago Lozano Betzaida[1], Rojas García Elizabeth[2], Ángeles Beltrán Deyanira[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340. México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
06/septiembre/2019

Palabras clave:
Triazol, hidrotalcita, benzimidazol

Keywords:
Triazol, hidrotalcite, benzimidazole

RESUMEN

Desde hace tiempo se ha investigado en nuevas alternativas para la síntesis de hidrotalcitas, siendo la técnica asistida por microondas, una alternativa rápida y eficiente para la obtención de diversos materiales. En este trabajo se sintetizó una hidrotalcita Cu/Al (3:1) con estructura cristalina mediante tratamiento asistido por microondas, en condiciones más suaves que las reportadas en la literatura, se obtuvo después el óxido mixto correspondiente. Ambos materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y fisisorción de nitrógeno. Después tanto la hidrotalcita Cu/Al como su óxido mixto, se emplearon como catalizadores en la reacción de obtención de un triazol derivado de benzimidazol. El producto fue plenamente identificado.

ABSTRACT

Since long time ago new alternatives for the synthesis of hydrotalcites have been investigated, being the microwave-assisted technique, a fast and efficient alternative to obtain various materials. In this work a Cu/Al hydrotalcite (3: 1) with crystalline structure was synthesized by microwave-assisted treatment, under milder conditions than those reported in the literature, the corresponding mixed oxide was then obtained. Both materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and nitrogen fisisorption. Then, the Cu/Al hydrotalcite and its mixed oxide, were used as catalysts in the reaction to obtain a triazole derived from benzimidazole. The product was fully identified.

Introducción

Las hidrotalcitas son materiales cerámicos que tienen una estructura similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo, dichos octaedros se unen por las orillas formando láminas infinitas, las cuales están apiladas y se mantienen unidas entre sí por puentes de hidrógeno. Una estructura del tipo hidrotalcita se forma cuando una fracción de los cationes divalentes es reemplazada, isomórficamente, por cationes trivalentes de radio iónico similar al del Mg^{2+}, de manera tal que las láminas adquieren una carga positiva. Dicha carga es compensada por aniones que se sitúan en la región interlaminar, junto con moléculas de agua de hidratación. (Figura 1).

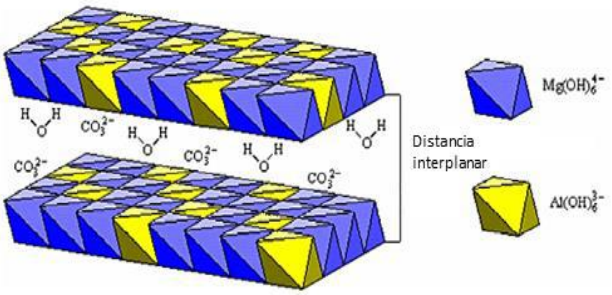
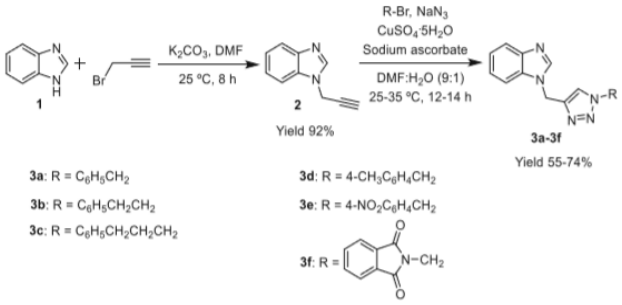


Figura 1. Estructura de una hidrotalcita.

Es posible preparar una amplia variedad de compuestos con la estructura de la hidrotalcita puesto que tanto el anión interlaminar como los cationes típicos de las hidrotalcitas Mg^{2+} y Al^{3+} pueden sustituirse por otros cationes para dar un gran número de sólidos con propiedades distintas y aplicaciones específicas. Los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} pueden sustituir hasta un 45% de los iones $Mg^{2+,}$ aunque todos los cationes divalentes que presenten un radio iónico similar al del Mg^{2+} pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita, existen cationes que a pesar de tener un radio iónico adecuado no precipitan en forma de hidrotalcita y lo hacen de manera diferente, como por ejemplo el cobre que lo hace en forma de malaquita [$Cu(OH)_2 \cdot CO_3$]. Esto se debe a que esta estructura octaédrica distorsionada es energéticamente más favorable (efecto Jahn Teller).

Las hidrotacitas Cu/Al se han sintetizado por tratamiento asistido por microondas (Ramos et al., 2015), con la cual se obtienen materiales cristalinos en tiempos cortos y con características comparables con los obtenidos por técnicas tradicionales, como tratamiento hidrotérmico y sol-gel.

Recientemente encontramos que se describe en la bibliografía química la preparación de triazoles derivados de benzimidazol (Wood y Alan, 2008), en condiciones de catálisis homogénea, a los cuales se les determinaron sus propiedades anti microbianas (Mendoza, 2007; Kaushik et al., 2016) esquema 1.



Esquema 1. Síntesis del Triazol derivado de benzimidazo.

Los derivados azufrados del imidazol y benzimidazol, 2-mercaptoimidazol, (Wood, 2008) (MI) (Alvarez et al., 2009), 2-mecaptobenzimidazol (MBI) (Morales et al., 2007) y mono-triazol (MBIMT) y di-triazol (MBIDT), (Y, 2014) derivados de éstos últimos, han demostrado ser eficientes inhibidores de la corrosión ácida del acero API 5L X52, componente de los ductos de transporte de petróleo y combustibles.

En el Laboratorio de Química de Materiales del Área de Química del Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, se ha trabajado en la síntesis y evaluación de hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos en reacciones de transformación y síntesis orgánica; así como, en la síntesis de 1,2,3-triazoles mono y ditriazoles derivados de uracilo y timina y monotriazoles derivados de 2-mercap-tobenzoimidazol, mediante reacciones de cicloadición dipolares en condiciones de catálisis homogénea, los cuales demostraron ser inhibidores de la corrosión ácida de aceros. En este trabajo se planteó el uso de un catalizador sintetizado por la técnica asistida por microondas, en la reacción de obtención de un triazol derivado de benzimidazol.

Metodología

Síntesis de la hidrotalcita Cu/Al y del óxido mixto

En un vaso de precipitados de 500 ml se colocaron 3.86 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ con 3.12 g de $Al(NO_3) \cdot 9H_2O$ en 30 ml de agua des ionizada. Se mantuvo en agitación continua hasta alcanzar una temperatura de 40°C, (pH inicial de 5), se incrementó la temperatura a 70°C agregando gota a gota solución de Na_2CO_3 0.5M (66 ml, tiempo aproximado de 90 min), se obtuvo un pH de 11 y se formó un gel verde agua que se trató en un reactor de microondas CEM Labmate® a 90 W, 70°C, durante 5min, posterior al tratamiento se obtuvo una suspensión con un pH entre 9 y 10 color verde. El sólido se recuperó por filtración y se secó en una estufa a 110°C durante 18 hrs. Después del

secado, el sólido HTs Cu/Al (3.57g) se trituró en un portero de ágata. Posteriormente, para la calcinación se colocó una porción de HTs Cu/Al en una mufla tubular a 540°C en un flujo de nitrógeno grado cromatográfico (100 ml/min) durante 6 horas con una rampa de temperatura de 2°C/min, obteniéndose así la HTc Cu/Al.

Tanto la hidrotalcita seca denominada HTs Cu/Al como el óxido mixto obtenido con la calcinación nombrado HTc Cu/Al, fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), espectrometría de infrarrojo (FT-IR) y fisisorción de nitrógeno.

Propargilación del benzimidazol

En un matraz volumétrico se disolvieron 0.50 gr de benzimidazol **1** en 25 ml de dimetilformamida (DMF), la mezcla se dejó en agitación durante 15 minutos. Posteriormente, se agregaron 1.16 g de K_2CO_3 y se mantuvo en agitación durante una hora. Después, se adicionaron 0.45 ml de bromuro de propargilo **2**, gota a gota, la mezcla de reacción se dejó en agitación durante 18 hrs a temperatura ambiente. Después, se realizó una mini extracción con una mezcla de agua con acetato de etilo (AcOEt) y se monitoreó por cromatografía de placa fina con un sistema de AcOEt:Hexano (9:1). Al consumirse la materia prima, se procedió a extraer en un embudo de separación con AcOEt y se hicieron lavados con NH_4Cl (3 x 15 ml), seguido de otro lavado con una solución de NaCl. Se secó la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro, seguido de filtración y finalmente el producto se evaporó a sequedad bajo presión reducida. El producto se purificó por cromatografía en columna, obteniendo un producto final **3** de 420 mg con un rendimiento de 84%. (Figura 2).

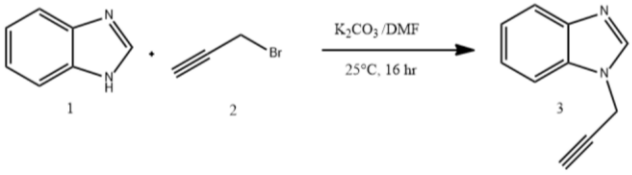


Figura 2. Reacción de obtención del benzimidazol propargilado.

Síntesis del triazol del benzimidazol

En un tubo de vidrio equipado con un agitador magnético se colocaron 10.5 mg de HTs Cu/Al o HTc Cu/Al y 98 mg de azida de sodio **4**. En seguida se agregaron 2 ml de una solución $EtOH/H_2O$ (1:1), se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se agregaron 0.135 ml de bromuro de bencilo **5** y 156.18 mg de benzimidazol propargilado **3**. Se colocó el tubo en el reactor de microondas a 30W, 80°C y agitación vigorosa durante 10 minutos, posteriormente se retiró el catalizador por filtración y se realizó una extracción liquido-liquido con 20 ml de una solución diclorometano: agua, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se secó bajo presión reducida y finalmente en la línea de vacío por 10 min. Los rendimientos obtenidos del producto **6** se muestran en la Tabla 2. (Figura 3)

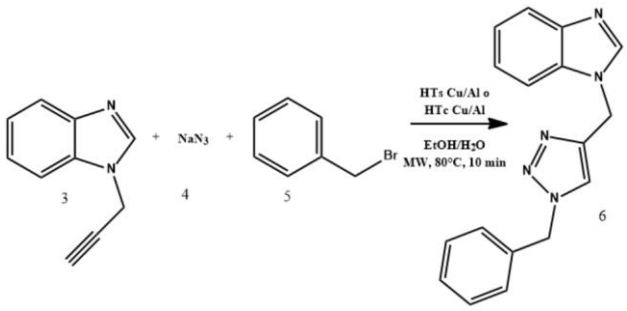


Figura 3. Reacción de obtención del triazol derivado de benzimidazol.

Todos los reactivos se utilizaron sin previa purificación y de marca Aldrich. Los compuestos **3**, y **6**, se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, cromatografía de gases con detector de masas y resonancia magnética nuclear de protón y carbono 13.

Resultados y discusión

El difractograma de la figura 4, corresponde a la HTs Cu/Al en el cual se muestran las dos fases presentes en el material que son la hidrotalcita cobre aluminio y la malaquita ambas con estructura monoclínica y con códigos de referencia (ICCD) 00-002-0345 y 00-001-0959 respectivamente.

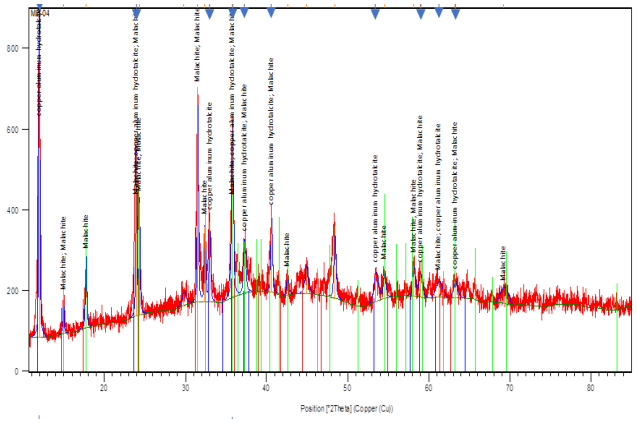


Figura 4. Difractograma de la HTs Cu/Al.

En el espectro de infrarrojo de la HTs Cu/Al (Figura 5), se observan las bandas que están entre 3000 y 3500 cm^{-1} (3406.51 cm^{-1}) características de la vibración de estiramiento de los grupos -OH, en la región interlaminar, una banda en 1504.85 cm^{-1} atribuida a los grupos -OH de las moléculas de agua, la banda característica de los carbonatos a 1395.38 cm^{-1} con lo que se confirma la presencia de estos iones, además los nitratos que fueron

precursores de este material en las bandas entre 1000 y 1400 cm^{-1}. Finalmente, las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces Al-O y Cu-O del material laminar se observan entre 800 y 400 cm^{-1}.

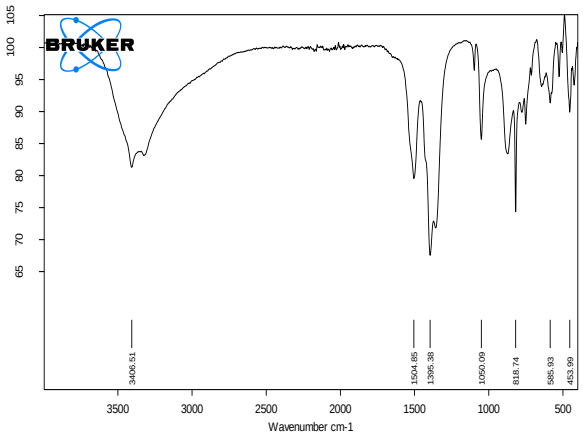


Figura 5. Espectro de infrarrojo de la HTs Cu/Al.

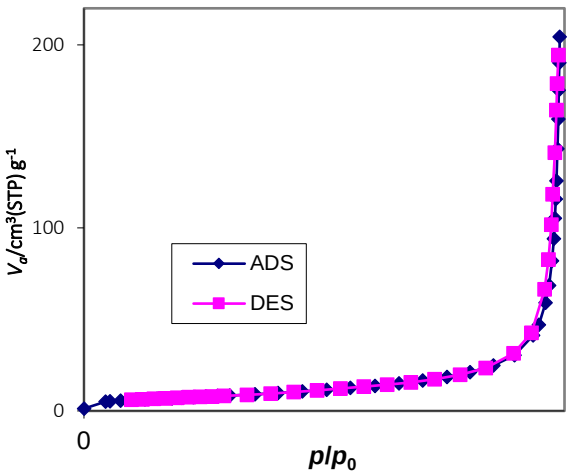


Figura 6. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la HTs Cu/Al.

En la isoterma de fisisorción del material HTs Cu/Al (Figura 6) presenta un lazo de histéresis muy estrecho, lo que denota una distribución uniforme del tamaño de poros además de que presenta la forma III de la clasificación en la IUPAC y que es típica de materiales con estructura laminar.

En la micrografía obtenida con el detector de electrones secundarios (Figura 7) de la hidrotalcita de cobre se aprecia una morfología típica de este material, descrita como cúmulos de pequeños cristales de material laminar.

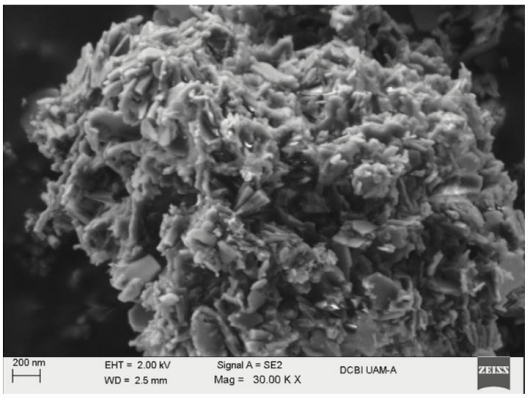


Figura 7. Micrografía de la HTs Cu/Al.

En el espectro de emisión del material (Figura 8) se destaca la presencia de los tres elementos presentes en el sólido (Cu, Al y O) así como carbono de los carbonatos interlaminares.

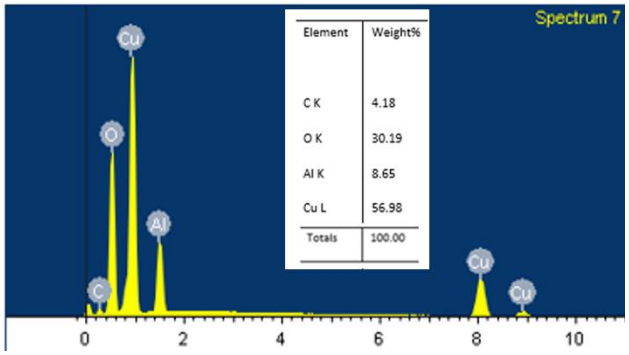


Figura 8. Espectro de emisión de la HTs Cu/Al.

Después del tratamiento térmico de la hidrotalcita, (Figura 9) se obtuvo el óxido mixto, por difracción de rayos X se identificó la fase óxido de cobre con estructura monoclínica con referencia 98-008-7122.

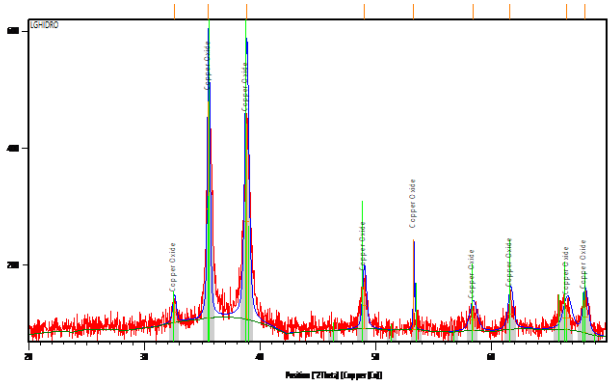


Figura 9. Difractograma del HTc Cu/Al.

La isoterma del material HTc Cu/Al no presenta diferencia notable con respecto al del material seco, tiene la misma forma de acuerdo a la IUPAC y presenta también un lazo de histéresis estrecho, lo cual indica una distribución uniforme del tamaño de sus cavidades. (Figura 10).

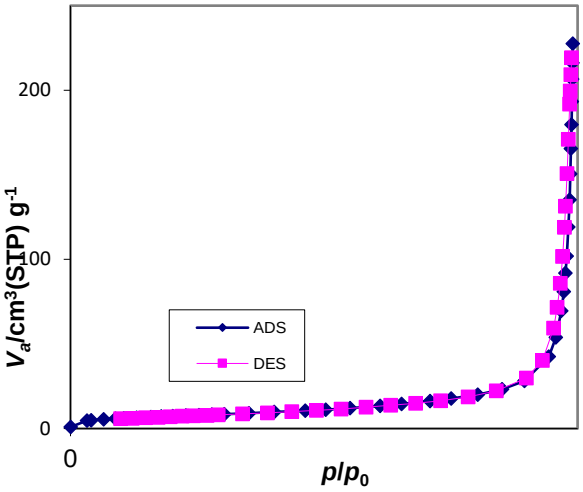


Figura 10. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la HTc Cu/Al.

Un comparativo de las propiedades texturales de ambos materiales es el que se presenta en la tabla 1. Se aprecia un aumento en el área específica, diámetro de poro y volumen de poro en el óxido mixto con respecto al material recién sintetizado.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales HTs Cu/Al y HTc Cu/Al.

Material	Área (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Vol. De poro (cm^3/g)
HTs	26.427	47.399	0.3131
HTc	27.457	49.278	0.3383

En el espectro de infrarrojo del óxido obtenido HTc Cu/Al, (Figura 11) se observa una disminución de la intensidad de la banda característica de los grupos hidroxilos en 3600 cm^{-1}, ya no se aprecian las bandas correspondientes a los carbonatos y nitratos, solo se observan las vibraciones de los enlaces M-O-M en 840 cm^{-1} que corresponden al óxido mixto.

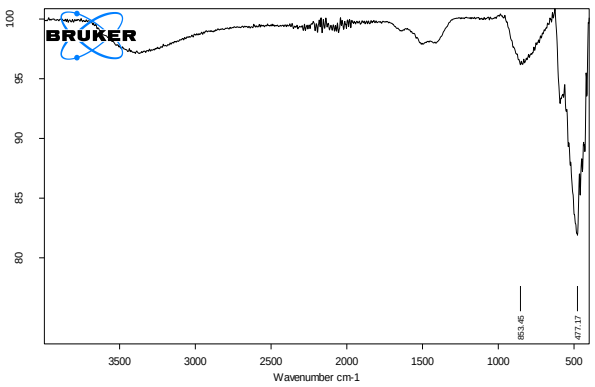


Figura 11. Espectro de infrarrojo de la HTc Cu/Al.

En la micrografía del material (Figura 12) después de la calcinación se observa una morfología similar, conservándose la aglomeración de cristales que se aprecian más pequeños a los de la muestra antes del proceso térmico.

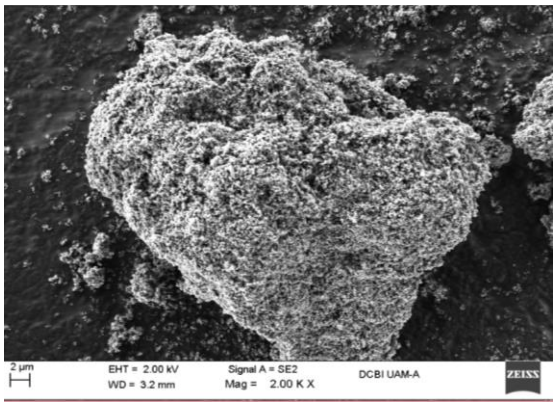


Figura 12. Micrografía de la HTc Cu/Al.

El espectro de emisión de la HTc Cu/Al se observa que la composición no varía significativamente, salvo por la ausencia del carbono de los carbonatos que originalmente tenía el material laminar.

Los resultados de la evaluación catalítica en la síntesis del triazol derivado del benzimidazol se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Síntesis del triazol derivado del benzimidazol catalizado por HTs Cu/Al y HTc Cu/Al.

Catalizador	Rend. 6
---	--
HTs	72%
HTc	84%

El producto **3** puro se analizó por cromatografía de gases con detector de masas.

En la figura 13 se observa un solo pico con tiempo de retención de 6.07 min que corresponde al benzimidazol propargilado pues en el espectro de masas obtenido en modo de ionización química con metano como gas de reacción del producto con masa molecular 156 g/mol se observan los iones $[M+1]^+ = 157$, $[M+29]^+ = 185$, $[M+41]^+ = 197$, que corresponden al alquino. (Figura 14).

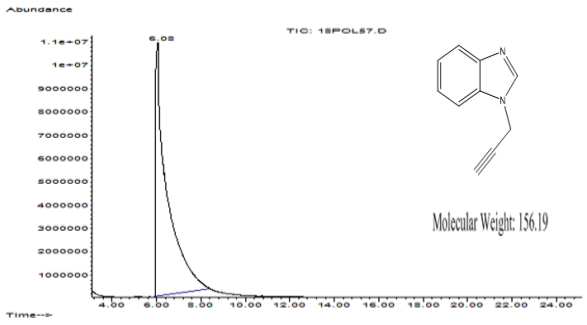


Figura 13. Cromatograma del producto **3**.

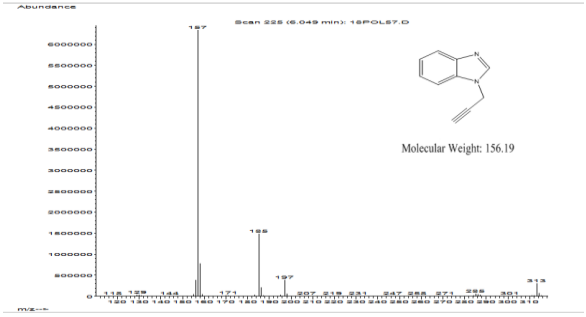


Figura 14. Especto de masas del producto **3**.

En el espectro Infra rojo para el bencimidazol propargilado se puede apreciar la banda característica para el alquino en 2124.03 cm^{-1}. Se observan también los estiramientos del anillo aromático en 3090.91 cm^{-1}. Para el grupo amino se observa estiramientos en 1614.9 cm^{-1}. (Figura 15).

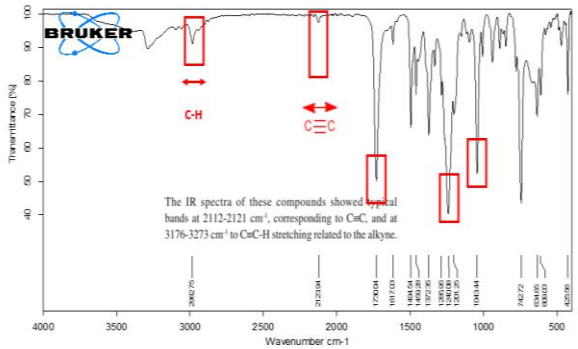


Figura 15. Especto de infrarrojo del producto **3**.

Los espectros de resonancia magnética de protón y de carbono 13 del producto **3,** se muestran en las figuras 16 y 17 respectivamente y corresponden a la estructura del compuesto.

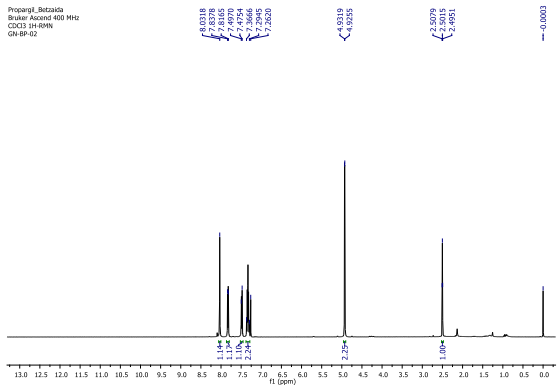


Figura 16. Especto de ^{1}H-RMN del producto **3**.

En la figura 17 se presenta el espectro de infrarrojo del triazol **6**. En dicho espectro se puede apreciar la banda característica de los grupos aromáticos con estiramientos y combinaciones en 3136.87 cm^{-1}. Para el grupo amino NH se observan estiramientos en 1614.89 cm^{-1} y por último para los CH_2 se observan bandas de flexión en 2851.92 cm^{-1}.

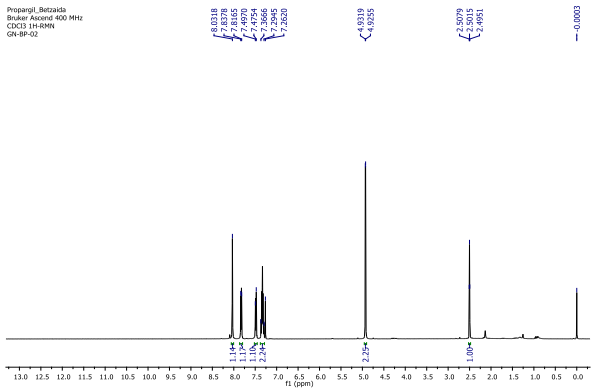


Figura 17. Especto de ^{13}C-RMN del producto **3**.

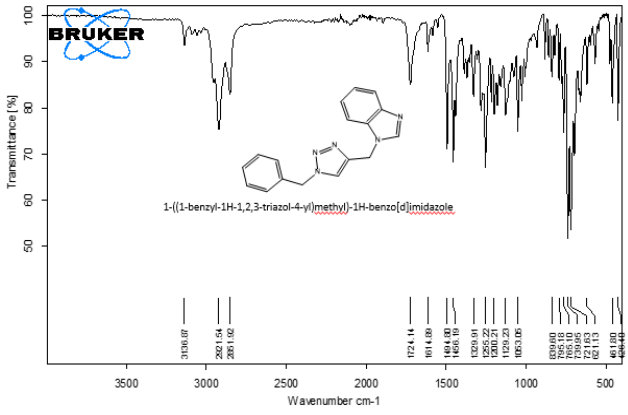


Figura 17. Especto de infrarrojo del producto **6**.

Los espectros de resonancia magnética de protón y de carbono 13 del producto 6 corresponden con la estructura del compuesto y con lo reportado en la

literatura. 1H NMR (400 MHz, CDCl3): d = 5.47 (s, 4H, CH2), 7.20–7.36 (m, 9H, Ar–H), 7.79 (s, 1H, C-H triazol), 7.97 (s,1H, C=H benzimidazol) ppm. 13C NMR (400 MHz, CDCl3): d = 40.5, 54.2, 109.8, 120.4, 121.8, 122.4, 123.1, 127.9 (C5 triazol), 128.8, 129.1, 133.4, 134.2, 142.6, 143.2, 143.8 (C4 triazol) ppm.

Conclusiones

Se obtuvo un material catalítico por tratamiento asistido por microondas con estructura cristalina en un tiempo corto de síntesis, con estructura cristalina definida y similar a la obtenida cuando se utilizan técnicas convencionales más largas y con tratamientos térmicos prolongados, lo cual es un ahorro de energía, también se obtuve mediante u proceso térmico a el óxido mixto correspondiente, ambos fueron activos en la síntesis de un triazol derivado de bencimidazol. El material calcinado HTC Cu/Al, resultó mejor catalizador.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica y al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A y al proyecto Divisional CB010-13.

Referencias

Álvarez B.R., Negrón S. G., Abreu Q. M., Herrera H.H., Romero R. M., Cuán A., y Palomar P. M., (2009) Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steel. *Electrochimica Acta, 54*, 5393–5399.

González O.R., Urquiza C.C., Negrón S.G., Ángeles B.D., Lomas R.L., Gutiérrez C.A., Lara, R.V., y Morales J. A., (2016) Cu-Al mixed oxide catalysts for the azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water, *RSC Advances 6, 63660- 63666*

Kaushik C.P., Kumar K., Lal K., Balasubramanian N., Kumar A. (2016) Synthesis and antimicrobial evaluation of 1,4-disubstituted 1,2,3triazoles containing benzofused N-heteroaromatic moieties. *Monatsh Chem.,147*:817–828.

Mendoza P.N., (2007) Farmacología Médica. Ed. Médica Panamericana, pág. 689. "Chap"

Morales G.P., Negrón S. G, Romero R. M., Ángeles C.C. and Palomar P.M. (2004) Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1M H2SO4 aqueous solution using heterocyclic organic molecules. *Electrochimica Acta, 49,* 4733-4741.

Ramos R. E., Gutiérrez O. N., del Angel M.G., Tzompantzi M.F., Acevedo A.F., Mendoza P. L. (2015) Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente, *Electrochimica Acta vol. 14* num 3, 713:711-722

Schistomiasis and Soil-Transmitted Parasite Infections: Preliminary Estimates of the Number of Children Treated with Albendazole or Mebendazole (2006) WER, No. 16, 81, 145-164.

Wood, Alan (2008). Benomyl. En: Compendium of Pesticide Common Name.

Y Deysi González C., González O.R., Negrón S.G., Lomas R. L., Gutiérrez C. A., Palomar P.M., Romero R. M., Santillán R. and Uruchurtu C.J. (2014) One-pot Three- Component Synthesis of New Mono- and Bis-1,2,3-Triazole Derivatives of 2- Benzimidazolethiol with a Promising Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steel, *Synthesis, 46*, 1217-1223.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de óxido de grafito dopado con carbonato de plata y su aplicación como fotocatalizador en la degradación del azul de metileno

Ybieta Olvera Luis Fernando[1], Cervantes Cuevas Humberto[1]*, Godínez García Andrés[1], Chávez Esquivel Gerardo[1,2], Acosta Najarro Dwight Roberto[2], De la O Gasca Martha[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física. Cuidad Universitaria, Coyoacán, Cuidad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: hcc@azc.uam.mx

Recibido:
01/agosto/2019

Aceptado:
02/septiembre/2019

Palabras clave:
Óxido de grafito, dopaje, oxigeno superficial

Keywords:
Graphite oxide, doped, lattice oxygen

RESUMEN

Óxido grafito (OG) y OG dopado con Ag_2CO_3 (OG-Ag) fueron sintetizados por un método de Hummers modificado y evaluados en la fotodegradación de azul de metileno (AM). El OG y OG-Ag obtuvieron 50 y 80% de conversión en 30 min de reacción, respectivamente. Donde ambas reacciones se ajustaron a cinéticas de pseudo-primer orden respecto a 100 ppm de AM. Los materiales grafiticos fueron caracterizados por medio de espectroscopia FTIR, Raman, fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Microscopia electrónica de barrido (SEM) con Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX). Dichas micrografías mostraron comportamiento nemático debido a la formación de cúmulos superficiales de plata en la red de grafito asociados a una mala dispersión y un alto contenido de plata (c.a. 39.4% peso) obtenido por EDS.

ABSTRACT

Graphite oxide (GO) and GO doped with Ag_2CO_3 (GO-Ag) were synthesized by a modified Hummers' method and evaluated in the methylene blue (MB) photodegradation. OG and OG-Ag obtained 50 and 80% conversion in 30 min of reaction, respectively. Where both reactions were adjusted to pseudo-first order kinetics with respect to 100 ppm of MB. The graphitic materials were characterized by FTIR, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM) with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS or EDX). These micrographs showed nematic behaviour due to the formation of superficial clusters of silver in the graphite network associated with a poor dispersion and a high silver content (c.a. 39.4% weight) obtained by EDS.

Introducción

La NOM-201-SSA1-2015 establece un límite máximo permisible en agua de consumo humano para el azul de metileno de 0.5 ppm, dicho colorante presenta un problema al hablar de su tratamiento, debido a su origen sintético ya que tiene una estructura heterocíclica aromática. Esto dificulta su tratamiento y posterior biodegradación. Uno de los procesos de remediación rentables es la fotocatálisis con óxidos semiconductores utilizados para resolver problemas de contaminación (Friedmann et al., 2010). Las tecnologías convencionales están segregadas como primarias (adsorción, floculación), secundarias (métodos biológicos) y procesos químicos (cloración, ozonización), empleadas para degradar colorantes disueltos en agua. Dentro de las técnicas no destructivas en las que solo se transfiere materia no biodegradable a lodos, dando lugar un nuevo tipo de contaminación, que requiere un tratamiento adicional (Bansal et al., 2010).

El ZnO parece ser una alternativa adecuada al TiO_2, ya que su mecanismo de fotodegradación ha sido similar al de TiO_2. En ciertos casos el ZnO representa mayor eficiencia fotocatalítica (Daneshvar et al., 2004). Por otra parte, la plata es un semiconductor con buena absorción en luz en el rango visible. Siendo una alternativa como fotocatalizador efectivo en luz visible. En diversos estudios se han empleado fotocatalizadores basados en plata como: AgBr, AgCl, Ag_2O, Ag_3PO_4 y Ag_2CO_3. El carbonato de plata Ag_2CO_3 es un semiconductor único entre los fotocatalizadores basados en plata con absorción en luz visible (Li et al., 2015). Sin embargo, se enfrenta a poca estabilidad en el proceso fotocatalítico debido a la corrosión fotoquímica, con alta desactivación catalítica.

Por otra parte, muestra una pobre adsorción a los reactivos debido a su pequeña área superficial. Por lo tanto, la generación de dicha estabilidad generara mayor actividad fotocatalítica. Una de las posibilidades para reducir estas limitaciones es generar compositos donde puedan coexistir ambas propiedades fisicoquímicas. Los compuestos grafíticos, alótropos de carbono con hibridación sp^2 son el grafeno, fullereno y nanotubos de carbono que presentan propiedades interesantes, denominándolos materiales "π" (Jorio et al., 2011) por sus electrones π deslocalizados. El OG y el Ag_2CO_3 en sinergia podrían ser efectivos durante la degradación de AM debido a que son activos en luz visible lo que tiene implicaciones económicas positivas en la fotodegradación. El buscar materiales activos en luz visible disminuirán el costo del proceso, evitando el uso de lámparas de luz ultravioleta (UVA, UVB, UVC) y alguna instalación especializada que centralicé dicha radiación (Oliveira et al., 2012).

Metodología

Síntesis de óxido de grafito (OG)

La síntesis de OG se realizó de acuerdo a un método de Hummers modificado (Hummer y Offeman, 1959 y Jia et al., 2011). En un matraz Erlenmeyer de 225mL se añadió 3.0g de grafito y 1.50g de $NaNO_3$ en 75mL de H_2SO_4 concentrado, esta mezcla se dejó agitando por 1h. Posteriormente la mezcla se colocó en un baño de hielo, añadiendo lentamente $KMnO_4$, en total 12g, después de 1h se retiró del baño de hielo y se mantuvo agitación constante y temperatura ambiente por 2h. Finalmente, la reacción se añadiendo 8mL de H_2O_2 al 30% para sus posteriores lavados con agua destilada para reducir la concentración de sulfatos. Además de lavados fueron hechos con una solución de HCl al 10% v/v. Por otra parte, para eliminar cloruros se hicieron múltiples lavados con agua destilada hasta que las pruebas de cloruros (disolución de $AgNO_3$) fueran negativas y el pH neutro, donde el producto final fue lavado con etanol y acetona por lotes en una centrifugadora a 6000 rpm por 7 min. El producto final se dejó secar por 24h a 65°C, obteniendo 5.24mg de OG.

Síntesis de OG-Ag

En la síntesis de OG-Ag se inició añadiendo en un matraz Erlenmeyer de 500 mL: 500mg de OG y 1.25g de $AgNO_3$ en 250mL de H_2O destilada, esta mezcla se dejó agitando por 1.5h a 40 °C. Posteriormente se añadió 0.85g de Na_2CO_3 con agitación constante por 1h. El producto final se recuperó por lotes con centrifugación a 6000 rpm por 7min, mediante múltiples lavados con agua destilada, etanol y acetona. El producto final se dejó secar por 24h a 65°C, obteniendo 1.34g de OG-Ag.

Evaluación Fotocatalítica

El OG y OG-Ag fueron evaluados fotocatalíticamente en un reactor batch de 500mL con agitación, donde se añadió 300mL de agua, 100 ppm de AM y 0.1 g de catalizador. La activación y reacción del OG y OG-Ag fue por medio de luz visible, utilizando una lámpara incandescente de filamento de tungsteno de 100W, el sistema se encontraba dentro de una cámara con negro para evitar pérdidas de energía lumínica. El muestreo se realizó tomando alícuotas de 2mL de tal forma que no modificaran significativamente el volumen inicial del reactor. El cambio de concentración se realizó por medio de Espectrofotómetro UV-Vis Agilent HP 8453.

Caracterización de Materiales Grafiticos

Los materiales grafiticos fueron caracterizados por medio de Espectroscopia FTIR con un equipo Bruker ALPHA FT-IR. Espectroscopia Raman con un equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope con un

objetivo de 50x y láser He-Ne de 532 nm. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV (*hv=1483.6 eV*). Para las micrografías SEM-EDS se usó un Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope.

Resultados y discusión

Evaluación fotocatalítica

Cuando la concentración inicial de contaminantes orgánicos no es alta, la degradación fotocatalítica en la mayoría de los compuestos orgánicos son descritos mediante el modelo de pseudo-primer orden (Song et al., 2014). Ver tabla 1.

Tabla 1. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden y tiempo de vida media de los catalizadores OG y OG-Ag.

Catalizador	k (h^{-1})	t ½ (h)
OG	1.37	0.51
OG-Ag	1.44	0.48

En la tabla 1, se muestran las constantes cinéticas y el tiempo de vida media calculados para los catalizadores OG y OG-Ag. El valor de las constantes cinéticas difiere un 5% entre una y otra. Esto sugiere que la cantidad de sitios catalíticos disponibles donde ocurre la reacción son similares para ambos catalizadores.

Por otra parte, el tiempo de vida media fue mayor para el OG asociado con el tiempo donde reacciona la mitad de la concentración inicial de AM.

En la figura 1 se muestra la concentración normalizada respecto al tiempo, donde se observan dos regiones a tiempos cortos la conversión del AM es rápida y otra en donde en tiempos largos la conversión es lenta. El catalizador OG tiene el mejor desempeño fotocatalítico en la degradación de AM en tiempos largos y OG-Ag en tiempos cortos, donde la concentración de AM es máxima y dominan la cinética intrínseca.

En general la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie del catalizador y, por lo tanto, se espera una buena capacidad de adsorción que favorezca la cinética de la reacción.

Los modelos cinéticos de adsorción como Langmuir-Hinshelwood (L-H), son los más comúnmente empleados para describir reacciones de mineralización fotocatalítica. Los modelos cinéticos basados en L-H relacionan la velocidad de las reacciones catalizadas en la superficie con la superficie cubierta por el sustrato. De acuerdo con el modelo L-H, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional a la cobertura de la superficie (Vora et al., 2009).

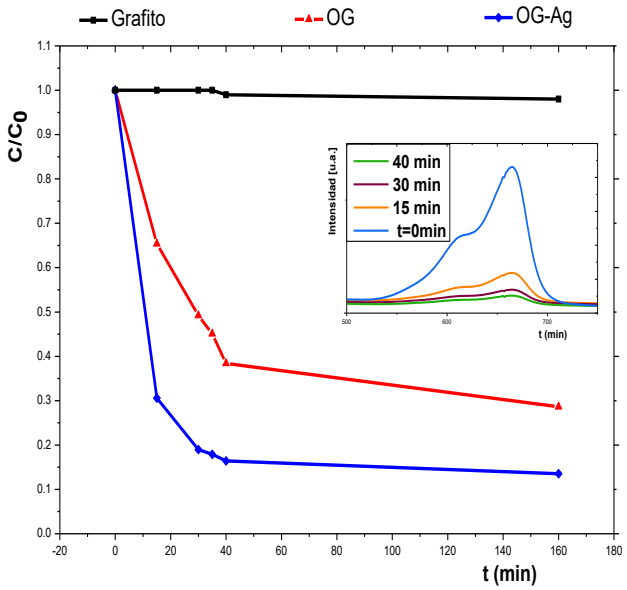


Figura 1. C/C_0 como función del tiempo (min), en negro grafito, rojo OG y en azul OG-Ag. Dentro de la imagen el cambio de Absorbancia para λ_{max} (664nm) del AM del OG-Ag.

Espectroscopia FTIR y Raman

En el espectro de FTIR de la muestra de OG y OG-Ag (Figura 2), se redujo el rango de 4000-500 a 2000-500 cm^{-1} debido a la ausencia de vibraciones importantes para su análisis. El OG presenta vibraciones de carbonilo C=O (1725–1700 cm^{-1}) de cetona (alifáticas o aril cetona) o de la presencia de grupos carboxilo. Vibraciones entre 1615–1560cm^{-1} se deben al enlace C=C-C por estiramiento de anillos aromáticos. En 1571 cm^{-1} se tiene un pico que indicaría la parte aromática del OG con hibridación sp^2. La zona de 1000-1300 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento del enlace C-O, que se pueden adjudicar a un éster, ácido carboxílico e inclusive algún anhídrido (Mohrig et al., 2010), aunque vibraciones ca. 1270-1230cm^{-1} acompañadas con picos en 890-800 cm^{-1} se pueden relacionar a grupos epoxi (Coates, 2006). Por otra parte, el OG-Ag presenta vibraciones características del ion CO_3^{2-} presentes c.a. 1449, 1382, 883 y 705 cm^{-1} (Xu et al., 2014).

El pico de mayor intensidad fue c.a. 1329 cm^{-1} que indicaría la presencia de alcoholes primarios o terciarios O-H (1410-1310 cm^{-1}) que son traslapados con la parte del ion carbonato, aunque es difícil saber ya que no se puede afirmar con seguridad la estructura del OG (Mistry et al., 2009 y Mohrig et al., 2010).

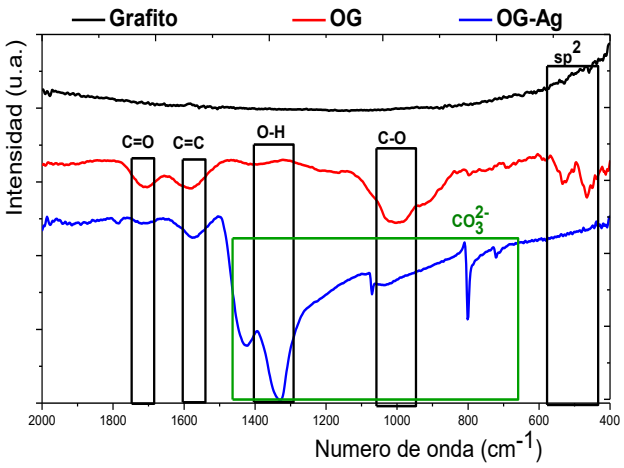


Figura 2. Espectros FTIR de grafito, OG y OG-Ag.

Por otra parte, la espectroscopía Raman es útil para estudiar desorden y defectos en la estructura cristalina. El grado de desorden se puede determinar indirectamente por la relación de intensidad entre el pico D y el pico G (I_D/I_G) (Perumbilavil et al., 2015).

En los compuestos grafiticos de la figura 3 existen dos picos representativos, el pico D y el pico G, en el caso del pico D (alrededor de 1350 cm^{-1}) se adjudica a defectos (dislocaciones, grietas o vacantes) creados durante el proceso de oxidación, donde la intensidad de este pico es proporcional a la cantidad de defectos. Mientras que, el pico G (cercano a 1580 cm^{-1}) se relaciona con la vibración en el plano del modo vibracional E_{2g} y es común para todas las formas alotrópicas del carbono con hibridación sp^2 (Muzyka et al., 2018; Xu y Cheng et al., 2013).

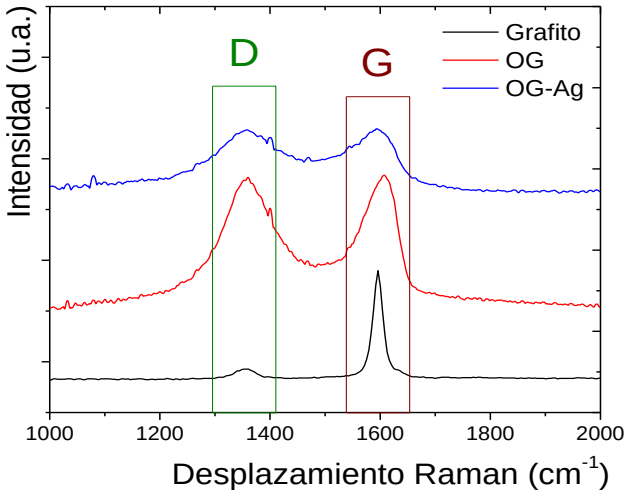


Figura 3. Espectros Raman de muestras: grafito, OG y OG-Ag.

La señal característica del grafito y sus derivados es el pico G (1596 cm^{-1}), en el caso del OG se encontró en 1607 cm^{-1}, mientras que para para el OG-Ag aparece en 1593 cm^{-1}. Es importante notar que el pico D crece notablemente de cuando es grafito puro a cuando se realiza la oxidación, el pico D se reporta en 1352 cm^{-1}, pero para nuestras muestras aparece en 1355 cm^{-1} tanto para el caso del OG y el OG-Ag presentadas en la tabla 2.

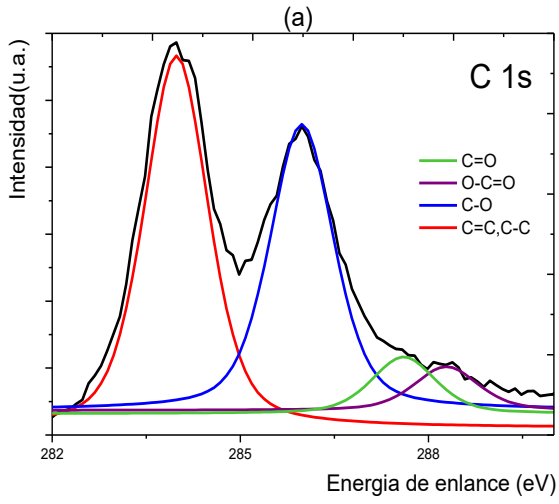
Tabla 2. Valores del ancho de la altura media (AAM)/Desplazamiento y relación I_D/I_G en el espectro Raman.

Muestra	I_D/I_G	Pico D	Pico G
		AAM/Desplazamiento (cm^{-1})	
Grafito	0.12	39.60/1352	22.27/1592
OG	0.99	104.63/1355	75.30/1607
OG-Ag	1.02	103.25/1355	78.27/1593

El ancho de la altura media del pico D para las muestras OG y OG-Ag aumentó debido a la reducción en el tamaño de los dominios sp^2 y por la creación de defectos, vacantes y/o distorsiones durante el proceso de oxidación. El aumento en la relación I_D/I_G de 0.12 (grafito) a 0.99 (GO) y 1.02 (OG-Ag) confirma el injerto de grupos funcionales que contienen oxígeno en los planos grafíticos, debido a la oxidación y al dopaje con Ag_2CO_3, respectivamente. En dicho material OG-Ag, la intensidad del pico D se redujo después del dopaje, indicando la eliminación y/o reducción de grupos funcionales que contienen oxígeno, lo cual se corrobora más adelante con el análisis obtenido por XPS.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Los espectros XPS de alta resolución de *C 1s* y *Ag 3d* de los materiales OG y OG-Ag se muestran en la figura 4 (a), (b) y (c), respectivamente.



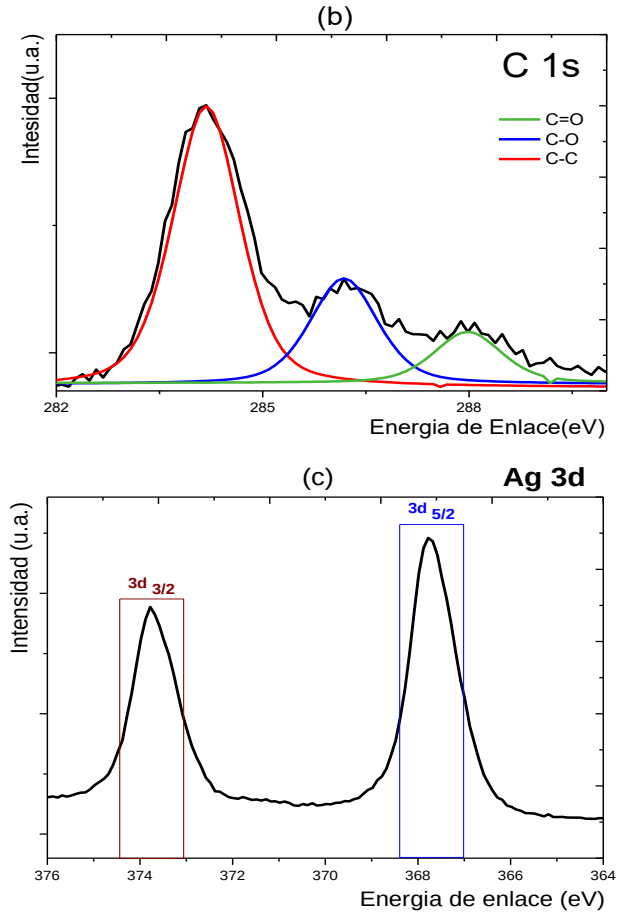


Figura 4. Espectros XPS de alta resolución de *C 1s* para (a) OG, (b) OG-Ag y (c) A*g 3d* de OG-Ag.

Los espectros fueron analizados por medio del software Casa XPS ®, con deconvoluciones gaussianas/ lorentzianas. La señal de *C 1s*, se compone básicamente de cuatro picos, el primero de ellos aparece cerca de 284.5 eV y se atribuye a los enlaces C-C y C=C, el segundo pico, cerca de 286.6 eV atribuido al enlace C-O, el tercer pico en 287.8 eV debido al enlace C=O y por último el cuarto pico asociado al enlace O-C=O cerca de 289.0 eV, energía de enlace (Tsoufis et al., 2014; Xu et al., 2008). Por otra parte, en la Figura 4 (c), se mostró los espectros de alta resolución de *Ag 3d* (c) para el OG-Ag. Los espectros *Ag 3d* presentaron dos señales características de *Ag* $3d_{3/2}$ y *Ag* $3d_{5/2}$ con energías de enlace 373.8 y 367.8 eV, respectivamente. Con una distancia característica entre picos de 6 eV, asociadas al carácter oxido y metálico de la plata, respectivamente (Wagner et al., 1979).

Las bandas *Ag* $3d_{3/2}$ y *Ag* $3d_{5/2}$ presentaron 41 y 59%, respectivamente. Este incremento está relacionado con la banda $O_{lattice}$ del espectro de alta resolución *O 1s*, esto posiblemente genera una mayor movilidad de los grupos funcionales internos ó intercapa con los superficiales.

En la figura 5 se presentan los espectros XPS de alta resolución de *O 1s*, para el (a) OG, (b) OG-Ag, respectivamente.

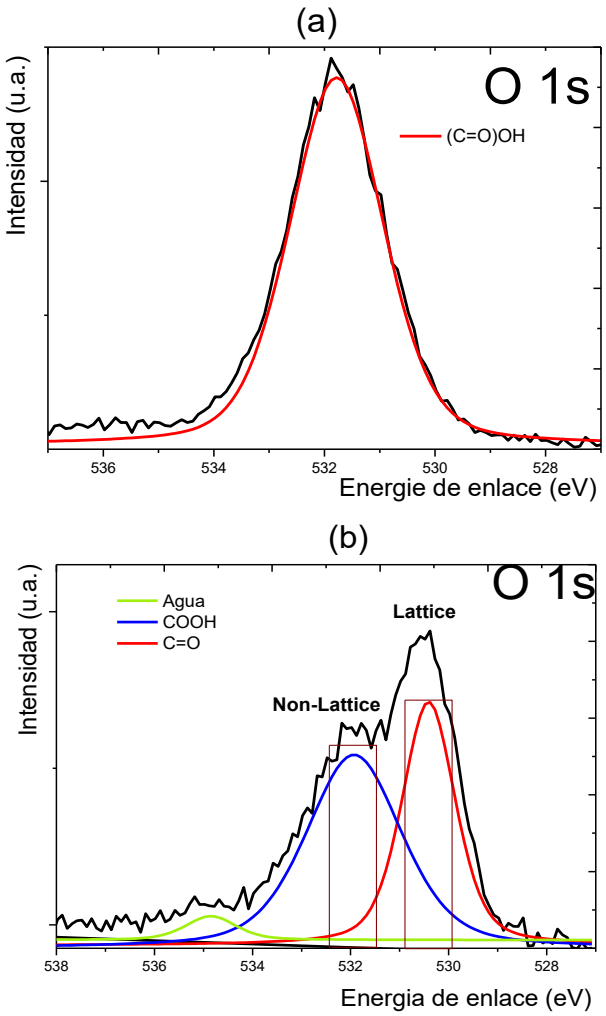


Figura 5. Espectros XPS de alta resolución de O1s para (a) OG, (b) OG-Ag, respectivamente.

El espectro de alta resolución de *O 1s* de la muestra OG presento un pico corresponde al carboxilo, mientras que para la muestra OG-Ag se observan 3 distintos picos asociados al carbonilo (530.41 eV), carboxilo (531.93 eV) y por último un pico que corresponde al agua fisisorbida en la superficie del material (534.85 eV) (Brender et al., 2012 y Kwan et al., 2015), dicho comportamiento indica la formación de nuevos enlaces ocasionado por el dopaje con Ag_2CO_3.

Microscopia electrónica de barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

Las micrografías SEM con EDS de los materiales grafíticos OG y OG-Ag se muestran en las figuras 6 y 7, respectivamente.

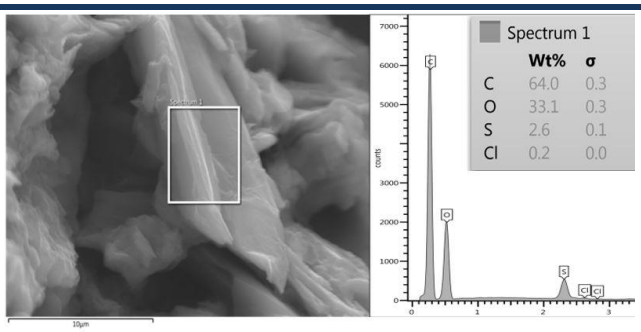


Figura 6. Micrografía (a) SEM y (b) EDS de OG.

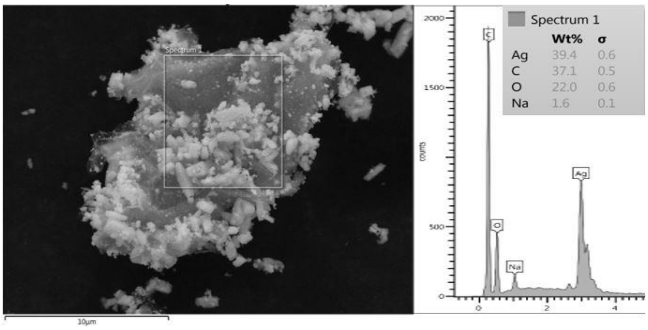


Figura 7. Micrografía (a) SEM y (b) EDS de OG-Ag.

En la micrografía del OG el análisis EDS muestra la composición en masa de los elementos presentes durante la síntesis. Los componentes y composición del OG fueron C, O, S y Cl con 64.0, 33.1, 2.6 y 0.2% en masa, respectivamente siendo estos dos últimos componentes son provenientes de los reactivos empleados durante la oxidación de grafito. Ahora bien, en el caso del OG-Ag se encontraron Ag, C, O y Na con una composición de 39.4, 37.1, 22.0 y 1.6% en masa, respectivamente.

El exceso de plata generó un crecimiento nemático de las partículas superficiales posiblemente debido a la aglomeración y atracción del tipo Van der Waals entre compuestos de plata y los grupos funcionales del OG, donde la superficie del OG se observaron cúmulos con baja dispersión y sin geometría definida.

Conclusiones

En este trabajo investigamos el efecto del dopaje de óxido de gafito con Ag_2CO_3 y su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno. Donde el OG y OG-Ag obtuvieron 50 y 80% de conversión en 30 min de reacción, respectivamente. Sin embargo, el valor de ambas constantes cinéticas fue similar, posiblemente asociado a una mala dispersión de plata y por lo tanto una menor cantidad de sitios catalíticos disponibles, esto modificó la recombinación de los pares e^-/h^+ por lo tanto la formación de radicales superóxido e hidroxilo principales responsables en la degradación de compuestos orgánicos.

Por otra parte, los resultados de caracterización de los materiales grafiticos por espectroscopia FTIR y XPS (*C 1s* y *O 1s*) confirman un cambio en la disposición de los principales grupos funcionales del OG debido al dopaje con Ag_2CO_3. El enlace C-O de la muestra OG-Ag asociado con carboxilatos, susceptibles a interaccionar con el ion plata (Ag^+) que los demás grupos funcionales del OG. Además, los resultados de espectroscopia Raman mostraron un mayor desorden en la estructura del OG debido al dopaje con plata, como indicador de este orden la relación de I_D/I_G, se obtuvo la siguiente tendencia: OG-Ag>OG>grafito.

Finalmente, las micrografías SEM-EDS mostraron una baja dispersión de la plata en la estructura de OG, esto posiblemente se debió a la formación de aglomerados de plata durante el dopaje. Finalmente, los resultados de XPS de alta resolución de *Ag 3d* mostraron un carácter metálico para el OG-Ag, este comportamiento se debió a una mayor cantidad de oxígeno superficial disponible y por lo tanto un mayor número de vacantes superficiales derivados de este método de dopaje.

Agradecimientos

En este trabajo se agradece al Dr. Raúl Herrera Becerra y a la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por el apoyo en las mediciones de Espectroscopia Raman, así como al Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala por el apoyo en las mediciones de SEM-EDS. Todos del IF-UNAM.

Referencias

Bansal P., Singh, D., Sud, D. (2010). Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO_2 suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, 72(3): 357-365.

Brender P., Gadiou R., Fioux P., Ponche A. (2012). Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis. *Analytical Chemistry,* 84, 2147 −2153.

Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In Encyclopedia of Analytical Chemistry (eds R. A. Meyers and M. L. McKelvy). Wiley.

Daneshvar N., Salari, D., Khataee A., R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2. *J. Photochemistry and Photobiology A, Chemistry,* 162 (2-3), 317-322.

Friedmann D., Mendive, C., Bahnemann, D. (2010). TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental,* 99 (3-4), 398-406.

Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., Kaner, R. B. (2007). A chemical route to graphene for device applications. *Nano Letters,* 7(11), 3394–3398.

Hummers W. S., Offeman R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal American Chemical Society,* 80, 1339 –1339.

Jia P-H., Dreyer D.R., Bielawsky C. W. (2011). C–H oxidation using graphite oxide. *Tetrahedron,* 67, 4431-4434.

Li J., Wei L., Yu C., Fang W., Xie Y., Zhou W., Zhu, L. (2015). Preparation and characterization of graphene oxide/Ag_2CO_3 photocatalyst and its visible light photocatalytic activity. *Applied Surface Science,* 358, 168-174.

Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano,* 4(8), 4806–4814

Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. (2018). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials,* 11: 1050.

Oliveira A., Saggioro E., Pavesi T., Moreira J.C., Ferreira L.F. (2012). Solar Photochemistry for Environmental Remediation - Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment, Molecular Photochemistry - Various Aspects, Dr. Satyen Saha (Ed.), ISBN: 978-953-51-0446-9.

Perumbilavil S., Sankar P., Rose T., Philip R. (2015). White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*, 107: 051104.

Shanmugan M., Alsalme A., Alghamdi A., Jayavel R. (2015). Enhanced Photocatalytic Performance of the Graphene/V_2O_5 Nanocomposite in the Degradation of Methylene Blue Dye under Direct Sunlight. *ACS Applied Materials & Interfaces,* 7, 14905 –14911

Song Y., Zhu J., Xu H., Wang C., Xu Y., Ji H., Zhang Q. (2014). Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic performance of Ag_2CO_3 modified by graphene-oxide. *Journal of Alloys and Compounds.* 592, 258–265

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature,* 442, 282–286.

Tsoufis, T., Katsaros, F., Sideratou, Z., Romanos, G., Ivashenko, O., Rudolf, P., Kooi, B. J., Papageorgiou, S., and Karakassides, M. A. (2014). Tailor-made graphite oxide–DAB poly (propylene imine) dendrimer intercalated hybrids and their potential for efficient CO_2 adsorption. *Chemical Communications*, 1-3(75), 1-3.

Vora, J. J., Chauhan, S. K., Parmar, K. C., Vasava, S. B., Sharma, S., and Bhutadiya, L. S. (2009). Kinetic Study of Application of ZnO as a Photocatalyst in Heterogeneous Medium. *E-Journal of Chemistry,* 6(2), 531-536.

Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L.E., Moulder J.F. (1979). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. 1ª Ed. Perkin-Elmer: 112-113.

Wang K., Ruan J., Song H., Zhang J. L., Wo Y., Guo S. W., Cui D. W. (2011). Biocompatibility of graphene oxide. *Nanoscale Research Letters*, 6 (1), 1-8.

Wang Y. Ch. G., Ng G. M., Huan Ch. H. A. (2015). Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS *O 1s* spectrum. *Thin Solid Films,* 590, 40–48

Xu H., Song Y., Song Y., Zhu J., Zhu T., Liu C., Zhao D. (2014). Synthesis and characterization of g-C_3N_4/Ag_2CO_3 with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 34539–34547.

Síntesis de hidroxiapatita y fluorapatita

Rangel-Contreras Verónica[1], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[2], Rojas-Trigos Bruno[3], Mugica-Álvarez Violeta[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, DCBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]IPN-CICATA Posgrado en Tecnología Avanzada, Laboratorio de Técnicas Fototérmicas, Calz. Legaria 694, Col. Irrigación, 11500 Ciudad de México, México
*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:
01/agosto/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
Hidroxiapatita, fluoroapatita, adsorción

Keywords:
Hydroxyapetite, fluorapatite, adsorption

RESUMEN

La síntesis de hidroxiapatita, con sus diversas estructuras, morfologías y texturas, ha estimulado la investigación para numerosas aplicaciones en catálisis heterogénea y también como material adsorbente de especies químicas disueltas en agua. Los grupos OH^- de la hidroxiapatita pueden ser parcial o totalmente sustituidos por iones F^- conformando fluorapatita, que es considerado un material biomédico con estructura cristalina similar a la hidroxiapatita. En este estudio se desarrolló la síntesis de hidroxiapatita y fluorapatita por el método sol-gel y para el caso de la fluorapatita se emplearon diferentes concentraciones de flúor, con el fin de observar cambios en la morfología y estructura de la fluorapatita con respecto a la hidroxiapatita para futuras aplicaciones como materiales adsorbentes. Los resultados de caracterización demostraron que fue posible cambiar los iones OH^- de la hidroxiapatita en la síntesis por iones F^- para conformar la fluorapatita.

ABSTRACT

The synthesis of hydroxyapatite, with its various structures, morphologies and textures, has stimulated research for numerous applications in heterogeneous catalysis and as an adsorbent material for chemical species dissolved in water. The OH- groups of the hydroxyapatite can be partially or totally substituted by F-ions forming fluorapatite, which is considered a biomedical material with a crystalline structure similar to hydroxyapatite. In this study, the synthesis of hydroxyapatite and fluorapatite by sol-gel method with different fluorine concentrations was developed in order to observe changes in the morphology and structure of fluorapatite with respect to hydroxyapatite for future applications as adsorbent materials. The characterization results demonstrated that it was possible to change the OH^- ions of the hydroxyapatite in the synthesis by F^- ions to form the fluorapatite.

Introducción

La apatita $Ca_{10}(PO_4)_6 X_2$ (donde X_2 puede ser F^-, OH^- o Cl^-) es el fosfato de calcio natural más abundante en la corteza terrestre y por ser la principal fuente de fósforo es de gran importancia en investigaciones recientes. Entre las diferentes apatitas, la hidroxiapatita (HA) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ es particularmente importante debido a la similitud química y estructural con el mineral que constituye a los huesos y dientes de los seres humanos. Recientemente han resultado de gran interés y se le ha dado una gran importancia a las hidroxiapatitas modificadas, una de ellas es la hidroxiapatita modificada con el anión fluoruro (F^-), ya que el ion (F^-) se encuentra en pequeñas proporciones en los huesos y dientes. Para realizar la sustitución de ion (F^-) en las posiciones del ion (OH^-) sólo se requieren pequeñas cantidades de flúor exógeno para promover la cristalización de la fluorapatita (FA), generando así la composición $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}(F)_x$. (Fernigrini et al., 2008). Diferentes técnicas como sol-gel, síntesis hidrotérmica o el método de síntesis química húmeda, han sido usados para desarrollar cristales de apatitas con diferentes estructuras y diferentes composiciones, como el caso de la FAp (Taheri et al., 2015). Es ya conocido que el método de síntesis de hidroxiapatita o de fluorapatita, para alguna aplicación, es específico a esta en dependencia de las propiedades físicas y químicas requeridas, entre las cuales contamos a la morfología y propiedades texturales, tamaño y dimensiones de los cristales, defectos cristalinos, etc. (Shen et al., 2016).

En particular, la adsorción se ha empleado para eliminar metales pesados de soluciones acuosas debido a su bajo costo, diseño simple y facilidad de operación. La hidroxiapatita posee una alta capacidad de adsorción para metales pesados, formando minerales poco solubles y estables con cationes metálicos, tiene una alta estabilidad en condiciones de oxidación-reducción, y se ha demostrado que es eficaz en la adsorción de metales y de moléculas orgánicas o de iones presentes como contaminantes en cuerpos de agua. Varios estudios han indicado que la disolución-precipitación, la adsorción y/o el intercambio iónico son los mecanismos de adsorción primarios para los procesos de adsorción con HA. Sin embargo, qué reacciones tienen lugar y en qué medida se puede dar la remoción de los contaminantes, dependen principalmente de la composición del agua y las reacciones concurrentes.

La presencia de flúor en el agua potable es beneficiosa para la producción y el mantenimiento de huesos y dientes sanos, mientras que la ingesta excesiva de flúor provoca fluorosis esquelética, que se asocia con anomalías óseas graves. De acuerdo con las normas de la Organización Mundial de la Salud (OMS), el límite superior de la concentración de fluoruro en el agua potable es de 1.5 mg L^{-1} (Mourabet et al., 2015).

En este trabajo se desarrolló la síntesis de fluorapatita con diferentes concentraciones de flúor con el fin de observar cambios en la morfología y estructura de la fluorapatita con respecto a la hidroxiapatita para futuras aplicaciones como materiales adsorbentes.

Metodología

Síntesis Ha y FA

En el presente trabajo, las síntesis de HA y FA se realizaron utilizando el método de sol-gel (Rojas-Trigos et al., 2018), de acuerdo a los siguientes procedimientos:

Síntesis HA

Se prepararon tres disoluciones 0.1 M a temperatura ambiente, 80 mL de nitrato de calcio tetrahidratado ($Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$), 48 mL de fosfato de sodio (Na_3PO_4), y 16 mL de hidróxido de sodio (NaOH). La solución de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ se mantuvo en agitación durante todo el proceso de síntesis. Se mezclaron las soluciones de Na_3PO_4 y NaOH y se colocaron en el sonicador durante 5 minutos. La mezcla se colocó en una jeringa de inyección, la cual se agregó a la solución de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ a una tasa de 40 mL/h. Posteriormente se lavó y se filtró el precipitado, el cual se colocó en la estufa 24 h a 80°C.

Síntesis FA

Se realizaron tres síntesis de FA, en las cuales se varió la relación molar de fluoruro de sodio (NaF), empleado como fuente de flúor, siguiendo la siguiente metodología: Se prepararon tres disoluciones (0.1 M), a temperatura ambiente, de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, Na_3PO_4 y NaF, con volúmenes de 80, 48 y 16.8 mL, respectivamente. Se preparó una mezcla con las soluciones acuosas de Na_3PO_4 y NaF, la que se colocó en un sonicador durante 5 minutos, para su homogeneización. La mezcla se agregó a la solución de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (mantenida bajo agitación constante), a una tasa de 40 mL/h empleando una jeringa de inyección automática. Posteriormente se lavó y se filtró el precipitado, para finalmente, secarse a 80°C durante 24 h.

Caracterización

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio JSM-6390LV, marca JEOL con capacidades analíticas, que emplea un detector de Si-Li (Oxford Pentafet, modelo 7582) para determinar la composición química elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X. Así mismo, se utilizó la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), implementada en un

espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, para identificar los grupos funcionales presentes y por Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip, modelo X'pert.

Resultados y discusión

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 1, se presentan las micrografías de las muestras sintetizadas, todos los análisis se presentan a 30KX, la figura 1, corresponde a la hidroxiapatita prístina, en donde se observaron algunos cristales tendiendo a forma esférica.

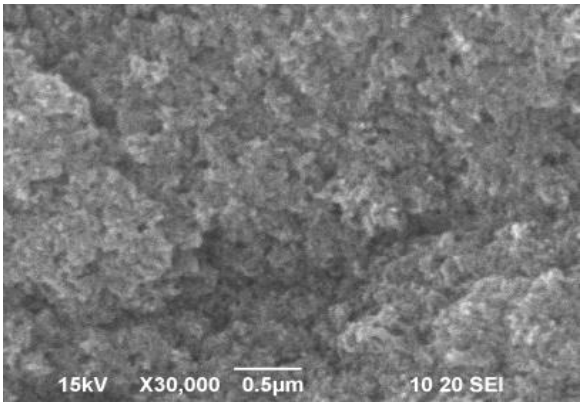
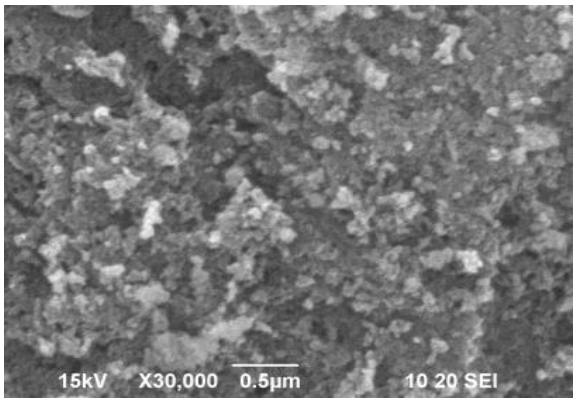
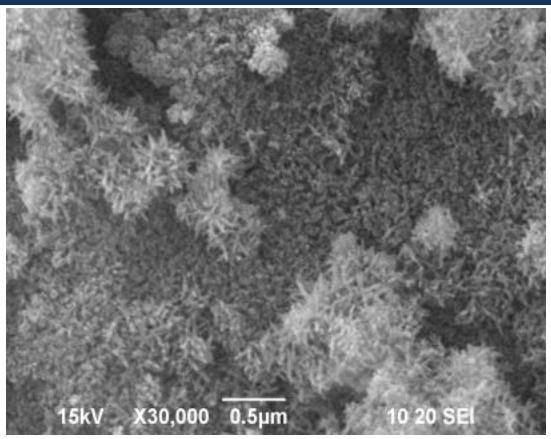


Figura 1. Micrografías por SEM de Hidroxiapatita (HA).

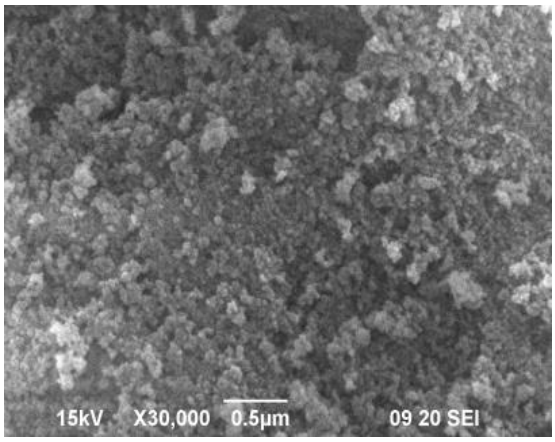
En la figura 2 A-C se presentan las micrografías de la fluorapatita con diferentes concentraciones de flúor y se observa que conforme se fue incrementando el contenido de flúor, la morfología fue cambiando, de cristales en forma esférica a cristales alargados, por lo que se puede sugerir que la sustitución de flúor altera la morfología de los cristales de manera apreciable como se muestra en la figura 1, este comportamiento ya ha sido reportado por otros autores (Nathanael et al., 2013).



A



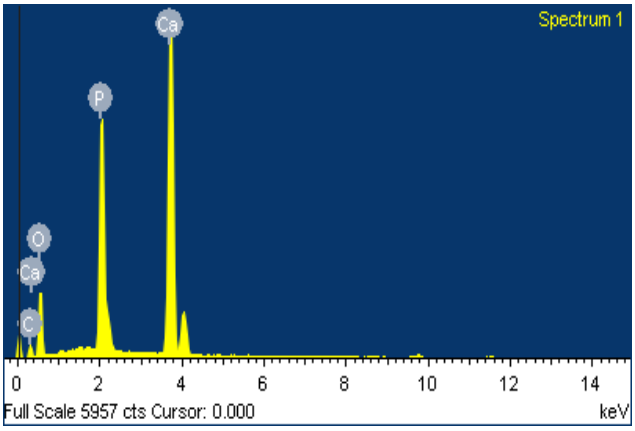
B



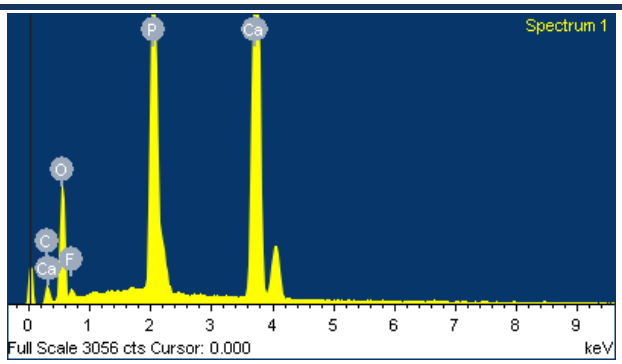
C

Figura 2. Micrografías por SEM **A**. Fluorapatita (FAp0.1), **B**. Fluorapatita (FAp0.2), **C**. Fluorapatita (FAp0.3).

En la figura 3, a manera de ejemplo se presentan los espectros EDS de las muestras de hidroxiapatita y de fluorapatita (FAp01).



A



B

Figura 3. Análisis SEM/EDS, **A**. Hidroxiapatita (HAp), **B**. Fluorapatita (FAp0.1).

En la tabla 1, se reportan los porcentajes en peso de cada uno de las muestras analizadas, y en la tabla 2, se presentan las relaciones atómicas y como se puede observar, conforme se incrementó el contenido de flúor la relación Ca/P fue disminuyendo, excepto para la muestra FAp02 que presentó un menor contenido de P y el valor sale de la tendencia, por otra parte, tomando en cuenta la relación (Ca+F)/P esta relación se ve favorecida con el incremento del contenido de flúor, lo mismo para la relación F/(Ca+F) y finalmente para la relación (Ca+C)/O se puede decir que el incremento del flúor en las muestras favoreció la presencia de carbono, encontrándose un alto contenido de este elemento en la muestra FAp02.

Tabla 1. Análisis elemental obtenido a partir de SEM/EDS para la hidroxiapatita y las muestras de fluorapatita.

Muestra	Elementos (% en peso)					
	C	O	F	Na	P	Ca
HA	5.91	44.15	--	0.79	14.88	34.27
FAp01	6.06	40.57	4.04	--	17.84	31.49
FAp02	22.26	42.44	3.06	0.67	7.97	23.62
FAp03	9.07	48.82	5.82	0.8	13.73	21.76

Tabla 2. Relaciones atómicas obtenidas a partir del análisis SEM/EDS.

Muestra	Relación Atómica				
	Ca/P	(Ca+O)/P	(Ca+F)/P	F/(Ca+F)	(Ca+C)/O
HA	1.78	7.52	--	--	0.48
FAp01	1.36	5.76	1.73	0.21	0.51
FAp02	2.29	12.60	2.91	0.21	0.92
FAp	1.22	8.11	1.91	0.36	0.42

Espectroscopia Infrarroja

En la figura 4, se presentan los espectros FTIR de la hidroxiapatita y de las muestras con flúor, en todas ellas se observan las bandas características de la apatita en los modos de flexión que aparecieron a 469, 562 y 603 cm^{-1}, que corresponden a los modos vibracionales ν2 (PO_4^{3-}) ν4 (PO_4^{3-}) y de absorción a 966, 1021 y 1091 cm^{-1} se atribuyen a ν1 (PO_4^{3-}) y ν3 (PO_4^{3-}). Los picos débiles en 867, 1341 y 1467 cm^{-1} se atribuyen al ion carbonato en la fluorapatita. Además, la banda ancha centrada aproximadamente a 3400 cm^{-1} y la banda a 1644 cm^{-1} muestran la presencia de agua adsorbida (Shen et al., 2016).

Por otra parte, Pandi y Viswanathan (2016) en su estudio de defluoridación con óxido de hierro sobre nano-hidroxiapatita, reportaron tres bandas a 1461, 2926, y 3424 cm^{-1} en la muestra con flúor correspondientes a vibraciones de enlaces con carbono y corresponden con las bandas encontradas en las tres muestras de fluorapatita de este trabajo (3570, 2955 y 1462 cm^{-1}), además de una banda a 1345 cm^{-1}, que no se ha logrado identificar y que solo aparece en las muestras que contienen flúor.

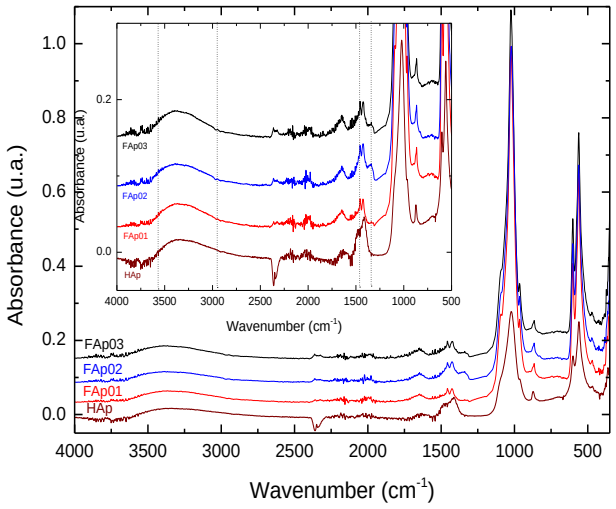


Figura 4. Análisis FTIR de Hidroxiapatita (HA) y Fluorapatita (FAp01, FAp02, FAp03).

Difracción de Rayos X

El análisis de XRD de la muestra de hidroxiapatita se muestra en la figura 5, en el espectro se observan los picos del patrón de difracción de la hidroxiapatita en el ángulo 2θ a: 25.9°, 29.0, 32.0°, 34.0°, 39.8°, 47.0° y 49.0° y que corresponden a los planos cristalinos mostrados en la figura (JCPDS # 09-0432).

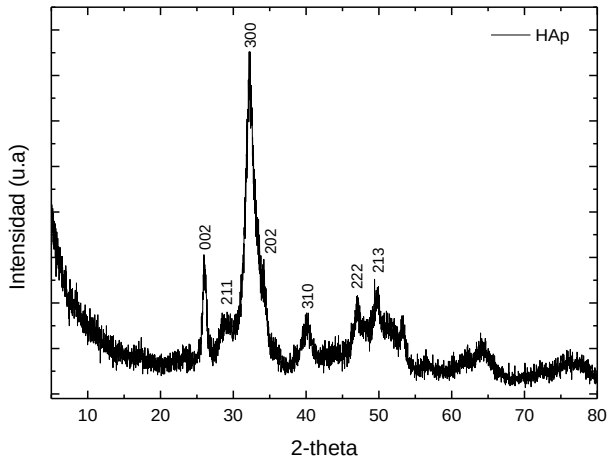


Figura 5. Patrón de difracción XRD de la hidroxiapatita.

Conclusiones

El presente estudio demostró que fue posible cambiar los iones OH^- de la hidroxiapatita en la síntesis por el método sol-gel por iones F^- para conformar la fluorapatita y además se pudo observar que conforme se incrementó el contenido de flúor la relación Ca/P fue disminuyendo. También es importante destacar que el incremento del flúor en las muestras favoreció la presencia de carbono, encontrándose un alto contenido de este elemento en la muestra FAp02, la cual presento una morfología diferente a las otras muestras con flúor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de IPN-CICATA Posgrado en Tecnología Avanzada, y Rangel-Contreras agradece a CONACyT por la beca de maestría.

Referencias

Fernigrini, P., Cámara, O.R., Oliva, F.Y. (2008) Síntesis y Caracterización de distintas apatitas. Su utilización como biomaterial. Segundo Encuentro de Jovenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Asociación Argentina de Materiales.

Kalimuthu Pandi and Natrayasamy Viswanathan. (2016). In Situ Fabrication of Magnetic Iron Oxide over Nano-hydroxyapatite Gelatin Eco-polymeric Composite for Defluoridation Studies. *J. Chem. Eng. Data*, 61, 571−578.

Mourabet M., Rhilassi A.E., Boujaady H.E., Bennani-Ziatni M., Hamri R.E., Taitai A. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface metho-dology. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 603–615.

Nathanael A.J., Mangalaraj D., Hong S.I., Masuda Y., Rhee Y.H., Kim H.W. (2013). Influence of fluorine substitution on the morphology and structure of hydroxyapatite nanocrystals prepared by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics,* 137, 967-976.

Pandi K., Viswanathan N. (2016). In Situ Fabrication of Magnetic Iron Oxide over Nano-hydroxyapatite Gelatin Eco-polymeric Composite for Defluoridation Studies. *J. Chem. Eng. Data*, 61, 571-578.

Rojas-Trigos J.B., Jiménez-Flores Y., Suárez V., Suárez-Quezada M., Nogal U. (2018). Sol-Gel Synthesis of Calcium-Deficient Hydroxyapatite: Influence of the pH Behavior during Synthesis on the Structural, Chemical Composition and Physical Properties. Chapter 5, *Powder Technology*. Ed. Intech Open, 79-96.

Shen J., Jin B., Jiang Q., Hu Y., Wang X. (2016). Morphology-controlled synthesis of fluorapatite nano/microstructures via surfactant-assisted hydrothermal process. *Materials and Design* 97, 204-212.

Taheri M.M., Kadir M.R.A., Shokuhfar T., Hamlekhan A., Assadian M., Shirdar M.R., Mirjalili A. (2015). Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of Fluoridated Hydroxyapatite nanorods. *Ceramics International*, 41, 9867-9872.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Preparación de un material híbrido adsorbente

Aguilar-González Luis Faith[2], Rivera-Montenegro Laura Alejandra[1], Gutiérrez-Arzaluz Mirella[2] Mugica-Álvarez Violeta[2], Torres-Rodríguez Miguel[2]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, DCBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: trm@uam.azc.mx

Recibido:
01/agosto/2019

Aceptado:
17/octubre/2019

Palabras clave:
Material híbrido,
MOF, zeolita natural

Keywords:
Hybrid material,
MOF, natural zeolite

RESUMEN

El objetivo de esta investigación es desarrollar un material híbrido para ser usado, en un futuro, como adsorbente y/o catalizador de compuestos orgánicos volátiles (COV´s), dicho material está conformado por una zeolita natural, que es un sustrato de estructura cristalina cuyas propiedades son ampliamente utilizadas en el tratamiento de COV's y, por otra parte, por una estructura metal orgánica (MOF) compuesta de cerio, que también es sabido tiene excelentes propiedades como adsorbente; se busca lograr un efecto sinérgico entre ambos materiales, y que el material híbrido así conformado funcione primeramente como adsorbente y además como un catalizador con propiedades redox, que permita la oxidación de los COV´s en sustancias no tóxicas. Por lo que en esta propuesta se propone preparar un material híbrido eficiente y de bajo costo a partir el uso de una MOF con Ce y una zeolita natural, para una completa y efectiva oxidación de COV´s.

ABSTRACT

The objective of this research is to develop a hybrid material to be used, in the future, as an adsorbent and/or catalyst of volatile organic compounds (VOC's), said material is formed by a natural zeolite, which is a substrate of crystalline structure whose properties are widely used in the treatment of VOC's and, on the other hand, by an organic metal structure (MOF) composed of cerium, which is also known to have excellent adsorbent properties. We want to achieve a synergistic effect between both materials, and that the hybrid material thus formed functions primarily as an adsorbent and also as a catalyst with redox properties, which allows the oxidation of VOC's into non-toxic substances. So in this proposal it is proposed to prepare an efficient and low-cost hybrid material from the use of a MOF with Ce and a natural zeolite, for a complete and effective oxidation of VOC's.

Introducción

La adsorción es el proceso más utilizado para captura de COV´s, se ha demostrado que varios sustratos poseen propiedades adecuadas que permiten atrapar distintos compuestos. Entre los más estudiados se encuentra el uso de carbón activado en distintas formas, como carbón activado granular (GAC) de diferentes tipos (virgen e impregnado) para el control de tolueno, ciclohexano y acetato de etilo en ambientes internos (Haghighat et al., 2008). Las fibras de carbón activado (ACF) también representan otra alternativa para la adsorción de COV´s. Se ha estudiado los efectos de variables como temperatura (35-100°C), concentración de gas (2,000-10,000 ppm), caudal de gas (0.2-1.0 slpm) y peso del adsorbente (2-10 g) en la adsorción de distintos COV´s y se han desarrollado modelos matemáticos para predecir las características de avance de estos compuestos en ACF (Das et al., 2004). Los MOFs son una red de coordinación de iones metálicos (conglomerados) con moléculas orgánicas. Estos materiales 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). Entre los MOFs más utilizados para la adsorción de COV's se distinguen: MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, Zn-CPO-27 y [$Cu_3(btc)_2$]. Britt et al. (2008) probaron que se trata de adsorbentes selectivos de tetrahidrotiofeno, benceno, diclorometano y óxido de etileno.

Para lograr el equilibrio de costo y rendimiento, muchas investigaciones se centran en catalizadores combinados con metales nobles soportados sobre óxidos metálicos (por ejemplo, Al_2O_3, TiO_2, CeO_2, MnOx), óxidos no metálicos (por ejemplo, óxidos de SiO_2), zeolitas (como, ZSM, MCM, NaY) y materiales de carbono. Obviamente, los catalizadores soportados pueden tener un área superficial relativamente alta, por lo que pueden ofrecer una buena dispersión de los óxidos metálicos o de otros materiales y, en consecuencia, aumentar la actividad catalítica. El papel de los soportes de los óxidos metálicos es más que un soporte. Por ello, la multicombinación puede dispersar la especie activa uniformemente en un soporte de área superficial grande. Se han hecho grandes esfuerzos para desarrollar catalizadores eficientes de óxidos metálicos de transición para la oxidación catalítica de COV´s con el fin de sustituir los catalizadores de metales nobles y la reducción de la temperatura de reacción (Huang et al., 2015). Una opción es conformar un material híbrido. Saini y Pires (2017) desarrollaron estructuras compuestas de zeolita y estructuras metal orgánicas, específicamente MOF-199, reconocido adsorbente de compuestos orgánicos. Se evaluó la capacidad de adsorción de benceno, n-hexano y ciclohexano, donde la combinación de ambos materiales mejoró la selectividad del material para el benceno y permitió una mayor adsorción que el empleo de cada material por separado.

Ante los problemas de salud generados en el ser humano por la presencia de COV´s dadas las actividades cotidianas y el uso de sustancias y materiales de uso habitual en espacios interiores o espacios cerrados, es necesario la implementación de soluciones sencillas, eficientes y económicas para resolver dicha problemática; por lo que una vez analizada y demostrada la capacidad tanto por las zeolitas, así como de las estructuras metal-orgánicas para adsorber y/o oxidar COV's, se propone el uso de estructuras metal orgánicas con Ce soportadas en una zeolita natural del tipo clinoptilolita, que es la fase zeolítica que predomina en el suelo mexicano, para conformar un material híbrido económico y eficiente, dado que se pretende tener un efecto sinérgico entre ambos materiales para una completa y efectiva oxidación de los COV´s en espacios cerrados, con la finalidad de proponer una posible solución que propicie a una atmósfera limpia y saludable en espacios interiores, en donde se desarrollan de manera cotidiana las actividades humanas.

Metodología

Preparación del material híbrido

Para la preparación del material híbrido primeramente fue necesario preparar la estructura metal-orgánica. La síntesis del MOF se llevó a cabo en base al trabajo presentado por Ethiraj et al. (2016) quienes desarrollaron la síntesis de la MOF 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 durante 2 horas, posteriormente se lavó y se dejó secar por espacio de dos horas a 50°C.

Para el desarrollo del material híbrido se usó una zeolita natural (ZN) mexicana tipo clinoptilolita, proveniente de la Mina San Francisco del estado de San Luis Potosí, y la incorporación del MOF-Ce se realizó en base a lo reportado por Saini y Pires (2017), primeramente se dispersó el MOF en etanol y posteriormente se incorporó la zeolita, previamente lavada y tamizada, la dispersión se colocó en el baño ultrasónico para garantizar la máxima dispersión del MOF en la zeolita, finalmente la muestra se filtró y se secó a temperatura ambiente, el proceso de impregnación se repitió dos veces para garantizar la incorporación del MOF a la zeolita, para así obtener el material híbrido (ZMOF-Ce).

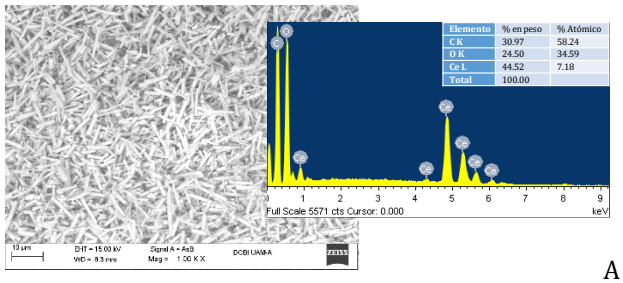
Caracterización del material híbrido

La caracterización de los tres materiales: ZN, MOF-Ce y ZMOF-Ce, se realizó empleando las siguientes técnicas analóticas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) en un microscopio modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600.

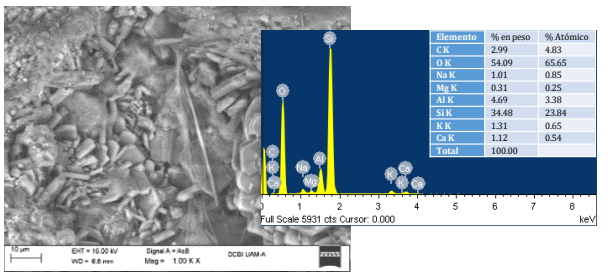
Resultados y discusión

Microscopía electrónica de barrido

La figura 1a, muestra los resultados del análisis por SEM del MOF-Ce, en donde se observan cristales en forma de varilla como pilares de tamaño homogéneo tanto en lo ancho como en su longitud, esta misma morfología ya ha sido reportada por Lian y Yan, (2016) y se presenta los resultados del análisis elemental por SEM/EDS encontrándose los elementos que conforma el MOF y en la figura 1b, se presentan los resultados del análisis de la zeolita natural.



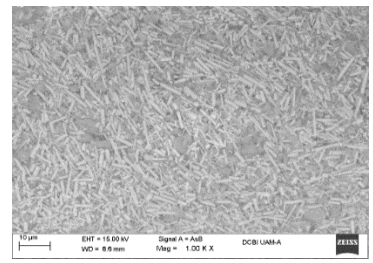
A



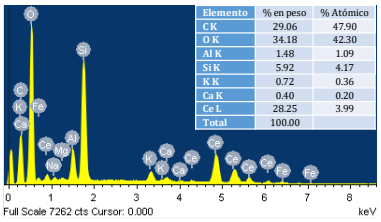
B

Figura 1. Análisis SEM/EDS **A**. MOF-Ce, **B.** Zeolita natural tipo clinoptilolita.

En la figura 2, se presentan la micrografía del material híbrido ZMOF-Ce en donde se observa que las varillas del MOF han quedado soportadas sobre los granos de zeolita natural y también se presenta el análisis elemental en donde están presentes los elementos que conforman la zeolita natural y los del MOF-Ce.



A



B

Figura 2. Análisis SEM/EDS del ZMOF **A**. Micrografia SEM, **B.** Análisis elemental EDS.

El patrón de XRD del MOF76 reportado en la literatura exhibe varios picos en 2Θ entre los 5-55° (Duan y Yan, 2014), igualmente, el patrón obtenido de la muestra MOF-Ce coincide con lo reportado y en el análisis del material híbrido se observan picos tanto del patrón de difracción de la zeolita natural como del MOF-Ce (ver figura 3).

Difracción de rayos -X

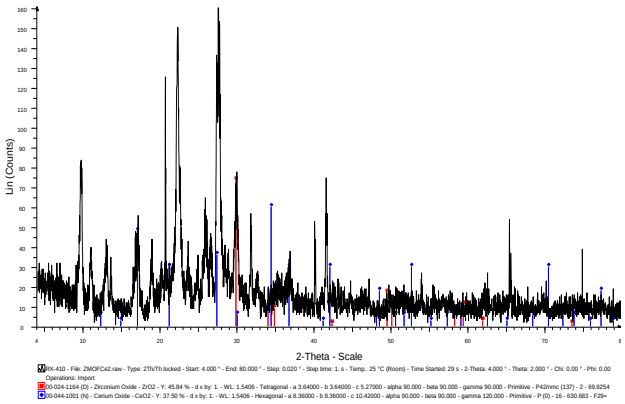


Figura 3. Análisis XRD del ZMOFCe.

Espectoscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier

Por otra parte, en el FTIR (figura 4) se pueden apreciarse las bandas identificadas anteriormente como características de las vibraciones de los enlaces Ce-O (400 y 700 cm^{-1}), C=C (1550-1630 cm^{-1}) y C=O (1450-1580 cm^{-1}) pertenecientes al MOF76-Ce. Igualmente, se aprecia a 1040 cm^{-1} una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones del enlace Si-O, además de

las bandas en 790 y 470 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión de enlaces O-Si-O. Igualmente el espectro presenta una banda en 580 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si (Montes et al., 2015); estos enlaces son característicos de la zeolita clinoptilolita ya que representan los aluminosilicatos que conforman su estructura.

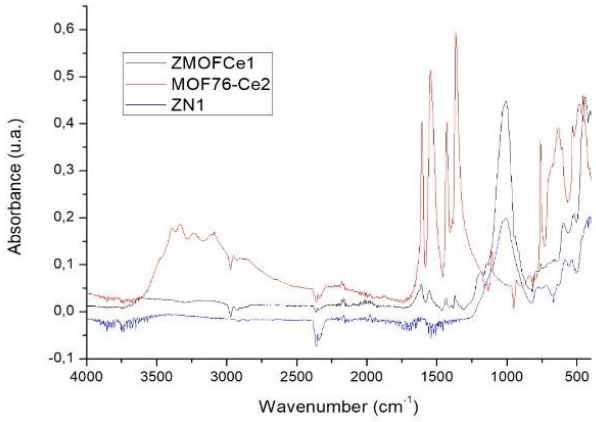


Figura 4. Análisis FTIR del ZMOFCe, MOFCe y ZN.

Conclusiones

Con la metodología propuesta ha sido posible obtener un material híbrido, conformado por una zeolita natural y una estructural metal-orgánica. 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 aplicación como adsorbente y/o catalítica 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

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A. Rivera-Montenegro agradece la beca CONACyT para estudios de posgrado.

Referencias

Britt, D., Tranchemontagne D., & Yaghi O. M. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(33), 11623-11627.

Das D., Gaur V., & Verma N. (2004). Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 42, 2949-2962.

Duan T., & Yan B. (2014). Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal–organic frameworks: functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning†. *Journal of Materials Chemistry* C, 2, 5098–5104.

Ethiraj J., Bonino F., Vitillo J., Lomachenko K., Lamberti C., Reinsch H., Lillerud K.P., Bordiga S. (2016), Solvent-Driven Gate Opening in MOF-76-Ce: Effect on CO2 Adsorption. *Chem. Sus. Chem,* vol. 9, 713-719.

Haghighat F., Lee C.-S., Pant B., Bolourani G., Lakdawala N., & Bastani A. (2008). Evaluation of various activated carbons for air cleaning – Towards design of immune and sustainable buildings. *Atmospheric Environment,* 42, 8176-8184.

Huang H., Leung D. Y. (2011), Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *Atmospheric Environment,* vol. 280(1), 60-67.

Lian X., & Yan B. (2016). A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, 6, 11570–11576.

Llewellyn P., Maurin G., & Rouquerol J. (2014). Adsorption by Metal-Organic Frameworks. En Adsorption by Powders and Porous Solids.

Montes A., Fuentes N., Perera Y. A., Pérez O., Castruita G., García S. P., & García M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28 (1), 5-11.

Saini V. K., & Pires J. (2017), Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs, *Journal of Environmental Sciences*, 55, 321-330.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Catalizador a base de cerio para la eliminación de formaldehído

Caballero-Dorantes Carlos Alberto, Rodríguez-Carrasco Estefanía, Gutiérrez-Arzaluz Mirella*
Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel, Aguilar-Martínez Octavio

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

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:
02/agosto/2019

Aceptado:
17/agosto/2019

Palabras clave:
Óxido de cerio, formaldehído, oxidación húmeda catalítica

Keywords:
Cerium oxide, formaldehyde, catalytic wet oxidation

RESUMEN

La presente investigación contribuye al estudio de la degradación de formaldehído, mediante la reacción de Oxidación Húmeda Catalítica (CWO), utilizando catalizadores de óxidos mixtos de cerio, cobre y cobalto soportados en alfa y gama alúmina comercial, con un alto contenido de Ce en relación a los otros dos metales, con el fin de aumentar la eficiencia en la eliminación del contaminante mediante la oxidación total del formaldehído, dadas las propiedades redox que presenta el Ce. En este trabajo se verificó una mayor degradación del contaminante con el aumento tanto de la temperatura de reacción, como de la presión del agente oxidante.

ABSTRACT

This research contributes to the study of formaldehyde degradation, by means of the Catalytic Wet Oxidation (CWO) reaction, using mixed oxides catalysts of cerium, copper and cobalt supported in alpha and gamma alumina commercial both catalysts, with a high Ce content in in relation to the other two metals, in order to increase the efficiency in the elimination of the contaminant by means of the total oxidation of formaldehyde, given the redox properties that Ce presents. In this work a greater degradation of the contaminant was verified after the increase of both the reaction temperature, as of the oxidizing agent pressure.

Introducción

Las aguas residuales provenientes de industrias tales como: de disolventes, del petróleo, plásticos, plaguicidas, detergentes, etc., contienen compuestos orgánicos refractarios, y estás suelen acabar en el agua de ríos, lagos, lagunas, entre otros cuerpos de agua y permanecen, en algunos casos, largos períodos de tiempo (Barba, 2002). Estos compuestos orgánicos tienen estructuras moleculares complejas, persistentes a la degradación por microorganismos, lo que provoca un severo impacto ambiental del cuerpo de agua que los contenga, logrando terminar con toda la biota que lo habita (Urzua, 2007).

Algunos de estos compuestos son altamente tóxicos y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible, pues en la mayoría de los casos, altas concentraciones de estos compuestos pueden inhibir el rendimiento o ser tóxicos para la biota que es responsable de la remoción de los contaminantes (Silva et al., 2003). Este es el caso del formaldehido que, en México, es descargado principalmente por la industria papelera, la madera y en menor proporción la alimentaria y la de cosméticos.

Una gran parte de los vertidos residuales que generan estas industrias, contienen compuestos orgánicos refractarios en una concentración muy baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante, lo que ocasiona un deterioro gradual de biodiversidad y compromete un desarrollo sustentable (Silva et al., 2003). El formaldehído, es considerado un contaminante altamente tóxico. En 1987, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU., catalogó al formaldehído como un probable cancerígeno en seres humanos en situaciones de exposición alta o prolongada (EPA) y en 2011, el Programa Nacional de Toxicología de EE.UU. describió al formaldehído como cancerígeno. Ante este tipo de escenario es necesario la búsqueda de nuevas tecnologías eficientes, que den un tratamiento eficaz a este tipo de efluentes y contribuir en la reducción de la pérdida de biodiversidad y desarrollo sustentable de los servicios que nos brindan los diversos tipos de ecosistemas existentes, tales como captación de CO_2, servicio de regulación como purificación de agua, provisión de alimentos, formación de suelo, entre otras (UNESCO, 2010).

En este trabajo se estudió la eliminación del formaldehído, compuesto orgánico refractario como parte del tratamiento terciario de efluentes acuosos, en un sistema por lotes, donde se realiza una reacción trifásica, utilizando catalizadores de metales de transición (Ce, Cu, Co) que se soportaron en un material cerámico de alúmina comercial, lo cual permitió trabajar en condiciones bajas de presión y temperatura en la reacción de oxidación húmeda catalítica (CWO, por sus siglas en inglés), beneficiando directamente en el costo del tratamiento, al reducir el consumo de energía y logrando la mineralización total del formaldehído sin la generación de algún tipo de lodo contaminado y ni de otros productos secundarios en solución.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Para la síntesis de todos los catalizadores se usaron sales precursoras de: $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ con 99% de pureza, $Cu(NO_3)_2{\cdot}H_2O$ al 99% y $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ con 98% de pureza, marca Sigma-Aldrich. Se prepararon los catalizadores trimetálicos Ce-Cu-Co soportados en α-Al_2O_3 o γ-Al_2O_3, para la síntesis de cada uno de estos catalizadores se usó el método de co-impregnación. Los materiales preparados fueron zonificados para asegurar la homogeneidad del depósito, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas y posteriormente se sometieron a calcinación a temperatura de 350°C en atmosfera inerte de N_2 por 2 horas.

Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó empleando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), se usó un difractómetro Philip modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) se usó un microscopio modelo Supra 55VP de la marca Carl Zeiss, Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se usó un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Reducción a Temperatura Programada (TPR) un equipo analizador modelo BelCat de la marca Bel Japan utilizando una atmósfera reductora.

Eliminación de formaldehído

La reacción de CWO de formaldehído se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado marca Parr. Los ensayos se realizaron con un volumen de 250 mL de una solución de HCHO y de concentración de 100 ppm con una relación masa catalizador/volumen de reacción de 1, la agitación se mantuvo a 400 rpm y se estudiaron dos temperaturas de reacción de 25 y 60°C y dos presiones, 1 y 2 atmósferas.

El análisis de la eliminación de formaldehído se siguió por cromatografía de gases, por lo que todas las muestras fueron inyectadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent 5890 serie II, con un detector FID y una columna HP-PlotQ de 30 m de longitud y 20 µm de espesor; programado con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 180°C, con una temperatura en el inyector de 250°C y en el detector de 200°C.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

En la figura 1, se presentan los difractogramas de los catalizadores trimetálicos Cu-Co-Ce/γ-Al_2O_3 y Cu-Co-Ce/α-Al_2O_3, donde se observan los picos característicos del óxido de cerio, que corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la cerianita y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característica de los óxidos mixtos a base de Ce (Yu et al., 2014; Ma et al., 2014). Para el catalizador soportado en alfa-alúmina, se observan picos muy pequeños a 31.5, 37 y 65.5° correspondientes a la fase espinela del óxido de cobalto (Tamayo et al., 2018).

En la figura 2, se muestran las micrografías de los óxidos trimetálicos soportados tanto en γ-Al_2O_3 como en α-Al_2O_3, observándose granos más grandes en los cúmulos de la gamma alúmina (ver figura 2A) con respecto a los granos de los cúmulos de la alfa alúmina (ver figura 2B).

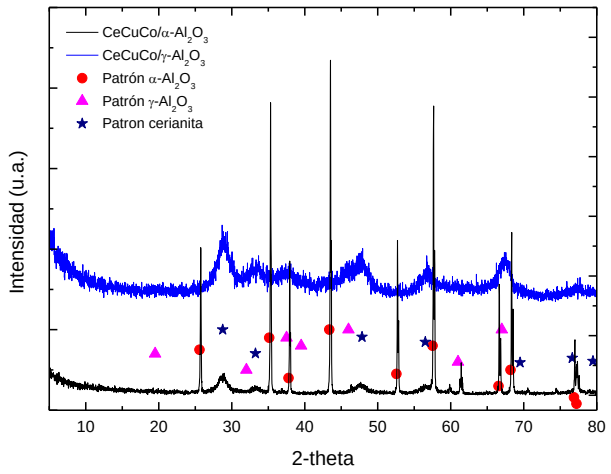
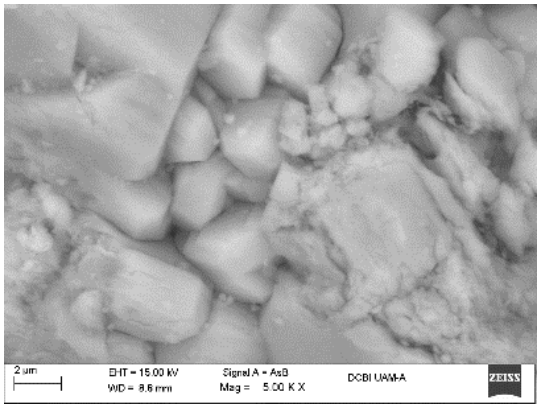
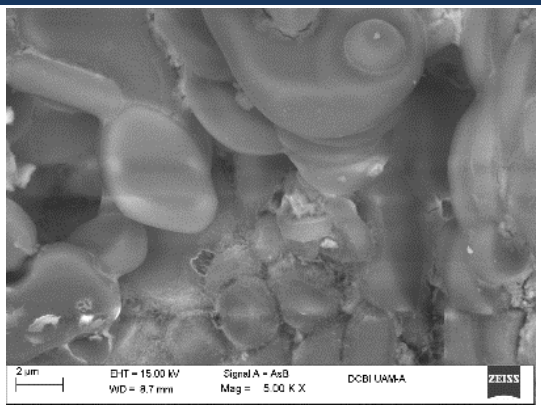


Figura 1. Difractograma XRD de óxidos mixtos a base de cerio soportados tanto en alfa como en gama alúmina.



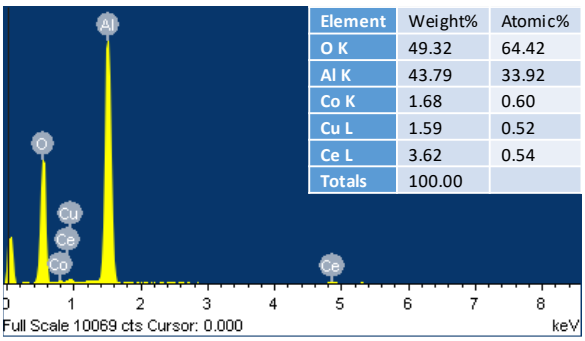
A



B

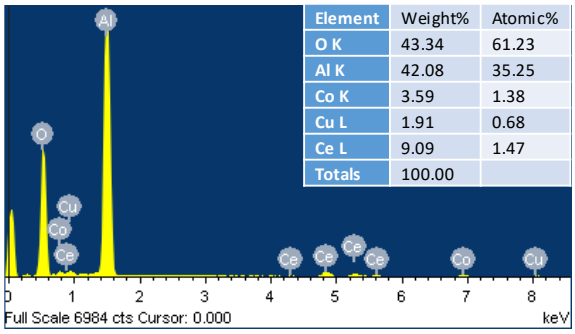
Figura 2. Micrografías por SEM de los óxidos mixtos a base de cerio soportados, A. gama alúmina, B. alfa alúmina.

La figura 3, muestra los espectros del análisis elemental por SEM/EDS de las muestras de óxidos mixtos a base de cerio soportados tanto en alfa como en gama alúmina, la figura 3A, corresponde al soporte de gamma alúmina y la figura 3B, corresponde al soporte de alfa alúmina, se puede observar que hay un mayor contenido de los elementos metálicos que conforman el óxido mixto en la muestra soportada en alfa alúmina.



Element	Weight%	Atomic%
O K	49.32	64.42
Al K	43.79	33.92
Co K	1.68	0.60
Cu L	1.59	0.52
Ce L	3.62	0.54
Totals	100.00	

A



Element	Weight%	Atomic%
O K	43.34	61.23
Al K	42.08	35.25
Co K	3.59	1.38
Cu L	1.91	0.68
Ce L	9.09	1.47
Totals	100.00	

B

Figura 3. Análisis elemental de los óxidos mixtos a base de cerio soportados, A. gama alúmina, B. alfa alúmina.

Los resultados de TPR (ver figura 4) muestra que el catalizador trimetálico CeCuCo/α-Al_2O_3 presentan cuatro picos de consumo de hidrógeno y a temperaturas el primero con un máximo en 185°C, el segundo en 222°C, el tercero en 251°C y el último a 465°C, lo que sugiere que hay una fuerte interacción entre los tres óxidos metálicos inducida por el establecimiento de un contacto íntimo entre los tres elementos, este mismo comportamiento ya fue observado y reportado por Park et al., (2005), tal y como ya se había discutido en trabajos previos (Rodríguez et al., 2017).

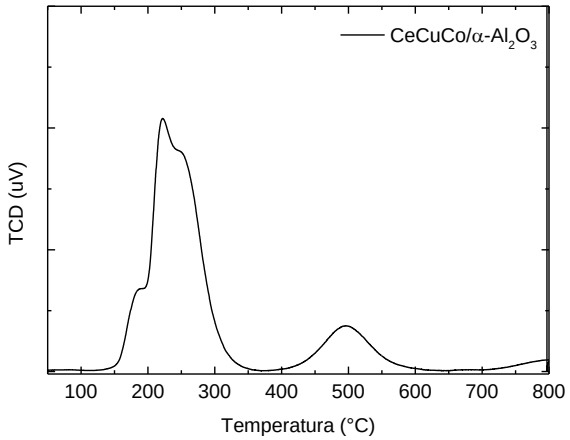


Figura 4. Análisis TPR del óxido mixto soportado en alfa alúmina.

Resultados de eliminación de formaldehído

La figura 5, muestra los resultados de la conversión total de formaldehído al cabo de cuatro horas de reacción con CeCoCu/α-Al_2O_3.

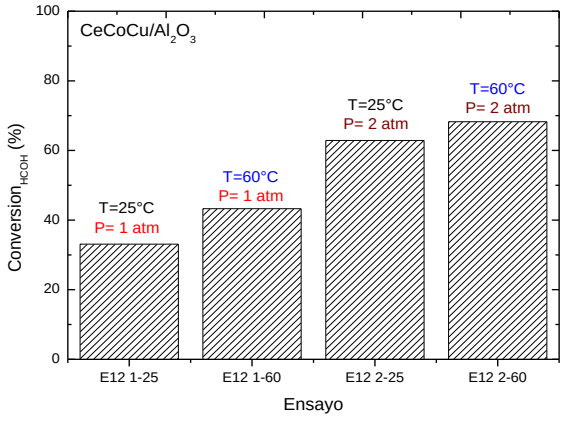


Figura 5. Conversión de formaldehído con el catalizador CeCoCu/Al_2O_3 a 20 y 60°C y 1 y 2 atm de aire.

En general se observa que a menor presión y menor temperatura hay menor conversión, alcanzándose apenas un 30% de conversión, cuando se incrementa la temperatura a 60°C la conversión se ve incrementada en un 10% aproximadamente y el efecto más importante se observa con en el aumento de la presión, ya que a temperatura ambiente se observa un incremento del 30% más en la conversión y a la temperatura de 60°C se ve un incremento del 25% más en la conversión del contaminante, obteniéndose un 68% de conversión a 2 atm y 60°C.

La figura 6, presenta los espectros de FTIR de las muestras probadas en la reacción CWO del HCOH con el catalizador CeCoCu/Al_2O_3 para los ensayos a 25 y 60°C, 1 y 2 atm de gas oxidante, los espectros de las cuatro muestras se comparan con el espectro del catalizador fresco, antes de reacción, con el fin de comprobar la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular por una oxidación deficiente del HCOH.

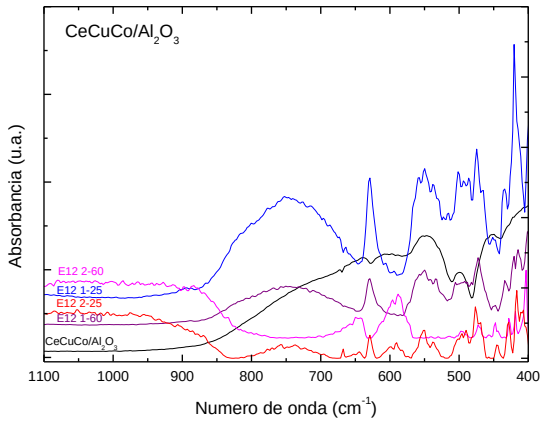


Figura 6. Espectros FT-IR del catalizador trimetálico antes y después de ensayo de reacción a 25 y 60°C, 1 y 2 atm.

El CO_2 producto de la mineralización fue capturado en forma de carbonato de estroncio y se corroboró mediante FTIR (ver figura 7), encontrándose las bandas características alrededor de 1500-1400 cm^{-1} (fuertes, carbonato unidentado), 900-870 cm^{-1} (medias, carbonato bidentado) y 760-710 cm^{-1} (débiles, bicarbonato). Estas bandas corresponden a las vibraciones características del grupo CO_3^{-2} (Ostrooumov, 2007).

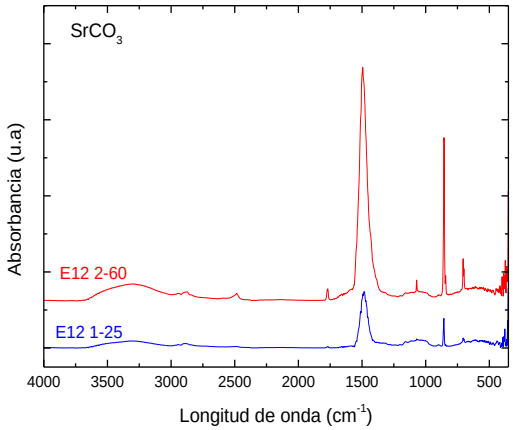


Figura 7. Espectros FT-IR del carbonato de estroncio generado tras la mineralización de HCOH utilizando catalizador trimetálico soportado.

Conclusiones

Mediante, las pruebas de conversión de formaldehído se verificó la eliminación del contaminante en agua y se comprobó el efecto de la presión y temperatura, en la reacción de CWO de formaldehido presente en agua contaminada. Se pudo verificar que el efecto del aumento de la presión en una atmósfera, así como el incremento de la temperatura en 35 unidades, favorece la oxidación del formaldehído cuando la concentración de éste es de 100 ppm y se comprobó una oxidación total o sea la mineralización, por la formación del carbonato de estroncio, así como también la presencia de señales muy tenues de algunas especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador residual debido a una oxidación incompleta del formaldehído.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Barba HO L.E. (2002). Contaminación del agua y parámetros de medición. Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente.

Environmental Protection Agency (EPA). Formaldehyde Chemical Profile and Emergency Firts Aid Treatment Guide. Recuperado en Octubre de 2015 de: http://yosemite.epa.gov/oswer/ceppoehs.nsf Alphabetical_Results?OpenView&Start=117.

Environmental Protection Agency U.S., Office of Air and Radiation, Volume II, (1989).

Ma, L., Wanga, D., Li J., Baib, B., Fub, L., Li Y., (2014). Ag/CeO_2 nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation. *Appl. Catal. B: Environmental* 148–149, 36–43.

Ostrooumov M. (2007) Espectros infrarrojos de reflexión de minerales de diferentes clases cristaloquímicas. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, geomología y arqueometría*. Illustrated ed.: UNAM. México.

Park J.W., Jeong J.H., Yoon W.L., Kim C.S., Lee D.K., Park Y-K, Rhee Y.W. (2005). Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 209–220.

Rodríguez-Carrasco E., Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Torres-Rodríguez M. (2017). Síntesis de catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados. Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química, Año 3. No. 3, QM 381-386.

Silva, A.M.T., Castelo-Branco, I.M., Quinta-Ferreira, R.M., Levec, J. (2003). Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry. *Chem. Eng. Sci*., 58, 963-970.

Tamayo A., Rodríguez MªA., Arroyo C., Beltran-Heredia J., Rubio F. (2018) Dependence of the synthetic strategy on the thermochemical energy storage capability of $Cu_xCo_{3-x}O_4$ spinels. *Journal of the European Ceramic Society* 38 1583–1591.

UNESCO, (2010). Servicios de los ecosistemas y el bienestar humano. Recuperado el 19 de abril del 2017, de: www.unescoetxea.org/dokumentak/Ecossitemas_ bienestar.pdf.

Urzúa Esteva E. (2007). Proceso para degradar compuestos recalcitrantes presentes en el agua. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ).

Yu S.-W., Huang H.-H., Tang C.-W., Wang C.-B. (2014). The effect of accessible oxygen over Co_3O_4-CeO_2 catalysts on the steam reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 20700-20711.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Sinergia entre TiO_2 y compuestos de tipo hidrotalcita en la degradación fotocatalítica de Orange II acuoso

Soto Rivera Mónica Mayté, Gabriel Calixto Ivonne Yegsenia, López Martínez Marco Antonio*
May Lozano Marcos

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

*Autor para correspondencia: malm@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
17/agosto/2019

Palabras clave:
TiO_2, hidrotalcitas, fotocatálisis

Keywords:
TiO_2, hydrotalcites, photocatalysis

RESUMEN

Se prepararon compositos a partir de la mezcla mecánica de óxido de titanio (TiO_2) y de compuestos tipo hidrotalcita (HT). El TiO_2 se sintetizó por el proceso sol-gel, mientras que los HT, conteniendo Ni, Zn y Al en su estructura a diversas relaciones, se obtuvieron por la técnica de co-precipitación simultánea. Los compositos TiO_2-HT fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de Orange II acuoso. La actividad fotocatalítica del TiO_2 sintetizado fue demasiada baja en las condiciones de reacción establecidas. Se probó un TiO_2 comercial el cual alcanzó 60% de degradación a las dos horas de reacción. Ambos semiconductores mejoraron su actividad catalítica al ser mezclados con las HT, mostrando la mejor conversión (96%) el TiO_2 sintetizado en el laboratorio con ayuda de la HT Ni/Zn/Al=1. Se hace evidente la capacidad de adsorción de las HT, lo que ayuda a mejorar la eficiencia de TiO_2 en la degradación fotocatalítica de colorantes.

ABSTRACT

Composites comprising both titanium dioxide (TiO_2) and hydrotalcite-type (HT) compounds were obtained from their mechanical mixture (by varying their weight ratio). TiO_2 was synthesized by sol-gel, while a series of HT containing Ni, Zn and Al in their structure (at different mass fraction) were prepared by co-precipitation. The composites TiO_2-HT were evaluated as catalysts in the photo-degradation of Orange II aqueous solution. The photocatalytic activity of pure TiO_2 was too low under the parameters of reaction established. A commercial TiO_2 was tested for comparison and yielded 60% of conversion at two hours of reaction. Both semiconductors enhanced their activity within the composites, showing the best photocatalytic activity (96%) the composite including TiO_2 synthesized in our labs and the HT with molar ratio Ni/Zn/Al=1. It is evidenced the adsorptive capacity of HT, which contributes in the enhancement of the photocatalytic activity of TiO_2 in the abatement of dyes present in water.

Introducción

El tratamiento de los efluentes generados por la industria textil, los cuales contienen pequeñas concentraciones de compuestos orgánicos tales como derivados de fenol y diversos colorantes de difícil degradación, no puede ser llevado a cabo mediante tratamientos biológicos, por lo que los procesos de oxidación avanzada (POA) se presentan como una alternativa viable (Miklos et al., 2018).

Los POA trabajan a presiones y temperaturas cercanas a las condiciones estándar e involucran la generación de radical hidroxilo (·OH), los cuales son especies extraordinariamente reactivas y que atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas de forma no-selectiva, con constantes de velocidades de reacción del orden de 10^6-10^9 $Lmol^{-1}s^{-1}$. El radical ·OH es el segundo mejor oxidante (2.80 eV) -solo por debajo del flúor (3.03 eV)- y reacciona alrededor de 10^6-10^{12} veces más rápido que el ozono (2.07 eV), dependiendo del sustrato que se trate de degradar. Los POA se clasifican de acuerdo a su fase reactiva en homogéneos y heterogéneos; y, de acuerdo al método de generación de radical hidroxilo, en químicos, sonoquímicos, electroquímicos y fotoquímicos (Babuponnusami y Muthukumar, 2014).

El POA fotoquímico heterogéneo consiste en el uso de un semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos: TiO_2, ZnO, etc. ó sulfuros: CdS, ZnS, etc.) suspendido en agua que al ser irradiado con una energía luminosa (cuya magnitud es mayor o igual a la de la brecha de bandas del sólido) se crea en el cuerpo del semiconductor pares hueco-electrón, los cuales se disocian en huecos (h^+) en la banda de valencia y en electrones libres (e^-) en la banda de conducción. Las cargas separadas (h^+ y e^-) migran a la superficie del sólido. El potencial de la banda de valencia es lo bastante positivo para generar radicales ·OH a partir del agua (Bauer, 1999).

El fotocatalizador que presenta mejores eficiencias cuánticas es el óxido de titanio (TiO_2), también conocido como titania, en la fase cristalina anatasa (Hoffmann, 1995). De entre las estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica se encuentran: el control del tamaño de partícula y cristalinidad (Diebold, 2003), dopaje con aniones o cationes (Hoffmann et al., 1995, Serpone, 2006,), modificación superficial con metales o semiconductores (Tada et al., 2006), e hibridización con grupos funcionales (Tachikawa et al., 2007). Recientemente se ha mostrado que pequeñas cantidades de Boro en TiO_2 da lugar a un catalizador sostenible en la degradación de Orange II acuoso, el cual puede ser reutilizado hasta cinco veces sin perder su eficiencia (May-Lozano et al., 2014; 2016).

Con todo, la capacidad adsorptiva de las moléculas a degradar es baja, aunado a la difícil recuperación de TiO_2 del agua a tratar, dado que es un polvo muy soluble (Huang et al., 2013). No obstante, la combinación de las propiedades de TiO_2 e hidrotalcita llevó a un nanocomposito que trajo varias ventajas tales como superior actividad catalítica por masa de catalizador en la degradación fotocatalítica de azul de metileno, así como a la fácil separación y recuperación del nanocomposito de la solución acuosa, en comparación al uso de TiO_2 puro (Seftel et al., 2010). A partir de este hallazgo se han buscado estrategias para desarrollar materiales a base de compuestos tipo hidrotalcita que contengan TiO_2 en su estructura para su uso como fotocatalizadores (Shao et al., 2011, Lu et al., 2012, Huang et al., 2013; Seftel et al., 2013, Shao et al., 2014; Xia et al., 2014). Asimismo, la sinergia TiO_2-hidrotalcita fue evidenciada en el reporte de Paredes et al. (Paredes et al., 2011), en donde mezclas mecánicas de estos dos componentes dio como resultado un composito eficiente en la degradación de fenol.

Compuestos de tipo hidrotalcita ó hidrotalcitas (HT) es el nombre genérico que recibe una familia de hidróxidos metálicos laminares (dentro de la categoría de arcillas aniónicas) que se derivan de la brucita ($Mg(OH)_2$), en donde algunos cationes de Mg^{2+} han sido reemplazados por Al^{3+} en la estructura. La carga positiva generada es compensada por aniones $(CO_3)^{2-}$ hidratados en la región interlaminar (Cavanni et al., 1991). Las láminas contienen los cationes metálicos con coordinación octaédrica y están enlazados por las aristas. En los vértices de los octaedros se encuentran iones OH^-. La fórmula general de las HT es:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\left[A^{n-}_{x/n}\right]mH_2O$$

en donde M = metal en el respectivo estado de oxidación, A = anión presente en la región interlaminar, m = moles de agua y n = estado de oxidación del anión; x toma valores entre 0.2 y 0.4.

Al modificar la naturaleza de los cationes durante síntesis se puede originar una gran variedad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas diferentes. Las HT han sido utilizadas como catalizadores, intercambiadores iónicos y adsorbentes (Cavanni et al., 1991).

En el presente trabajo se presentan los resultados del uso de compositos TiO_2-HT obtenidos a partir de mezclas mecánicas de TiO_2 y HT a diferentes proporciones utilizando como reacción modelo la degradación de Orange II en medio acuoso.

Metodología

Síntesis de materiales

TiO_2

El óxido de titanio se obtuvo por el método sol-gel usando isopropóxido de titanio y 1-Butanol (a una relación molar alcohol/alcóxido = 10). Se añadieron 45 ml de agua destilada gota a gota al medio de reacción bajo agitación constante. Después de 2 horas de agitación, la mezcla fue sometida a un proceso de envejecimiento a 75°C por 48 horas. El proceso de secado se llevó a 90°-110°C por 24 horas. Finalmente, el material se calcinó a 450°C por 3 horas (Lugo-Copado y Santa Ana-Rivera, 2018).

Hidrotalcitas

Las hidrotalcitas fueron preparadas co-precipitando simultáneamente los hidróxidos metálicos a partir de la mezcla de una solución acuosa que contenía sus sales precursoras (nitratos de Ni, Zn y Al en las cantidades deseadas) y una solución que contenía Na_2CO_3 (1 M) a temperatura ambiente. El pH de la solución se mantuvo constante adicionando una solución de NaOH (2 M). Las relaciones molares Ni/Zn utilizadas fueron: 3, 1 y 0.33, manteniendo la relación molar Al/(Ni+Zn) = 0.33. Los precipitados fueron lavados, secados y pulverizados (Monzón et al., 1999).

Preparación de compositos TiO_2-HT

Los compositos se obtuvieron mediante mezclas mecánicas de TiO_2 e hidrotalcitas (preparadas como se describe arriba) utilizando un mortero de Agata. Las proporciones en peso de los compositos TiO_2-HT fueron de 90-10, 80-20, 70-30 y 50-50.

Caracterización de los materiales

TiO_2

Los resultados de las caracterizaciones del TiO_2 se encuentran en el reporte de Lugo y Copado (Lugo-Copado y Santa Ana-Rivera, 2018).

Hidrotalcitas

Las HT fueron caracterizadas por espectroscopía de energía dispersiva (EED), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo (IR).

EED y MEB

La composición elemental de los materiales se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, usando el sistema integrado del microscopio con un detector EED.

DRX

Se utilizó un difractómetro Philips-XP, con una fuente de rayos-X de $CuK_{\alpha 1}$ (λ=1.4518 Å) en el rango de 4 a 80° (2θ), con un tamaño de paso 0.02° (2θ) y 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 IR se realizaron en un epectrofotómetro Varian modelo 3600 FTIR, utilizando la técnica RTA (Reflectancia Total Atenuada), en modo de absorbancia.

Evaluación catalítica

Se colocaron 0.2 g del composito TiO_2-HT en un reactor batch que contenía 100 ml de una solución de Orange II (10 ppm). La mezcla de reacción en agitación (200 rpm) se irradió con UV (254 nm) usando una lámpara Mineralight-UVS-11. El proceso de fotocatálisis se llevó a cabo a condiciones de presión y temperatura estándar, bajo un dispositivo aislante de luz visible. Se tomaron alícuotas de 5 ml a los 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 min de reacción. Para cuantificar la degradación del colorante se utilizó un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, con una resolución de longitud de onda de 1 nm, con un monocromador prisma en configuración Litrow. Se trabajó con el equipo en modo de lectura de absorbancia, con una luz dispersa < 1.00% a 400 nm a temperatura ambiente. Se estableció la longitud de onda en 485 nm. Para proceder con la lectura de las muestras, se les centrifugó por 40 min con la finalidad de sedimentar el composito. Los experimentos se realizaron por duplicado.

Resultados y discusión

Hidrotalcitas

EED y MEB

De la Tabla 1 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. En las Figuras 1-3 se muestran las micrografías de una HT a diferentes aumentos.

Tabla 1. Composición nominal (X_{nom}) y real (X_{real}) de los porcentajes de Ni, Zn y Al en las hidrotalcitas.

Material	Ni_{nom} (%)	Zn_{nom} (%)	Al_{nom} (%)	Ni_{real} (%)	Zn_{real} (%)	Al_{real} (%)
NiZA_a	50.00	17.00	33.00	49.75	17.64	32.59
NiZA_b	33.33	33.33	33.33	33.02	36.26	30.71
NiZA_c	17.00	50.00	33.33	15.12	50.45	34.42

La Fig. 1 muestra la heterogeneidad del tamaño de partícula. Resultaría imposible determinar un tamaño promedio de partícula. Las figuras 2 y 3 muestran superficies de morfologías de hojuelas.

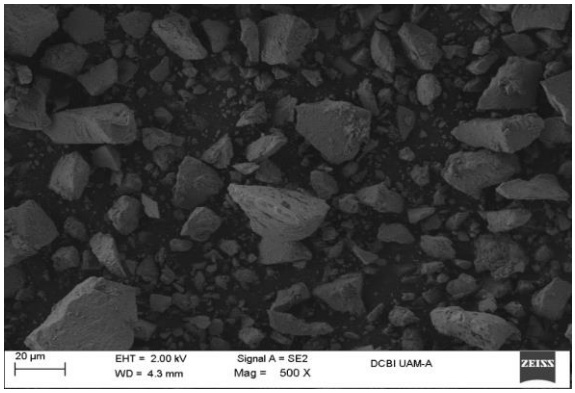


Figura 1. Micrografía de NiZa_b (aumento 500 X).

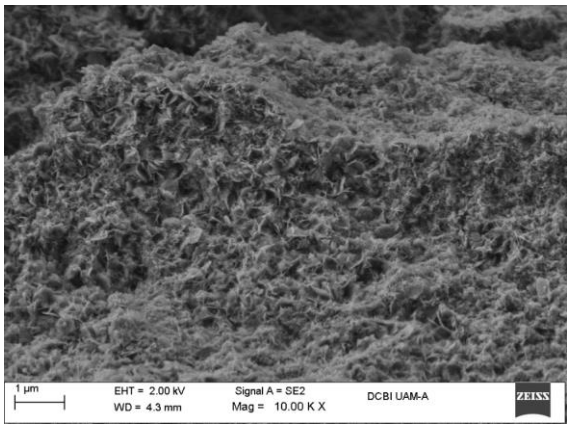


Figura 2. Micrografía de NiZa_b (aumento 10 K X).

DRX

Los difractogramas de las HT sintetizadas (Fig. 4) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita.

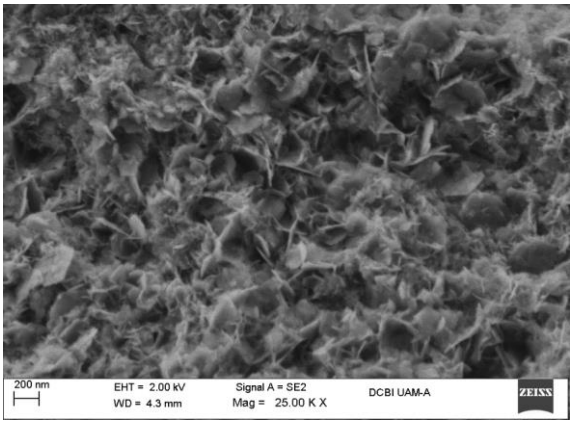


Figura 3. Micrografía de NiZa_b (aumento 25 K X).

Las hidrotalcitas no son cristalinas, si no que las difracciones se deben al largo alcance de las láminas que contienen los hidróxidos metálicos.

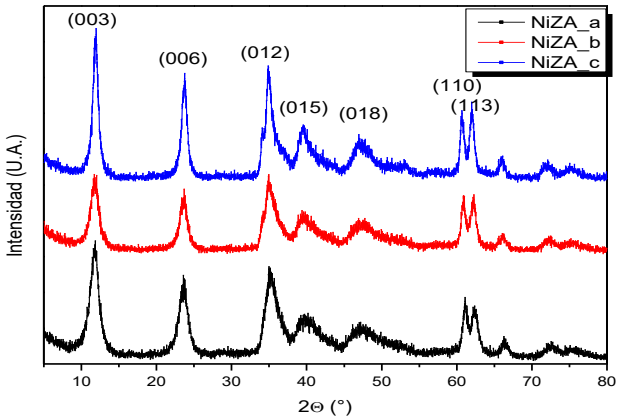


Figura 4. Difractogramas de DRX de las HT sintetizadas.

De la Fig. 4, los picos de mayor intensidad a ángulos de 11.97, 23.85 y 34.83° corresponden a los planos (003), (006) y (012), que indican una estructura cristalina laminar de simetría romboédrica (Cavani et al., 1991). Los picos a ángulos 39.43 y 47.27° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de los compuestos tipo hidrotalcita. Finalmente, los picos a ángulos 60.71 y 62.13° 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 et al., 1991). No se identificó alguna otra fase que indicará la segregación de hidróxidos u otras especies presentes en nuestras muestras.

IR

Los espectros IR de las hidrotalcitas se muestran en la Fig. 5. La banda de absorción alrededor de 3370 cm^{-1} (presente en cualquier hidrotalcita) representa el modo de vibración de tensión del grupo OH de la superficie y del agua (ν(OH)); mientras que el hombro que lo acompaña a ~3000 cm^{-1} es atribuido al enlace de hidrógeno entre el agua y el anión $(CO_3)^{2-}$. El modo de vibración de flexión del agua (δ (H_2O)) ocurre a 1620-1640 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 1345 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 et al., 2009). La banda de adsorción a 600-610 cm^{-1} corresponde al modo de vibración ν_2 (deformación fuera del plano) del $(CO_3)^{2-}$.

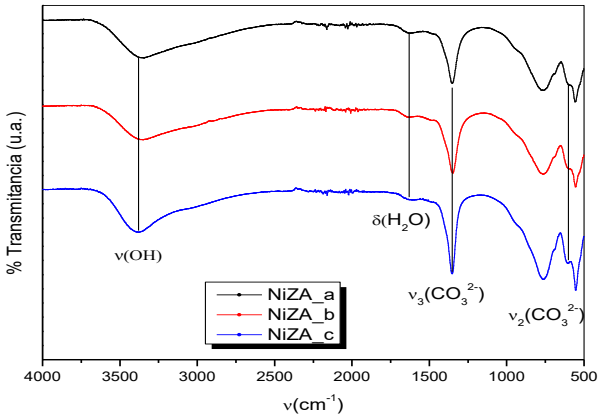


Figura 5. Espectros IR de las HT sintetizadas.

Evaluación fotocatalítica

Está bien establecido que al irradiar con fotones (cuya energía es mayor a la de la brecha de bandas del sólido) a un semiconductor se genera la absorción de esos fotones y se crean huecos (h^+) en la banda de valencia (BV) y electrones libres (e^-) en la banda de conducción (BC). Para el caso de TiO_2, esto puede ser expresado por la Ecuación (1):

$$Titania + hv \rightarrow Titania\ (h^+(BV) + e^-(BC)) \quad (1)$$

Simultáneamente, en la presencia de un fluido (gas ó líquido), ocurre una adsorción espontánea y, de acuerdo con el potencial redox (ó nivel energético) de cada adsorbato, procede una transferencia electrónica hacia moléculas aceptoras mientras que los huecos positivos se transfieren a moléculas donadoras (de hecho, se transfieren electrones del donador al sólido). Esto último se ejemplifica bien en el caso de la generación de radicales ·OH a partir de agua ó del ion hidróxido (OH^-), los cuales actúan como adsorbato (ecuaciones (2) y (3), respectivamente).

$$Titania\ \left(h^+(BV)\right) + H_2O_{\,ad} \rightarrow Titania + {\cdot}OH_{ad} + H^+ (2)$$

$$Titania\ (h^+(BV)) + OH^-{}_{ad} \rightarrow Titania + {\cdot}OH_{ad}\ (3)$$

Así, la degradación de compuestos biorefractarios adsorbidos es posible ya sea por oxidación directa en la superficie (ecuación (4)) o por medio de los radicales ·OH adsorbidos (ecuación (5)).

$$Titania\ (h^+(BV)) + compuestos_{ad} \rightarrow Titania + productos\ oxidados\ \ (4)$$

$${\cdot}OH_{ad} + compuestos_{\,ad} \rightarrow productos\ oxidados\ \ (5)$$

Sin embargo, la directa recombinación de los pares h^+/e^- (ecuación (6)) y la reducción de los grupos hidroxilo adsorbidos (por los electrones de la banda de conducción, ecuación (7)) son los responsables de las bajas eficiencias cuánticas.

$$Titania\ (h^+(BV) + e^-(BC)) \rightarrow Titania + calor\ \ (6)$$

$$Titania\ (e^-\ (BC)) + {\cdot}OH_{ad} \rightarrow Titania + OH^-{}_{ad}\ \ (7)$$

En la Fig. 6, se muestran los resultados de la Titania sintetizada en el laboratorio (TiLab), la cual muestra una muy baja eficiencia a nuestras condiciones de reacción. Por esta razón, se probó una Titania comercial (Baker 4162-01, TiCom) para verificar el efecto fotocatálitico del semiconductor, encontrándose una buena degradación de Orange II a las dos horas de reacción (60%). La buena actividad fotocatalítica que presentó la Titania comercial en comparación a la sintetizada está fuera del alcance de este trabajo.

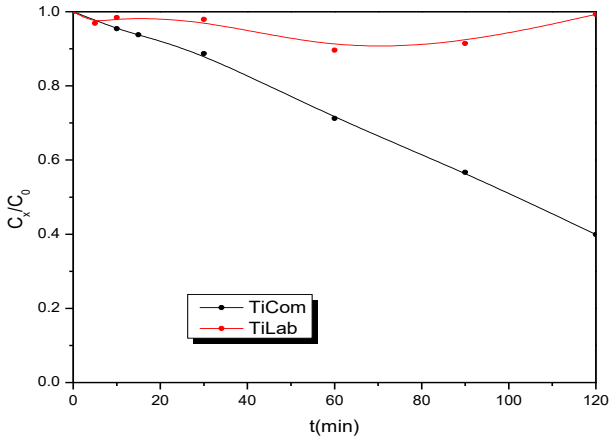


Figura 6. TiO_2 sintetizada (TiLab) vs TiO_2 comercial (TiCom) en la degradación fotocatalítica de Orange II en medio acuoso (DFOA).

De esta manera, se procedió a evaluar los compositos de TiCom y HT sintetizadas (Fig. 7) a una relación en peso 1:1. Se utilizó esta formulación en las HT debido a que los cationes Ni, Zn y Al presentaron excelentes resultados en los estudios de adsorción de Orange II en solución acuosa (resultados no mostrados).

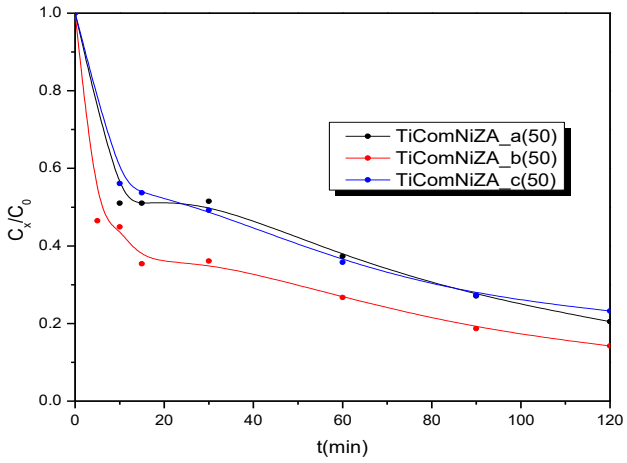


Figura 7. Compositos de TiComNiZA_x (50) en la DFOA.

De la Fig. 7 se puede observar que la eficiencia de TiCom aumentó en todos los casos (en un 16-26%) a las dos horas de reacción cuando se utilizó HT para formar un composito. Los mejores resultados fueron aquellos con las proporciones de los cationes en NiZA_b (Tabla 1).

En los últimos años, las hidrotalcitas han recibido gran interés por su aplicación en fotocatálisis (Newman y Jones, 1998; Guo et al., 2001; Patzko et al., 2005; Seftel et al., 2008). El composito SnO_2/Mg-Al resultó ser un catalizador eficiente con la ayuda de una lámpara UV en la degradación de azul de metileno (Dvininov et al., 2010). Más recientemente, sistemas de MgAlSn y CdS/MgAl han sido explorados en la foto-degradación de compuestos fenólicos (Mancipe et al., 2016; 2017). Además, la sinergía entre TiO_2 y HT se ha atribuido a la mayor producción de radicales ·OH provenientes de la estructura de los hidróxidos dobles laminares. También, la fase HT aumentó la adsorción y transferencia de fenol a los sitios activos de la TiO_2 en donde fue degradado (Paredes et al., 2011).

La degradación de moléculas recalcitrantes por el POA fotoquímico heterogéneo es un proceso catalítico el cual sigue los pasos de la catálisis heterogénea convencional (Herrman, 1999). Entonces, de nuestros resultados es evidente el efecto que tiene la HT en el composito, en donde las propiedades adsorptivas de la HT mejoran la eficiencia del catalizador TiO_2 comercial. Se procedió a evaluar el composito formado con TiLab y NiZA_b para probar si es que la eficiencia de TiLab mejoraba en comparación a su uso puro y los hallazgos fueron sorprendentes al encontrar que no solo el catalizador TiLabNiZA_b mejoró su actividad fotocatalítica, sino que incluso supero a aquella mostrada por TiComNiZA_b bajo las mismas condiciones de reacción (Fig. 8).

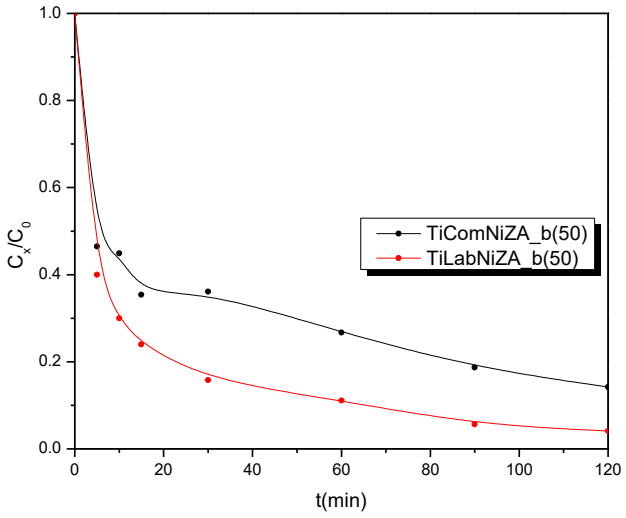


Figura 8. TiComNiZA_b(50) vs TiLabNiZA_b(50) en la DFOA.

Con la finalidad de verificar el efecto sinérgico de la HT en los compositos TiComNiZA_b y TiLabNiZA_b, se analizaron distintas proporciones en peso TiO_2/HT, a saber: 50-50, 70-30, 80-20 y 90-10 (Figs. 9 y 10, respectivamente).

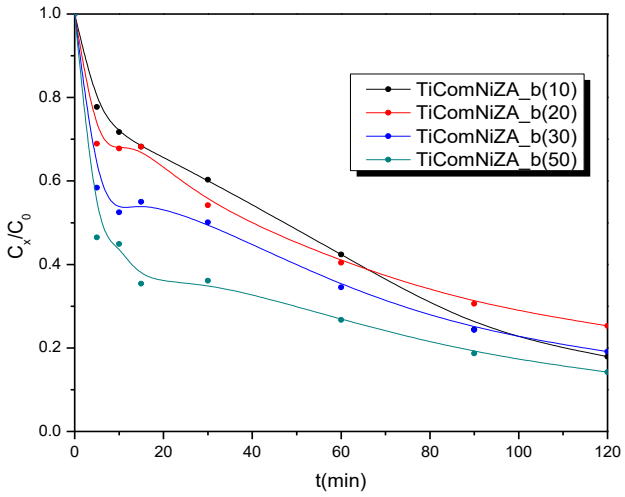


Figura 9. TiComNiZA_b(x) en la DFOA. x=10,20, 30 ó 50.

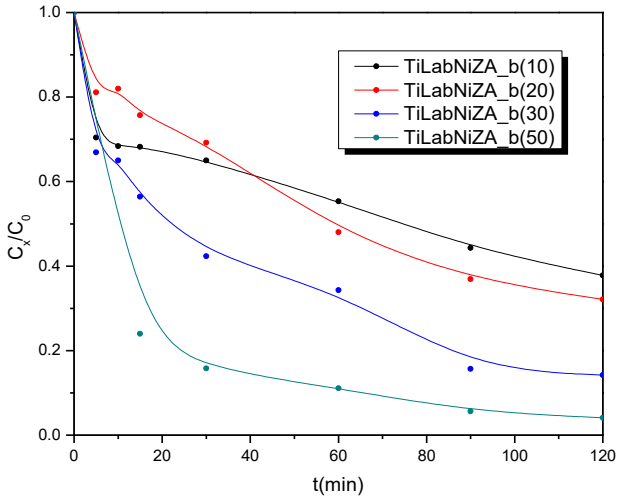


Figura 10. TiLabNiZA_b(x) en la DFOA. x=10,20, 30 ó 50.

Al ir disminuyendo la cantidad de hidrotalcita empleada en el composito, con la excepción de TiComNiZA_b(10) y TiLabNiZA_b(10), la actividad fotocatalítica fue disminuyendo proporcionalmente. El mejor desempeño en la degradación de Orange II fue para la mezcla mecánica 1:1 en ambas series: TiComNiZA_b(50) y TiLabNiZA_b(50), siendo éste último el mejor catalizador de todos los compositos. La eficiencia fotocatalítica de la Titania comercial con la ayuda de la HT no es tan marcada (75 al 86% de degradación) en comparación a la de la Titania sintetizada en el laboratorio (62 al 96% de degradación) (Figs. 9 y 10, respectivamente).

Básicamente, con la ayuda de HT se está usando la mitad de TiO_2 en peso para alcanzar alrededor de un 90% más de eficiencia fotocatalítica (ver Fig. 6), y aunado a la mejor separación del composito del medio, esta metodología ofrece una alternativa útil en procesos de degradación de colorantes.

Conclusiones

Con ayuda de HT se ha podido verificar el potencial fotocatalítico de un TiO_2 sintetizado en laboratorio (TiLab) en la degradación de Orange II acuoso. TiLab solo no degradó el Orange II pues carece de propiedades de adsorción, mientras que cuando se utilizó en el composito, la eficiencia de la TiO_2 alcanzó un 96%. Las propiedades ácido-base de HT pueden ser moduladas durante síntesis las cuales influirán en la manera en que estas interactúan con el adsorbato. Los iones OH^- presentes en la HT pueden ser fuente de radicales ·OH y/ó cambiar la carga en la superficie de TiO_2 lo cual aumenta su poder adsorptivo. Trabajo futuro consistirá en evaluar propiedades ácido-base de las HT así como de la variación de pH de las soluciones durante reacción.

Agradecimientos

A la Dra. Lidia López Pérez por permitirnos realizar los experimentos de degradación fotocatalítica en sus laboratorios. Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno por gestionar los estudios de DRX. Al Ing. Fernando Almanza Hernández por realizar los experimentos EED y MEB. A la I.Q. Rubith Rubio Moreno por realizar los análisis IR.

Referencias

Babuponnusami A., Muthukumar K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. J. *Environ. Chem. Eng*., 2(1): 557-572.

Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S. (1999). The photo-fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catal. Today*, 53(19): 131–144.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties, and applications. *Catal. Today*, 11: 173-301.

Diebold U., (2003). The Surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep*., 48: 53-229.

Dvininov E., Ignat M., Barvinschi P., Smithers M., Popovici E. (2010). New SnO_2/MgAl-layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching. *J. Hazard. Mater*. 177(1-3): 150-158.

Guo Y., Li D., Hu C., Wang E., Zhou Y., Feng S. (2001). Photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by paratungstate A ion, $Mg_{12}Al_6(W_7O_{24})\cdot 4H_2O$, *Appl. Catal. B: Environ*, 30: 337–349.

Hermann J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53: 115–129.

Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D.W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev*., 95: 69-96.

Huang Z., Wu P., Lu Y., Wang X., Zhu N., Dang Z. (2013). Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO_2 immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study. *J. Hazard. Mater*., 246-247: 70-78.

Lugo-Copado A. A., Santa Ana-Rivera, Y.Z. (2018). Estudio de nanomateriales fotocatalíticos obtenidos a base de W/Titania, con aplicaciones ambientales. Tesis de Técnico Superior, Universidad Tecnológica Fidel Velázquez - Universidad Autónoma Metropolitana. Ciudad de México, México.

Lu R., Xu X., Chang J., Zhu Y., Xu S., Zhang F. (2012). Improvement of photocatalytic activity of TiO_2 nano particles on selectively reconstructed layered double hydroxide. *Appl. Catal. B: Environ.*, 111-112: 389-396.

Mancipe S., Tzompantzi F., Rojas H., Gómez R. (2016). Photocatalytic degradation of phenol using MgAlSn hydrotalcite-like compounds. *App. Clay Sci*., 129, 71-78.

Mancipe S., Tzompantzi F., Gómez R. (2017). Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over CdS/MgAl layered double hydroxide catalysts under UV irradiation. *Reac. Kinet. Mech. Cat*, 22(1): 625-634.

Monzón A., Romeo E., Royo C., Trujillano R., Labajos F.M., Rives V., (1999). Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene. *Appl. Catal. A: Gen.*, 185: 53-63.

May-Lozano M., Ramos-Reyes G. M., López-Medina R., Martínez-Delgadillo S. A., Flores-Moreno J., Hernández-Pérez I. (2014). Effect of the amount of water in the synthesis of B-TiO_2: Orange II photodegradation. *International journal of Photochemistry* (2014): 8 pp.

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. *J. Adv. Oxid. Technol*., 19(2): 326–337.

Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res*., 139: 118-131.

Newman S.P., Jones W. (1998). Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.* 22(2): 105-115.

Paredes S. P., Valenzuela M. A., Fetter G., Flores, S.O. (2011). TiO_2/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *J. Phys. Chem. Solids*, 72: 914–919.

Patzko A., Kun R., Hornok V., Dekany I., Engelhardt T., Schall N. (2005). ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 265: 64-72.

Seftel E.M., Popovici E., Mertens M., Stefaniak E.A., Van Grieken, R., Cool, P., Vansant, E.F., (2008). SnIV-containing layered double hydroxides as precursors for nanosized ZnO/SnO_2 photocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ,* 84: 699–705.

Seftel E.M., Zhu H.Y., Mertens M., Vansant E.F., Popovici E. (2010). New TiO(2)/MgAl-LDH nanocomposites for the photocatalytic degradation of dyes. *J. Nanosci. Nanotechno*, 10: 1–7.

Seftel E.M., Mertens M., Cool P. (2013). The influence of the Ti^{4+} location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO_2 and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. *Appl. Catal. B: Environ,* 134-135: 274-285.

Serpone N. (2006). Is the band gap of pristine TiO(2) narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *J. Phys. Chem. B,* 110 (48): 24287-93.

Shao M., Hang J., Wei M., Evans D.G., Duan X. (2011). The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. *Chem. Eng. J.*, 168: 519-524.

Shao L., Yao Y., Quan S., Wei H., Wang R., Guo Z. (2014). One-pot in situ synthesized TiO_2/layered double hydroxides (LDHs) composites toward environmental remediation. *Mater. Lett.* 114: 111-114.

Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. (2007). Mechanistic insight into the TiO_2 photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. *J. Phys. Chem.*, 111(14): 5259–5274.

Tada H.; Mitsui T.; Kiyonaga T.; Akita T.; Tanaka K. (2006). All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system. *Nat. Mater*., 5 (10): 782-786.

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.

Xia S. J., Liu F. X., Ni Z. M., Shi W., Xue J. L., Qian P. P. (2014). Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light. *Appl. Catal. B: Environ,* 144: 570–579.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Efecto del método de síntesis de hidrotalcitas con Ni^{2+} como catalizadores Fenton heterogéneos en la oxidación de fenol

González Zapién Karen Sofía, Olivares Guadarrama Guadalupe Itzayana, López Martínez Marco Antonio*
Ramírez Quirós Yara, Ortiz Romero Vargas María Elba

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química y Fisicoquímica Ambiental. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: malm@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
31/agosto/2019

Palabras clave:
Fenton, Hidrotalcitas, fenol

Keywords:
Fenton, hydrotalcites, phenol

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto del método de síntesis de hidrotalcitas a base de Ni^{2+} en su potencial catalítico durante la oxidación de fenol acuoso con la ayuda de peróxido de hidrógeno. Para ello, se sintetizaron series de hidrotalcitas con Ni, Mg y Al en su estructura por lo métodos de co-precipitación e hidrólisis de urea. Los materiales resultantes fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido, confirmando la estructura típica de las hidrotalcitas. Las series de materiales fueron evaluadas como catalizadores en la degradación de fenol con la ayuda de H_2O_2, encontrándose que los sólidos obtenidos por hidrólisis de urea son solamente activos en la reacción modelo. La formación de fases α-$Ni(OH)_2$ y Takovita por hidrólisis de urea permite generar las condiciones adecuadas para que la degradación de fenol se lleve a cabo mediante un proceso Fenton heterogéneo.

ABSTRACT

The aim of this work is to elucidate the effect of the method used to synthesize Ni^{2+} based hydrotalcites on their catalytic potential in the oxidation reaction of aqueous phenol with hydrogen peroxide. In this way, a series of hydrotalcites with Ni, Mg and Al in their structure were prepared by co-precipitation and hydrolysis of urea. The resulting materials were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy techniques which confirmed the characteristic structure of hydrotalcites. The series of materials obtained by co-precipitation and hydrolysis of urea were assessed as catalysts in the phenol degradation reaction with hydrogen peroxide. It was found that the solids prepared by hydrolysis of urea were only actives in the model reaction. The formation of α-$Ni(OH)_2$ and Takovite during the homogeneous precipitation of the metal precursors (hydrolysis of urea) set the right conditions to degrade phenol over a heterogeneous Fenton process.

Introducción

El potencial catalítico de compuestos tipo hidrotalcita en la hidroxilación de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ha demostrado ser una opción viable al proceso Fenton homogéneo (Zhu et al., 1998). Dichos compuestos consisten de la típica estructura de la hidrotalcita (láminas de cationes metálicos de Mg^{2+} y Al^{3+}, coordinados octaédricamente con iones OH^-, separadas por carbonatos hidratados), que además incluye otro(s) metal(es) en estado de oxidación II.

En general, las hidrotalcitas (HT) se representan con la fórmula idealizada:

$[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$, en donde:

$M^{II} = M^{2+}$ = Mg, Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, Fe, etc.; $M^{III} = M^{3+}$ = Al, Cr, Fe, In, etc.; $x = M^{II}/(M^{II} + M^{III})$ y toma valores entre 0.17-0.33; m = moles de agua intercalada entre las láminas; A^n = anión; y n = estado de oxidación del anión.

Las HT son sintetizadas por diversas técnicas y la co-precipitación es uno de los métodos más comunes. Esta metodología consiste en la adicción paulatina y por goteo de una disolución acuosa que contiene la mezcla de las sales metálicas (M^{2+} y M^{3+}) con anión común, en la proporción adecuada. Además, se añade una disolución alcalina simultáneamente con el fin de mantener el pH a un valor constante (Cavanni et al., 1991). Alternativamente, el método de hidrólisis de urea (o precipitación homogénea) ha mostrado ser una técnica sencilla y eficiente para obtener HT. Este método provee un pH de aproximadamente 9, dependiendo de la temperatura en que se lleve a cabo, el cual es adecuado para precipitar muchos hidróxidos metálicos. La hidrólisis de urea procede en dos pasos: la formación de cianato de amonio (Reacción 1), como paso limitante de la velocidad de reacción, y la hidrólisis del cianato para formar el carbonato de amonio (Reacción 2). En esta estrategia de síntesis, la urea se descompone lentamente, lo que conduce a un bajo grado de sobresaturación durante la precipitación. Así, la obtención de una fase pura de HT es posible mediante la hidrólisis de urea. Las formulaciones de HT que funcionan bien con esta estrategia son las que contienen Ni, Mg, Zn y Al en su estructura (Costantino et al., 1998).

$$(NH_2)_2CO \rightarrow NH_4CNO \qquad \text{(Reacción 1)}$$

$$NH_4CNO + 2H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{(Reacción 2)}$$

Al alterar la naturaleza de los cationes y sus proporciones durante cualquiera de las estrategias de síntesis se puede originar una gran variedad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas versátiles. Además, las HT pueden ser precursores de óxidos metálicos mixtos al ser calcinados los cuales pueden degradar al fenol con O_2 (Alejandre et al., 1999; Alejandre et al., 2001) ó H_2O_2 (Zhang et al., 2008; Wang et al., 2009). Sin embargo, las mejores actividades en la hidroxilación de fenol se encuentran en las estructuras puras de HT (Zhu et al., 1998; Dubey et al., 2002; Kannan et al., 2005; Chen et al., 2006; Zhang et al., 2010; Zhou et al., 2011; Wang et al., 2018). Los mejores catalizadores en la degradación de fenol con H_2O_2 fueron a base de Cu, incluso en combinación con otros metales M^{2+} (Zhu et al., 1998; Dubey et al., 2002; Kannan et al., 2005; Chen et al., 2006; Zhang et al., 2008; Wang et al., 2009; Zhang et al., 2010; Zhou et al., 2011; Wang et al., 2018).

Sin embargo, de las investigaciones realizadas previamente se establece que los catalizadores que contienen Ni solamente como M^{2+} no presentan actividad catalítica en la reacción en cuestión (Zhu et al., 1998; Rives et al., 2003). Nos dimos a la tarea de investigar a detalle HT a base de Ni para poder verificar aquellos hallazgos. Lo que encontramos fue que los materiales sintetizados por el método de co-precipitación no presentan actividad catalítica bajo nuestras condiciones de reacción, y que al utilizar el método de hidrólisis de urea conlleva a catalizadores con actividad catalítica. Se ha comprobado que el método de síntesis para obtener HT afecta las propiedades de los materiales resultantes (Cavanni et al., 1991). De esta manera, para una serie de catalizadores a base de Ni derivados de HT y con la misma composición química, el método de hidrólisis de urea solamente llevó a catalizadores activos (López-Martínez y Shannon, 2012).

Aquí reportamos los resultados del estudio de una serie de HT (Mg-Al-OH) basadas en Ni^{2+}, sintetizadas por co-precipitación e hidrólisis de urea, como catalizadores Fenton heterogéneos en la oxidación de fenol en medio acuoso.

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

La síntesis de las HT se llevó a cabo por coprecipitación e hidrólisis de urea.

Método de co-precipitación

Dos soluciones acuosas, una que contenía las sales precursoras metálicas (nitratos metálicos hidratados de Ni^{2+}, Mg^{2+} y Al^{3+}, en las proporciones adecuadas, y manteniendo la relación molar $M^{II}/M^{III} = 3$), y otra que contenía NaOH y Na_2CO_3 (1 y 0.7 M, respectivamente), fueron mezcladas gota a gota bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición, la solución resultante fue tratada hidrotérmicamente a 100°C por 24 hrs. El precipitado fue recuperado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a 100 °C (López-Martínez y Shannon, 2012).

Método de hidrólisis de urea

Se prepararon diferentes soluciones acuosas con nitratos de Ni^{2+}, Mg^{2+} y Al^{3+} a distintas proporciones (pero a una concentración total de 0.5 mol·dm^{-3} en solución acuosa), conservando una relación molar M^{II}/M^{III} = 2. Se agregó urea (1.65 mol·dm^{-3}) a la solución, junto con los precursores de los metales, y se mantuvo en agitación constante a 90 °C durante un periodo de 48 horas bajo agitación y reflujo (López-Martínez y Shannon 2012).

Caracterización de materiales

Difracción de rayos-X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (XRD, por sus siglas en inglés) con una fuente de rayos-X de $CuK_{\alpha 1}$ (λ=1.4518 Å) en un difractómetro Philips, 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 voltaje de 45 KV y a un amperaje de 40 mA.

Microscopía electrónica de barrido

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, por sus siglas en inglés).

Espectroscopía infrarroja

Los análisis de espectroscopía infrarroja (IR) se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo (ALPHA Platinum ATR), utilizando la técnica RTA (Reflectancia Total Atenuada), en modo de absorbancia.

Evaluación catalítica

La oxidación húmeda catalítica con H_2O_2 (30% en peso) se llevó a cabo de la siguiente manera: a una solución acuosa (50 mL) que contenía 94 ppm de fenol, se le agregó H_2O_2 para obtener 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 60 min. Se tomaron alícuotas a los 5, 15, 30 y 60 minutos de iniciada la reacción. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (UV PharmaSpec 1700) para estimar el porcentaje de degradación de fenol (%Conv.).

Resultados y discusión

Caracterización de materiales

Difracción de rayos-X

En las Figs. 1 y 2 se muestran los patrones de XRD de la serie co-precipitación e hidrólisis de urea, respectivamente. Se asignaron los planos (003), (006), (012) a las reflexiones alrededor de 11°, 23° y 35°, correspondientemente, que aparecen como picos estrechos simétricos para valores a bajos ángulos en 2θ.

Encontramos para ángulos mayores los picos propios a los planos (015) y (018) que son menos intensos, anchos y simétricos, en el caso de los materiales preparados por co-precipitación, y más definidos en el caso de los materiales preparados por hidrólisis de urea, con reflexiones cercanas a 39° y 46°, así como los planos (110) y (113), con reflexiones de 61° y 62°, respectivamente. Estos últimos indican la buena dispersión de los iones metálicos dentro de las láminas de las HT (Carvalho et al., 2015).

Microscopía electrónica de barrido

En los catalizadores sintetizados por hidrólisis de urea (Fig. 3) se puede observar en la imagen (a) una superficie porosa y rugosa. En la imagen (b), se puede apreciar una buena dispersión de las partículas de diferentes tamaños; mientras que en (c) y (d) se visualizan las hojuelas típicas de las HT.

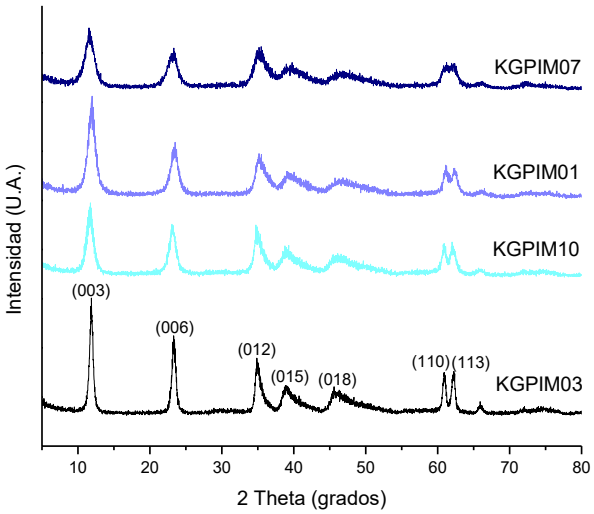


Figura 1. Difractogramas DRX serie co-precipitación.

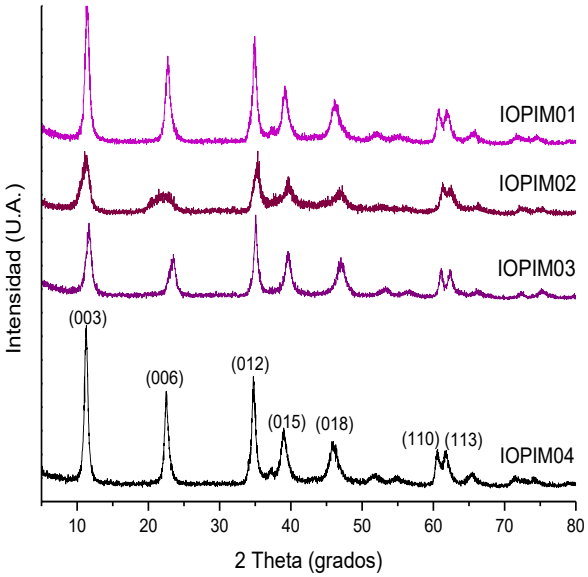


Figura 2. Difractogramas DRX serie hidrólisis urea.

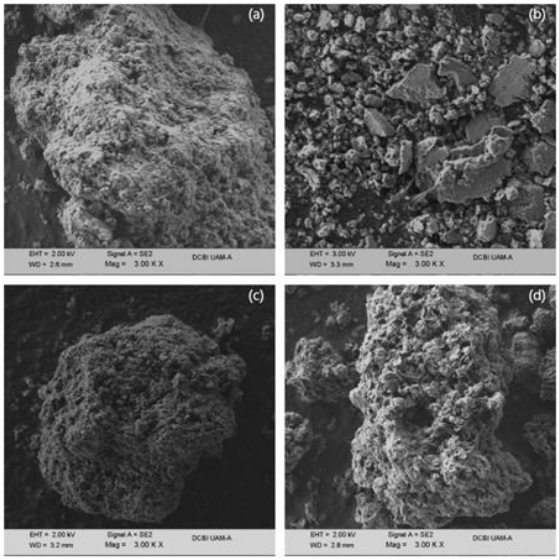


Figura 3. Micrografía de HT serie hidrólisis de urea.

El análisis elemental de los materiales sintetizados permitió determinar la composición de cada material. Las relaciones molares y los códigos usados para identificar los sólidos de las correspondientes series son mostrados en las Tablas 1 y 2, respectivamente. De los materiales sintetizados por el método de co-precipitación (Tabla 1), se obtuvieron porcentajes atómicos similares a los formulados en toda la serie, esto demuestra que la técnica funcionó satisfactoriamente. En el caso de las HT sintetizadas por hidrólisis de urea se puede apreciar que los iones de Mg no se incorporan a la estructura de acuerdo con las proporciones esperadas (Tabla 2).

Tabla 1. Análisis elemental serie co-precipitación.

Catalizador	Elemento	% atómico	
		Formulado	Obtenido
KGPIM01	***Ni***	***25***	***32.08***
	Mg	50	45.22
	Al	25	22.71
KGPIM03	Mg	75	76.21
	Al	25	23.79
KGPIM07	***Ni***	***50***	***63.6***
	Mg	25	18.19
	Al	25	18.22
KGPIM10	***Ni***	***12.5***	***21.21***
	Mg	62.5	58.11
	Al	25	20.68

Tabla 2. Análisis elemental serie hidrólisis de urea.

Catalizador	Elemento	% atómico	
		Formulado	Obtenido
IOPIM01	***Ni***	***33***	***55.72***
	Mg	33	1.45
	Al	33	42.82
IOPIM02	***Ni***	***50***	***54.27***
	Mg	17	5.24
	Al	33	30.38
IOPIM03	***Ni***	***17***	***23.69***
	Mg	50	37.18
	Al	33	39.12
IOPIM04	***Ni***	***67***	***60.21***
	Al	33	39.79

Se ha encontrado que los iones Ni^{2+} pueden sustituir a todos los iones Mg^{2+} durante síntesis (si es que aquellos están presentes en la formulación del sólido) (Martínez y Carbajal, 2012). En nuestro caso, es evidente que mientras el método de co-precipitación permite la incorporación de los iones Mg, no sucede lo mismo en la síntesis por hidrólisis de urea (solo a bajas concentraciones de Ni, *i.e.* IOPIM03 en Tabla 2). Además, se ha encontrado que la reacción de $Ni(NO_3)_2$ con urea a 90 °C lleva a la formación del precipitado de hidróxido de níquel α-$Ni(OH)_2$ (Hall et al., 2014). Esto se presume dada la incorporación de aniones nitrato y cianato en el espacio interlaminar durante precipitación. Así, encontramos principalmente la formación de Takovita y α-$Ni(OH)_2$ por el método de hidrólisis de urea.

Espectroscopía infrarroja

Los resultados de IR de los sólidos para las series de materiales preparadas por co-precipitación e hidrólisis de urea (Figuras 4 y 5, respectivamente) muestran varias bandas que son características de las estructuras de HT que contienen el anión carbonato.

Las bandas de las señales relacionadas con el estiramiento de los grupos OH presente en las láminas de HT corresponden a una vibración entre 3300 y 3700 cm^{-1}. La vibración aparece como lambda máxima ($\lambda_{máx}$) en el intervalo de longitud de onda de 3415-3475 cm^{-1}. En el caso de la serie preparada por co-precipitación, $\lambda_{máx}$ toma valores más altos de energía en función a la cantidad de Al en la estructura (Tabla 1), mientras que lo contrario ocurre en el caso de los materiales de la serie preparada por hidrólisis de urea (Tabla 2). Aunque este fenómeno ha sido explicado en términos del espaciamiento de las láminas (Hernández-Moreno et al., 1985), también se podría deber a una mejor distribución de los cationes en las láminas: siendo mejor la distribución de cationes M^{3+} en la serie co-precipitación que en la serie hidrólisis de urea. Además, la amplitud de esta banda indica la presencia de enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilo, y también la participación de moléculas de agua, cuya vibración de deformación angular (δH-OH) es observada a 1650 cm^{-1}. En todos los sólidos se observó una banda a 1360-1370 cm^{-1}, característica de los iones carbonato.

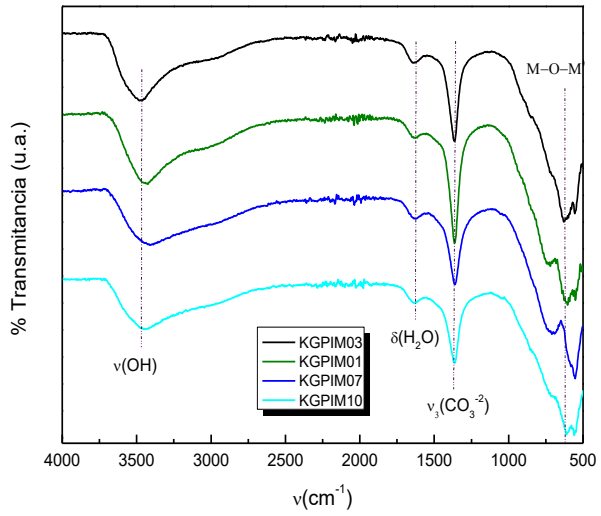


Figura 4. Señales de IR serie co-precipitación.

Además, esta última puede ser atribuida al carbonato del CO_2 adsorbido del aire o bicarbonatos que se forman en medio básico durante síntesis.

Las bandas comprendidas entre 500 y 1000 cm^{-1} pertenecen a los octaedros que forman las láminas para los enlaces Al-OH y Mg-OH.

También, otra interpretación de las bandas ubicadas por debajo de los 1000 cm^{-1}, específicamente aquellas observadas por debajo de 650 cm^{-1}, es que corresponden a enlaces M-O-M' (M ó M'= Ni, Mg, Al) en conjunto con bandas débiles producto del agua fisisorbida.

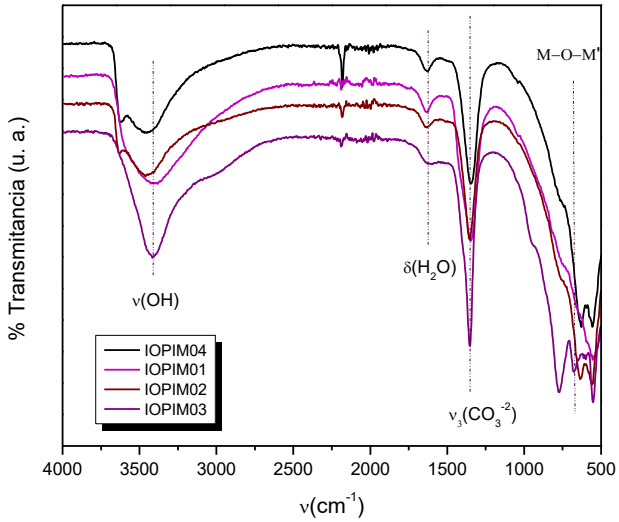


Figura 5. Señales de IR serie hidrólisis de urea.

Evaluación catalítica

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados, se procedió a optimizar una serie de variables tales como relaciones catalizador/H_2O_2 y H_2O_2/sustrato. La mejor relación en peso catalizador/sustrato fue igual a 1, mientras que la mejor relación molar H_2O_2/sustrato fue igual a 18 mmol, solo ligeramente por arriba de la relación estequiométrica (15 mmol). La temperatura se fijó a 68 °C, pues e la temperatura a la cual el fenol se encuentra completamente disuelto en solución acuosa. Se construyó una curva de calibración de fenol (a partir de $\lambda_{máx}$ = 269 nm) a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 ppm) obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9738.

Para calcular el porcentaje de conversión de fenol se procedió de acuerdo con la Ecuación 1.

$$\%\mathbf{Conversión} = \frac{\mathbf{Ci-Ct}}{\mathbf{Ci}}\ \mathbf{x\ 100} \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

Dónde:

Ci = Concentración inicial de fenol
Ct = Concentración de fenol en un tiempo definido

Los resultados de la evaluación catalítica para las series co-precipitación e hidrólisis de urea se muestran en la Fig. 6.

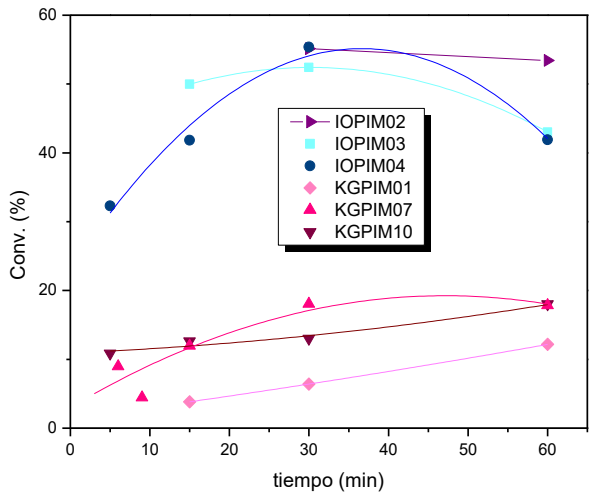


Figura 6. Degradación de fenol (Conv. (%).

De la Fig. 6 se aprecia claramente que los catalizadores de la serie sintetizada por co-precipitación (KGPIMXX) no son activos en la reacción de degradación de fenol con H_2O_2, puesto que al llevar a cabo la reacción con solo peróxido de hidrógeno (sin catalizador), se obtiene hasta el 18% de degradación (resultados no mostrados). En cambio, los catalizadores de la serie sintetizada por hidrólisis de urea (IOPIMXX) son más activos alcanzando un 45-55 Conv. (%). Para verificar el hecho de que el catalizador realmente está degradando la molécula de fenol con la ayuda de H_2O_2, se realizó un experimento con un catalizador de Ni sin colocar peróxido de hidrógeno, para saber si aquél lo oxida o solo lo está absorbiendo. La concentración de fenol no varió a través del tiempo, lo que comprueba que es necesario agregar un agente oxidante como es el H_2O_2 para formar radicales $HO\cdot$, $HO_2^{\bullet}$ y $O_2^{\cdot-}$ (con la ayuda del catalizador) que posteriormente degradarían al fenol de manera no selectiva. El mecanismo propuesto por Fenton, el cual utiliza sales solubles de Fe^{2+} como catalizador, se ilustra en las Reacciones 3-9.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot \quad \text{(Reacción 3)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad \text{(Reacción 4)}$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad \text{(Reacción 5)}$$

$$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad \text{(Reacción 6)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2^{\cdot-} \quad \text{(Reacción 7)}$$

$$Fe^{2+} + O_2^{\cdot-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \quad \text{(Reacción 8)}$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad \text{(Reacción 9)}$$

Sin embargo, dado que los catalizadores a base de níquel preparados por co-precipitación no son activos en el proceso Fenton descrito en las Reacciones 3-9, es posible que el α-$Ni(OH)_2$, presente en las HT sintetizadas por hidrólisis de urea, fuera oxidado a oxihidróxido de níquel (NiOOH) a través de la reducción del H_2O_2 en medio acuoso para entonces sí llevarse a cabo el proceso Fenton en donde la transferencia electrónica Ni^{2+}/Ni^{3+} toma una parte activa en el proceso de formación de radicales $HO\cdot$, como se describe en las Reacciones 10-14.

$$\equiv Ni(OH)_2 + H_2O_2 \leftrightarrow \equiv Ni(O)(OH) + OH^- + HO\cdot + H^+ \quad \text{(Reacción 10)}$$

$$\equiv Ni(O)(OH) + H_2O_2 \leftrightarrow H_2O_{2(ads)} \quad \text{(Reacción 11)}$$

$$H_2O_{2(ads)} \leftrightarrow \equiv Ni(O)\cdot O_2H + H_2O \quad \text{(Reacción 12)}$$

$$\equiv Ni(O)\cdot O_2H \rightarrow \equiv Ni(O) + HO_2^- \quad \text{(Reacción 13)}$$

$$\equiv Ni(O) + H_2O_2 \rightarrow \equiv Ni(O)(OH) + HO\cdot \quad \text{(Reacción 14)}$$

La Reacción 10 representa al Ni en la superficie (el símbolo $\equiv$ indica que el catión está en la lámina de α-$Ni(OH)_2$ y no en solución), con grupos OH en sus vértices, que al ser puesto en contacto con H_2O_2, este se reduce y el Ni se oxida formando el oxihidróxido de níquel in situ generando así mismo el radical $HO\cdot$.

El H_2O_2 reacciona posteriormente con el NiOOH (Reacción 11) -el NiOOH es también conocido como peróxido de níquel-, y el H_2O_2 adsorbido ($H_2O_{2(ads)}$) reacciona en superficie para producir agua y el ion HO_2^- (Reacciones 12 y 13, respectivamente). El último paso para cerrar el ciclo catalítico ocurre al reaccionar el Ni(O) expuesto en la superficie con H_2O_2 para formar el radical $HO\cdot$ y el Ni(O) obtenga nuevamente un ion hidroxilo (Reacción 14).

Este ciclo se repetiría para mantener el proceso Fenton continuo, estando este limitado al agotamiento de H_2O_2 en el medio de reacción.

Conclusiones

El método de obtención de hidrotalcitas es una variable importante en el diseño de catalizadores heterogéneos Fenton para la degradación de moléculas refractarias presentes en el agua. En el caso de catalizadores tipo hidrotalcita a base de Ni, los cuales han mostrado nula actividad catalítica en la degradación de fenol acuoso cuando son preparados por el método de co-precipitación, pueden ser constituidos por fases HT y α-$Ni(OH)_2$ desarrolladas cuando se utiliza el método de síntesis por hidrólisis de urea.

La fase del α-$Ni(OH)_2$ puede encontrarse en la superficie de las HT de Ni/Al (Takovita), entre las láminas de esta, o como una fase separada, y formar NiOOH in situ al ser expuesta a H_2O_2 acuoso, lo cual genera las condiciones adecuadas para degradar fenol mediante un proceso Fenton heterogéneo.

Agradecimientos

Al Dr. José Luis Contreras Larios por permitirnos realizar algunos experimentos en sus laboratorios ("W" tercer piso piso) a los inicios del proyecto. Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno por gestionar los análisis de XRD. A la Dra. Elizabeth Garfias García por gestionar los experimentos de análisis elemental EDS y SEM.

Referencias

Alejandre A., Medina F., Rodríguez X., Salagre P., Sueiras J.E. (1999). Preparation and activity of Cu – Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors for the oxidation of phenol aqueous Solutions. *J. Catal.,* 188: 311 – 324.

Alejandre A., Medina F., Rodríguez X., Salagre P., Cesteros Y., Sueiras J.E. (2001). Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions. *Appl. Catal. B*: *Environ*., 30: 195-207.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties, and Applications. *Catal. Today*, 11: 173-301.

Chen C.-X., Xu C.-H., Feng L.-R., Qiu F.-L., Suo J.-H. (2006). Deactivation and reactivation of copper-containing pentatomic hydrotalcite in catalytic hydroxylation of phenol. *J. Mol. Catal. A: Chem*., 252: 171-175.

Carvalho D.C., Ferreira A.N., Filho J.M., Ferreira O. P., Soares M. J., Oliveira C.A. (2015). Ni – Fe and Co – Fe binary oxides derived from layered double hydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production. *Catal. Today*, 250: 155-165.

Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M., Vivani R. (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds-Characterisation and properties of the obtained materials. *Eur. J. Org. Chem*., 10: 1439-1446.

Dubey A., Rives V., Kannan S. (2002). Catalytic hydroxylation of phenol over ternary hydrotalcites containing Cu, Ni and Al. *J. Mol. Catal. A: Chem.,* 181(1-2): 151-160.

Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., McDougall B.R. (2014). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A.*, 471: 1-65.

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(1): 34-38.

Jaimes A., L. C. (2016). Remoción de fenol utilizando catalizadores tipo hidrotalcita de Mg-Al, modificados con Co, Cu y Zn. Tesis de pregrado, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales. Bogotá D.C., Colombia.

Kannan S., Dubey A., Knozinger H. (2005). Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *J. Catal.,* 231(2): 381-392.

López-Martínez M.-A., Shannon I. J. (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.

Martínez D., Carbajal G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*, 7(1): 87-99.

Sels B., De Vos D.E., Jacobs P.A. (2001). Hydrotalcite-Like Anionic Clays in Catalytic Organic Reactions. *Catal. Rev.,* 43(4): 443-488.

Rives V., Prieto O., Dubey A., Kannan S. (2003). Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites. J. Catal., 220(1): 161-171.

Wang H., Xiang X., Li F., Evans D., 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.

Wang H., Jing M., Wu Y., Chen W., Ran Y. (2018). Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater*. 353: 53-61.

Zhang L.H., Zheng C., Li F., Evans D.G., Duan X. (2008). Copper-containing mixed metal oxides derived from layered precursors: control of their compositions and catalytic properties. *J. Mater. Sci*., 43: 237-243.

Zhang L.H., Li F., Evans D.G., Duan X. (2010). Evolution of structure and performance of Cu-based layered double hydroxides. *J. Mater. Sci*., 45: 3741-3751.

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 hydrotalcite-like compounds in liquid phase oxidation: (I) phenol hydroxylation. *Appl. Catal. A: Gen*., 168(2): 365-372.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Hidrotalcitas como catalizadores heterogéneos Fenton para la degradación de índigo carmín acuoso

Tolentino Vázquez Sandy, López Martínez Marco Antonio*, Solís Correa Hugo Eduardo
Barceló Quintal Icela Dagmar

Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química y Fisicoquímica Ambiental. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: malm@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
31/agosto/2019

Palabras clave:
Hidrotalcitas, Fenton, índigo

Keywords:
Hydrotalcites, Fenton, indigo

RESUMEN

Hidrotalcitas con metales de transición Co-Cu, Cu-Ni y Co-Ni fueron utilizadas como catalizadores en el proceso Fenton Heterogéneo para la degradación de índigo carmín presente en agua. Las hidrotalcitas fueron obtenidos por co-precipitación simultánea de los metales precursores y caracterizadas fisicoquímicamente por difracción de rayos-X, espectroscopía de infrarrojo, y microscopía electrónica de transmisión. Las hidrotalcitas con fórmulas metálicas $Co_{0.10}Cu_{0.02}Mg_{0.66}Al_{0.21}$, $Cu_{0.09}Ni_{0.11}Mg_{0.60}Al_{0.19}$ y $Co_{0.11}Ni_{0.10}Mg_{0.53}Al_{0.25}$, muestran altos rendimientos en la degradación de índigo carmín, incluso a concentraciones diluidas de H_2O_2. Los sistemas a base de Co-Ni son los más eficientes al alcanzar el 100% de degradación del colorante en solo diez minutos. Las hidrotalcitas muestran una alta eficiencia como catalizadores heterogéneos Fenton dada la versatilidad que presentan sus estructuras de alojar metales cuya sinergia permite una transferencia electrónica adecuada, la cual juega un papel importante en las reacciones redox involucradas en la degradación de una gran variedad de colorantes y moléculas refractarias contaminantes.

ABSTRACT

Hydrotalcites containing combinations of transition metals such as Co-Cu, Cu-Ni and Co-Ni, were used as catalysts in the heterogeneous Fenton process to degrade aqueous indigo carmine. The hydrotalcites were obtained by the simultaneous precipitation of their metal precursors at constant pH, and fully characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The synthesized hydrotalcites with cationic formula $Co_{0.10}Cu_{0.02}Mg_{0.66}Al_{0.21}$, $Cu_{0.09}Ni_{0.11}Mg_{0.60}Al_{0.19}$ and $Co_{0.11}Ni_{0.10}Mg_{0.53}Al_{0.25}$ exhibited high yields in the degradation of indigo carmine even at diluted H_2O_2 concentrations. The solids based on Co-Ni are the most efficient catalysts as they attained a 100% of conversion at just ten minutes of reaction. Hydrotalcites show a high effectiveness as heterogeneous Fenton catalysts because its composition flexibility permits them to embrace metals in their structure that allows an adequate electronic transfer that plays an important role in redox reactions involved in the formation of free radicals from hydrogen peroxide to degrade dyes and contaminants.

Introducción

El tratamiento de agua residual es un problema grave que ha generado el interés de la comunidad científica; y en particular, la industria la textil es de las que ocupa mayor cantidad de agua, provocando la descarga de efluentes que dañan al medio ambiente. El proceso textil se distingue por sus etapas de descrude, desgrasado, blanqueado, mercerizado y teñido, siendo esta última la etapa con mayor consumo de agua. Existen una gran variedad de colorantes o tintes en este ramo y la mayoría de estos son moléculas estables, su color se debe a la presencia de grupos cromóforos, y pueden permanecer en el ambiente por largos períodos de tiempo. Entre estos colorantes se encuentra el índigo sulfatado (índigo carmín) con fórmula química $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (Ferreira et al., 2004).

El índigo carmín es el colorante azul de las prendas de mezclilla. México es el cuarto productor mundial de esta tela, después de China, Alemania y Estados Unidos. El proceso de teñido consume aproximadamente 120 litros de agua por cada kilogramo de tela y en México se producen cerca de 17.5 ton/año lo cual significa un consumo de alrededor de 2,000 m^3 de agua, que es importante recuperar; además, su estudio es importante ya que es un colorante difícil de degradar. Pertenece al grupo de tintes tina, los cuales se caracterizan por ser insolubles y derivados del indol, se reducen y se oxidan para depositarse en la fibra, sus interacciones son iónicas (Solís, 2012).

Las exigencias nos llevan a buscar técnicas que sean rentables para la solución del problema, es por ello que en las últimas décadas se han realizado diversos estudios para proponer métodos eficientes para la eliminación de estas moléculas recalcitrantes. Una de las alternativas son los procesos avanzados de oxidación (PAO) que consisten en técnicas físicoquímicas para generar radical hidroxilo (HO·) los cuales degradan la materia orgánica (Asghar et al., 2015). El poder de oxidación de estas especies se mide con el potencial normal de reducción, que en el caso del radical HO· es de 2.8 V, siendo la segunda especie más oxidante, después del flúor (3 V). Estas técnicas reflejan su eficiencia en la velocidad de oxidación del radical HO·, que generalmente oscila entre 10^6 -10^9 $Lmol^{-1}s^{-1}$ (Hartmann et al., 2010). Los PAO son tecnologías viables ya que mineralizan completamente al contaminante, no generan subproductos que necesiten pos-tratamiento, son útiles para contaminantes a bajas concentraciones y consumen menor energía que otros métodos como el de oxidación directa (Padoley et al., 2011).

Dentro de estas tecnologías destaca el proceso Fenton por su efectividad en el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica, petroquímica, textil, entre otras (Babuponnusami y Muthukumar, 2014). Aquél consiste en la reducción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con sales de Fe^{2+}. Aunque altamente eficiente, el proceso Fenton homogéneo requiere del ajuste del pH de la solución acuosa, aunado a la difícil recuperación del catalizador por la formación de lodos del mismo.

El proceso Fenton homogéneo es un PAO interesante para realizar mejoras a su operación y así obtener el proceso más viable para el tratamiento de aguas residuales, es de gran interés tratar estas ineficiencias y una de ellas inicia al proponer reacciones Fenton heterogéneas. El principio de la reacción es el mismo, pero ofrece grandes ventajas ya que no es necesario controlar el pH, así como que se elimina la generación del precipitado de hierro (Garrido et al., 2010). Por otro lado, ahora se sabe que no solamente el Fe^{2+} ayuda a la generación de radicales HO· a partir de H_2O_2, si no que prácticamente los elementos de transición en estado de oxidación II estable, tales como Ni, Co, Cu, Mn y Zn, cumplen la función reductora de H_2O_2 (Navalon et al., 2010). Un material sólido que permita el alojamiento de estos iones y sus combinaciones en su estructura es altamente deseable.

Las hidrotalcitas (HT) son un tipo de arcillas aniónicas cuya estructura se basa en las capas laminares de la brucita $Mg(OH_2)$ (Cavani et al., 1991). Cuando una fracción de los cationes divalentes coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo (presentes en las capas o láminas) es reemplazada 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 HT se formulan como:

$$[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$$

en donde: M^{II} = Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Cu ó Fe; M^{III} = Al, Fe, Cr, In ó Ga; x toma valores entre 0.17-0.33; m = moles de agua intercalada; A^n = anión; n = estado de oxidación.

Al variar la naturaleza de los cationes durante síntesis se puede originar una gran diversidad de compuestos isoestructurales con propiedades físicas y químicas versátiles.

Las HT encuentran una potencial aplicación como catalizadores heterogéneos en procesos Fenton y han sido utilizados satisfactoriamente en la degradación de fenol acuoso (Wang et al., 2018).

Aquí presentamos los resultados del uso de hidrotalcitas a base de Cu, Ni y Co como metales reductores de H_2O_2 en la degradación de índigo carmín presente en el agua.

Metodología

Síntesis de hidrotalcitas

La síntesis de hidrotalcitas se llevó a cabo por coprecipitación (Wang et al., 2009). En breve, dos soluciones acuosas, una que contenía las sales metálicas precursoras (nitratos metálicos hidratados de Co, Cu, Mg, Ni y Al a las relaciones deseadas, pero manteniendo la relación M^{II}/M^{III}=3), y otra que tenía NaOH (2 M) y Na_2CO_3 (1 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 y secado.

Caracterización de materiales

Microscopía electrónica de barrido

La composición elemental de los materiales se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, usando el sistema integrado del microscopio con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EED).

Difracción de rayos-X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-X de polvos (DRX) con una fuente de rayos-X de Cu (λ=1.4518 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.

Espectroscopía de infrarrojo

Los análisis de epectroscopía de infrarrojo (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 reacción de degradación de índigo carmín con H_2O_2 (30% en peso) se llevó de la siguiente manera: a una solución acuosa (50 mL) que contenía 100 ppm de índigo carmín se le agregó H_2O_2 para obtener una relación H_2O_2/índigo carmín = 0.2144 mmol (lo que equivale aproximadamente a 1/200 veces la cantidad de H_2O_2 que se necesitaría para llevar la reacción a la relación estequiométrica), 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, 10, 15 y 30 minutos de iniciada la reacción. Las alícuotas se analizaron por espectroscopía UV (UV PharmaSpec 1700) para estimar el porcentaje de degradación de índigo carmín (Conv. (%)).

Resultados y discusión

Caracterización de Catalizadores

Análisis elemental

En la Tabla 1 muestran los resultados obtenidos del análisis elemental (EED) realizado a las HT sintetizadas. Se puede observar que los porcentajes atómicos de los cationes metálicos son aproximados a aquellos concebidos durante síntesis. Así mismo, de los espectros presentados en las Figuras 1-3 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.

Tabla 1. Análisis elemental de las HT sintetizadas.

Catalizador	Cationes metálicos	% atómico	
		Formulado	Obtenido
CoCuMgAl(OH)	Co	10	10.3327
	Cu	10	2.2878
	Mg	60	66.1060
	Al	20	21.2733
CuNiMgAl(OH)	Cu	10	9.1861
	Ni	10	11.4925
	Mg	60	60.1351
	Al	20	19.1863
CoNiMgAl(OH)	Co	10	11.4719
	Ni	10	10.9677
	Mg	60	52.5360
	Al	20	25.0195

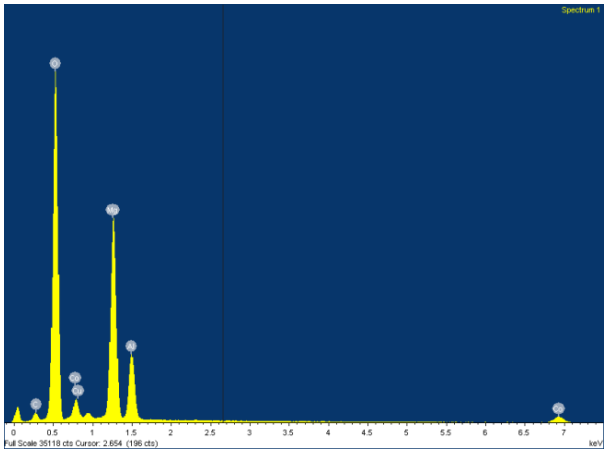


Figura 1. Espectro de EED de CoCuMgAl(OH).

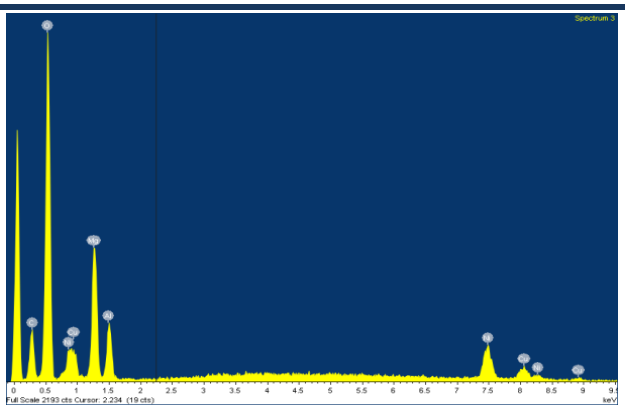


Figura 2. Espectro de EED de CuNiMgAl(OH).

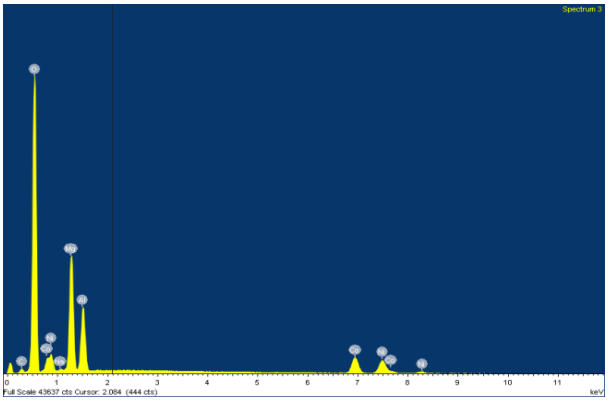


Figura 3. Espectro de EED de CoNiMgAl(OH).

Microscopía electrónica de barrido

En las Figs. 4-6 se observan las micrografías del material a base de Cu y Co a diferentes aumentos. La Fig. 4 muestra la heterogeneidad del tamaño de partícula (aunque de geometrías morfológicas similares). Resultaría imposible determinar un tamaño de partícula promedio. Las Figs. 5 y 6 , a aumentos de 10000x y 25000x muestran superficies de morfologías angulares y rugosas, para el mismo material, respectivamente.

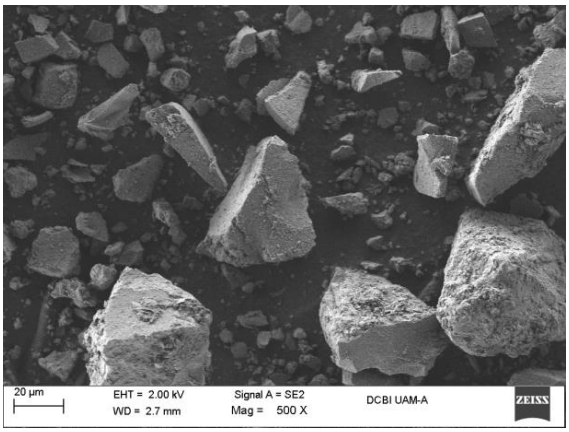


Figura 4. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 500 aumentos.

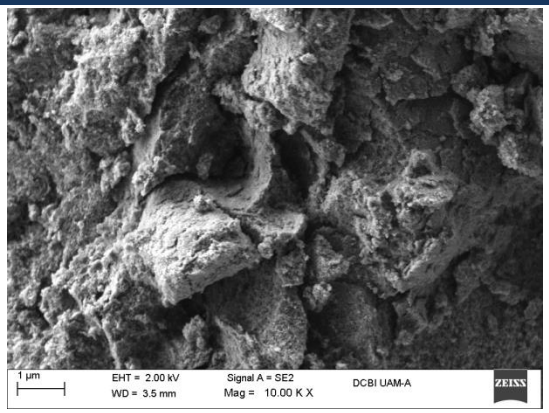


Figura 5. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 10 K aumentos.

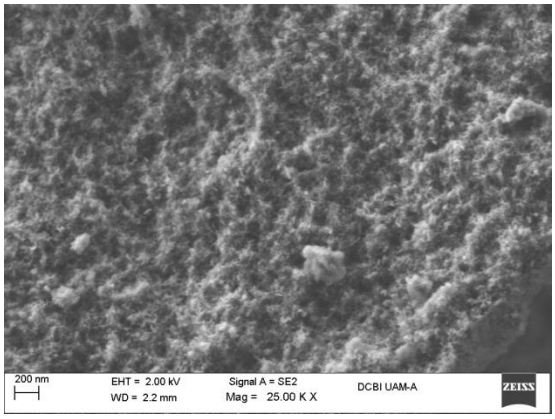


Figura 6. Micrografía de CoNiMgAl(OH) a 25 K aumentos.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de las HT sintetizadas (Fig. 7) muestran los picos característicos de los materiales tipo hidrotalcita (Cavani 1991). Las HT 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 laminar. Los picos a ángulos 38.7 y 47.6° (planos (015) y (018), respectivamente), más anchos y asimétricos, son característicos de las HT. Finalmente, los picos a ángulos 60.4 y 62° corresponden a los planos (110) y (113), correspondientemente. Estos últimos se encuentran bien definidos, lo que indica una buena dispersión de los cationes metálicos en las láminas (Cavani 1991).

Se encontró que las HT con Cu en su estructura mostraron el pico de difracción característico de $Cu(OH)_2$. Esto se debe a efectos de tipo Jahn Teller, donde ocurre una distorsión de la simetría octaédrica que conduce a la estabilización de compuestos de menor simetría, afectando la formación de la fase HT en estos materiales (Costantino et al., 2005).

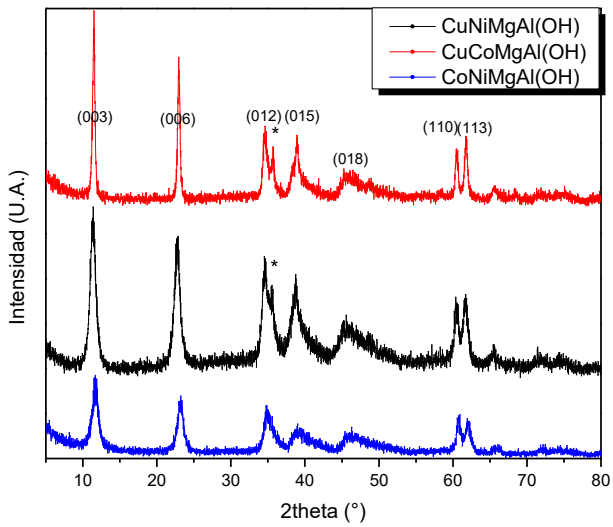


Figura 7. Difractogramas DRX de las HT sintetizadas. *$Cu(OH)_2$.

Además de $Cu(OH)_2$, no se identificó alguna otra fase que indicará la segregación de hidróxidos u otras especies presentes en nuestras muestras.

Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR de las HT se muestran en la Fig. 8.

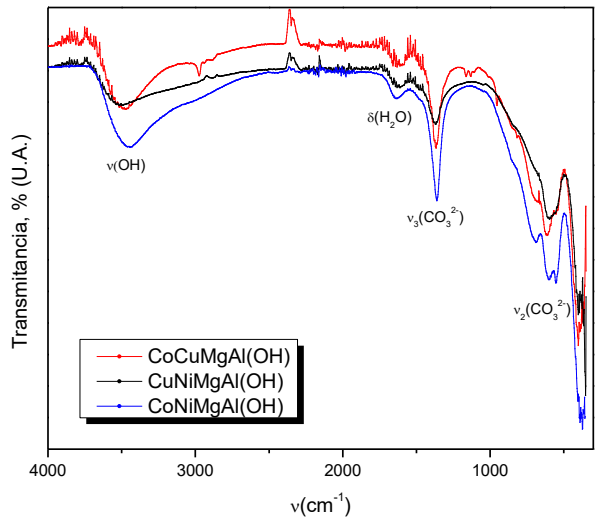


Figura 8. Espectros de IR de las HT sintetizadas.

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 hombro a ~3000 cm^{-1} es atribuido al enlace de hidrógeno entre el agua y el anión ($(CO_3)^{2-}$) (Hernández-Moreno, et al., 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 $(CO_3)^{2-}$. La banda de adsorción a 630 cm^{-1} corresponde al modo de vibración ν_2 (deformación fuera del plano) del $(CO_3)^{2-}$.

Evaluación catalítica

El proceso Fenton, creado hace 100 años por H.J.H Fenton (Pignatello et al., 2006), consiste en la reacción de especies Fe^{2+} con H_2O_2 para generar radicales hidroxilo (HO·), como se muestra en la Reacción 1.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot \qquad \text{(Reacción 1)}$$

En la Reacción 1 se observa la formación del radical HO·, que se produce por la descomposición del peróxido de hidrógeno por efectos del hierro, el cual cambia de estado de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+}. La regeneración de las especies Fe^{2+} (Prabir et al., 2010) se muestra en la Reacción 2.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \qquad \text{(Reacción 2)}$$

El mecanismo del así llamado reactivo Fenton no ha sido completamente explicado debido a la variedad de complejos de Fe(II) y Fe(III), numerosos productos intermedios, y sus reacciones consecutivas. Dentro de las posibles reacciones en cadena se generan iones no reactivos (Reacciones 3-6), lo que representa un desperdicio de H_2O_2 (Navalon et al., 2010).

$$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \qquad \text{(Reacción 3)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad \text{(Reacción 4)}$$

$$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow HO_2\cdot + H_2O \qquad \text{(Reacción 5)}$$

$$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad \text{(Reacción 6)}$$

A pesar de estar bien fundado (Hartmann et al., 2010), aún existe un debate en la formulación de las reacciones en cadena redox que toman lugar en el reactivo Fenton. A pesar de esto, está bien establecido que la descomposición catalítica de H_2O_2 por medio del ion Fe^{3+} genera un mecanismo de reacción entre radicales HO· y perhidroxilo HO_2· los cuales inician la reacción de oxidación en cadena para eliminar moléculas recalcitrantes.

Los principales parámetros que afectan el proceso Fenton son: el pH de la solución, la cantidad de iones ferrosos, concentración de H_2O_2, temperatura del proceso, presencia de otros iones, y la concentración de la materia orgánica presente en la solución a tratar.

La evaluación catalítica de las HT sintetizadas se muestra en la Fig. 9, en donde se observa claramente el poder oxidativo de los metales incluidos en el catalizador: Cu, Co y Ni; siendo la HT CoCuMgAl(OH) la que presenta los menores rendimientos a las condiciones de reacción establecidas, seguida por la HT: CuNiMgAl(OH). La HT: CoNiMgAl(OH) presenta el mejor rendimiento de todos los catalizadores probados, alcanzando 100 conv. (%) a los 10 minutos de reacción.

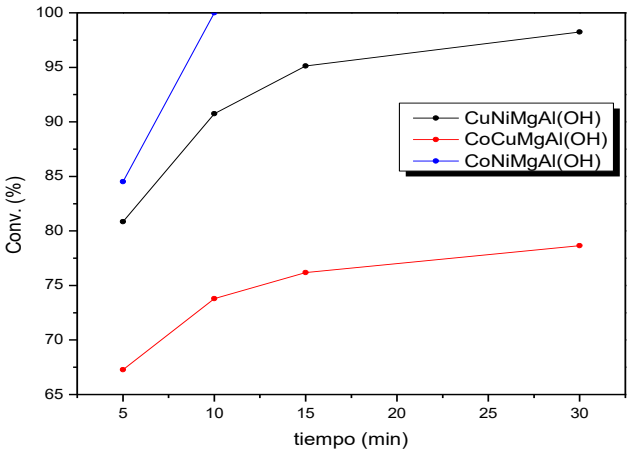


Figura 9. Degradación de índigo carmín con HT y H_2O_2.

Existen desventajas en el proceso Fenton homogéneo de uso común en la industria. Una de ellas es el valor del pH que se debe ajustar a valores bajos para que funcione el catalizador. El valor máximo de pH se limita a 3, debido a la precipitación de oxihidróxido férrico a valores más altos (Miklos et al. 2018); al adicionar ácidos a la solución que contiene las moléculas recalcitrantes a degradar, se producen lodos indeseables aunado al costo de su tratamiento el cual puede llevar hasta 50% del costo total de operación (Muñoz et al., 2014). Nuestro sistema no requiere de ajuste de pH.

También, se deben monitorear parámetros tales como la concentración de los iones de hierro y del H_2O_2 en el proceso Fenton homogéneo industrial, en función del nivel de contaminantes, para poder estimar cuanto se requiere de aquellos, ya que su exceso depende del porcentaje de degradación de moléculas recalcitrantes, pero este favorece a las reacciones secundarias descritas en las Reacciones 5 y 6 (Neyens, 2003). En nuestro caso, la relacióncatalizador/sustrato en peso igual a 1, es suficiente para tener una alta eficiencia en la reacción de oxidación de índigo carmín.

La dosis de H_2O_2 es un factor crítico en el proceso Fenton. En general, dicha técnica se lleva a cabo usando H_2O_2 en exceso (muy por arriba de la cantidad estequiométrica) para asegurar una velocidad de oxidación aceptable. El H_2O_2 corroe los equipos, introduce un factor de riesgo al tenerlo almacenado para su uso y alimentación continua, haciendo además el proceso muy costoso. En nuestro caso, los experimentos fueron realizados inicialmente utilizando cantidades estequiométricas de H_2O_2 en el reactor, de acuerdo a la Reacción 7.

$$C_{16}H_8O_8S_2N_2Na_2 + 40\ H_2O_2 \rightarrow 16CO_2 + 2SO_4^{2-} + 2NO_3^- + 4H^+ + 2Na^+ + 42H_2O \qquad \text{(Reacción 7)}$$

Sin embargo, experimentos posteriores realizados disminuyendo la concentración de H_2O_2 en el sistema de reacción no alteraron significativamente los resultados de la Fig. 9, los cuales están efectuados a una dilución de 200 veces la concentración de H_2O_2, lo que requirió de una relación molar H_2O_2/índigo carmín = 0.2144 mmol. Además, no se observó degradación de índigo carmín en ausencia de H_2O_2 lo que indica que no hay efectos notorios de adsorción por parte de las HT.

Además, nuestros resultados sugieren un proceso Fenton más seguro y eficiente en donde el catalizador es recuperable y estable, pues otro factor a considerar es la temperatura del proceso; se espera mejor actividad catalítica a altas temperaturas y las hidrotalcitas son bastante estables hasta ca. 350°C, pero si incrementa de forma inapropiada la temperatura del proceso, el H_2O_2 se vuelve inestable provocando que se degrade a O_2 y H_2O. Nuestras reacciones fueron realizadas a 68°C, la cual fue la temperatura óptima para obtener las más altas eficiencias.

De nuestros resultados, es evidente que debiera haber un factor más que afecta el proceso Fenton, el cual es la naturaleza metálica del catalizador sólido. La cual podría describir las cualidades requeridas por parte del catalizador para obtener un sistema eficiente en las reacciones de degradación de moléculas recalcitrantes presentes en el agua.

La estructura de las hidrotalcitas permite una transferencia electrónica adecuada, la cual no se da en hidróxidos u óxidos metálicos puros (Mohapatra y Parida, 2016). Así, en el caso de la HT CuNiMgAl(OH), y de acuerdo a las reglas de Hund, Ni^{2+} es más propenso a perder un electrón para adoptar una configuración electrónica más estable, mientras que Cu^{2+} es más propenso a aceptar un electrón. Por lo tanto, los estados de oxidación de Ni y Cu en la HT serían Ni^{3+} y Cu^{+}, respectivamente. De hecho, en aleaciones de Ni y Cu se han encontrado esta transferencia electrónica (Lim et al., 2014).

De lo anterior se podría establecer un posible mecanismo de reacción en donde el Ni^{3+} toma parte activa en el proceso de formación de radicales libres, como se describe en las Reacciones 8-11.

$$\equiv Ni^{3+}\text{-}OH + H_2O_2 \leftrightarrow H_2O_{2(ads)} \qquad \text{(Reacción 8)}$$

$$H_2O_{2(ads)} \leftrightarrow \equiv Ni^{2+}\cdot O_2H + H_2O \qquad \text{(Reacción 9)}$$

$$\equiv Ni^{2+}\cdot O_2H \rightarrow \equiv Ni^{2+} + HO_2\cdot \qquad \text{(Reacción 10)}$$

$$\equiv Ni^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \equiv Ni^{3+}\text{-}OH + HO\cdot \qquad \text{(Reacción 11)}$$

La Reacción 8 representa al Ni en la superficie (el símbolo ≡ indica que el catión está en la lámina de la hidrotalcita y no en solución), con un OH en su vértice, de acuerdo a la estructura de la HT, que al ser puesto en contacto con H_2O_2, este se adsorbe y el Ni se reduce formando agua y

el radical HO_2· (Reacciones 9 y 10, respectivamente). El último paso para cerrar el ciclo catalítico ocurre al reaccionar el Ni expuesto en la superficie con H_2O_2 para formar los radicales HO· y el Ni obtenga nuevamente un ion hidroxilo (Reacción 11). Este mecanismo puede explicar la mejor eficiencia de CuNiMgAl(OH) con respecto a CoCuMgAl(OH) (este último siguiendo el camino de reacción similar al del Fenton homogéneo mostrado en la Reacción 1). El mecanismo de la HT CoNiMgAl(OH) involucraría la transferencia electrónica de Co^{2+} a Ni^{2+} para generar Co^{3+} y Ni^{+}, en donde Co^{2+}/Co^{3+} representa el más alto potencial redox de los metales de transición hexacoordinados en agua.

Rives et al. (Rives et al., 2003) de sus estudios predijeron que la configuración óptima de sitios activos en HT como catalizadores heterogéneos Fenton involucraba a los elementos Co y Ni, así como grupos hidroxilo básicos de tipo Brönsted para promover la reacción de degradación de fenol. Por lo tanto, es posible que para obtener HT altamente eficientes en reacciones de degradación de moléculas recalcitrantes presentes en el agua, además de la apropiada combinación de cationes metálicos que aseguren una adecuada transferencia electrónica para poder llevar a cabo la reducción de H_2O_2, sea necesaria además la suficiente basicidad Brönsted en el sólido para que éste presente la habilidad de generar estados de oxidación metálicos expuestos en la superficie, con alto potencial redox.

Conclusiones

El proceso Fenton heterogéneo llevado a cabo con catalizadores tipo hidrotalcita (HT) abre la posibilidad de degradar moléculas recalcitrantes presentes en el agua sin necesidad de ajustar el pH de la solución, como es común en el tratamiento de aguas residuales en el proceso Fenton homogéneo, aunado al hecho que también se puede limitar el uso de las excesivas cantidades de H_2O_2 para llevar a cabo dicho proceso. La mejor comprensión del ambiente químico del sistema catalítico (HT) proveerá información para el diseño racional de catalizadores heterogéneos Fenton. Trabajo futuro consistirá en analizar la superficie de las HT por espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X, así como su basicidad con el uso de reacciones de deshidratación de alcoholes, para poder entender el estado químico de los cationes en la superficie del catalizador y alcanzar las metas establecidas.

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Luis Flores Moreno por gestionar los experimentos de DRX. Al Ing. Fernando Almanza Hernández por realizar los estudios de análisis elemental EED y MEB. A la I.Q. Rubith Rubio Romero por llevar a cabo los experimentos de IR.

Referencias

Asghar A., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. (2015) Advanced oxidation processes for *in-situ* production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Clean Prod*. 87, 826-838.

Babuponnusami A., Muthukumar K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng*., 2(1), 557-572.

Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173-301.

Costantino U., Marmottini F., Sisani M., Montanari T., Ramis G., Busca G., Bagnasco G. (2005). Cu–Zn–Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol. *Solid State Ionics*, 176(39), 2917-2922.

Ferreira E., Hulme A., Mcnab H., Quye A. (2004). The natural constituents of historical textile dyes. *Chem. Soc. Rev*., 33(6), 329-336.

Garrido Ramírez E.G., Theng B., 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 catalysts based on porous materials. *J. Mater. Chem.,* 20, 9002-9017.

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(1), 34-38.

Lim J.E., Sang H.A., Jang J.H., Park H. (2014). Electrodeposited NiCu alloy catalysts for glucose oxidation, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35, 2019-2024.

Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res*., 139, 118-131.

Mohapatra L., Parida K. (2016). A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, *J. Mater. Chem. A*, 4, 10744-10766.

Muñoz Macarena M. A., Pliego G., De Pedro M.Z., Casa J. A., Rodriguez J.J. (2014). Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. *Chemosphere* 109, 34-41.

Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater*. 98, 33-50.

Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010). Heterogeneous fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Appl. Catal. B: Environ.* 99, 1-26.

Padoley K.V., Mudliar S.N., Benerjee S.K., Deshmukh S. C., Pandey, R.A. (2011). Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. *Chem. Eng. J.*, 166, 1-9.

Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 36(1), 1-84.

Prabir G., Amar Nath S., Subhabrata R. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *Can. J. Chem. Eng*., 88, 1021-1026.

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.

Solís Correa H. (2012) Degradación de Índigo mediante Procesos Avanzados de Oxidación. Tesis de Doctorado, UAM-Azcapotzalco, México.

Wang H., Xiang X., Li F., Evans D., 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.

Wang H., Jing M., Wu Y., Chen W., Ran Y. (2018). Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater*. 353, 53-61.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Isopropilación de benceno empleando aluminosilicato mesoestructurado Al-SBA-15

Gaona Acosta Dania Itzel, Martínez Serrato Ricardo Eduardo, 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@uam.azc.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
31/agosto/2019

Palabras clave:
Isopropilación, benceno, Al-SBA-15

Keywords:
Isopropylation, benzene, Al-SBA-15

RESUMEN

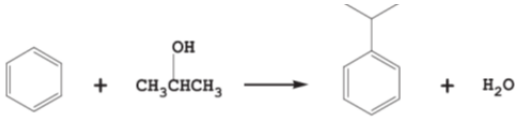
El desarrollo de catalizadores ácidos sólidos que sean recuperables y no corrosivos, es una meta que se ha estado persiguiendo durante al menos las dos últimas décadas. Una de las reacciones industriales que requieren de este tipo de tecnología es la alquilación de benceno con isopropanol para producir cumeno. Los procesos de uso corriente utilizan catalizadores homogéneos tipo Friedel-Crafts, los cuáles aun siendo altamente activos, hacen el proceso más costoso y poco rentable. Para solucionar este problema, se ha propuesto utilizar zeolitas, pero su tamaño de poro limita la difusión de reactivos y productos en su estructura microporosa. Por lo que en este trabajo se propuso emplear un aluminosilicato mesoestructurado (Al-SBA-15) sintetizado en nuestro laboratorio; que tiene mesoporos y acidez adecuada para promover dicha reacción, resolviendo así la limitante del uso de zeolitas. Nuestro catalizador representa un proceso estable ya que sigue activo hasta por 54 horas en continuo durante la isopropilación de benceno.

ABSTRACT

The development of solid acid catalysts, recoverable and non-corrosive, is an aim pursued for the last two decades. One example of this type of industrial processes in need of such technology is that of the alkylation of benzene with isopropanol to obtain cumene, because even though the homogeneous catalysts in current use, mainly of Friedel-Crafts type, are highly catalytically efficient, they make the process costly and non- profitable. In order to overcome this problem, the use of zeolites as solid heterogeneous catalysts has been proposed, but their microporous structure brings diffusion restrictions of both reactants and products. In here, we are reporting the studies made over Al-SBA-15 synthesized in our labs, which encompasses a mesoporous structure as well as an adequate acidity to promote the alkylation reaction, solving the deficiencies of the zeolites. Our catalyst represents a stable process due the catalyst continues active up to 54 hrs on stream during benzene isopropylation.

Introducción

La alquilación de benceno con propileno o isopropanol produce cumeno, el cual es un intermediario para la producción de fenol o acetona (Schmidt et al., 2005). En los procesos industriales para la producción de cumeno se emplean catalizadores Friedel-Crafts ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $FeCl_3$) o ácido fosfórico sólido (Sakuneka et. al., 2008; Wang et al., 2015). Sin embargo, este tipo de catalizadores son corrosivos y agresivos al medio ambiente. Por lo que, durante las últimas décadas, los investigadores se han enfocado en el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos para este proceso que sean más amigables al medio ambiente, de fácil manejo, así como hidrotérmicamente estables (Jansang et al., 2006; Upadhyayula, 2008; van Laak et al., 2010). Uno de estos materiales catalíticos ampliamente explorado en esta reacción es la zeolita beta con diferentes configuraciones de reactores como el tipo batch, diferencial de lecho fijo y reactor de membrana catalítica entre otros (Bokade y Kharul, 2009; Torres Rodríguez et al., 2012; Mendoza Barbosa et al., 2014; Zou et al., 2016). Sin embargo, el inconveniente que más ha presentado el uso de zeolita beta es la formación de depósitos de coque y problemas de transferencia de masa; ya que dicho catalizador aunado al uso de propileno como agente alquilante a altas temperaturas, favorece la formación de coque proveniente de la producción de materia orgánica como etilbenceno, p-xileno y 1-etil-3-(1-metil)benceno que se alojan en los poros de la zeolita beta, siendo una de las causas principales de la desactivación del catalizador así como la disminución de su área específica (Liu et al., 2017). En este sentido, algunos autores reportan la alquilación de benceno preferentemente con isopropanol (IPA, por sus siglas en inglés). La ecuación 1 representa la reacción principal de alquilación de benceno con IPA obteniéndose como productos cumeno y agua.



Benceno Isopropanol Cumeno (ec. 1)

Yadav y colaboradores investigaron la isopropilación de benceno empleando un catalizador heteropoliácido soportado en arcilla K-10 y encontraron que a 194 °C; WHSV de 30 h^{-1} y relación molar Benceno:IPA de 9:1 se alcanza un máximo del 98.7% de conversión de IPA y 85 % de selectividad hacia cumeno (Yadav et al., 2004). Sin embargo, la preparación del catalizador heteropoliácido soportado es muy laboriosa y en términos económicos y energéticos es costosa. Por otra parte, van Laak y colaboradores (van Laak et al., 2010) propusieron utilizar mordenita mesoporosa obtenida a partir de un tratamiento ácido seguido de un tratamiento básico con el fin de llevar a cabo la desilicación de dicha zeolita y así promover la accesibilidad de las moléculas a los sitios activos de la mordenita mesoporosa. Estos investigadores encontraron que la actividad catalítica de esta zeolita mesoporosa es cercana a la zeolita beta comercial y que la selectividad hacia sub-productos fue significativamente baja para la mordenita mesoporosa (~70 ppm) comparada con la zeolita beta (~175 ppm) (van Laak et al., 2010).

Cabe señalar que, con el tratamiento ácido-básico para remover silicio de la estructura de la mordenita, ésta sufre una disminución de su área específica además de que la selectividad hacia cumeno/di-isopropil-benceno fue más baja (93%) comparada por la obtenida con zeolita beta (99%) debido a la formación de oligómeros de propeno. Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo fue proponer un material que presentara mesoporosidad y, a su vez fuera un sólido ácido amigable con el medio ambiente, con alta área específica, distribución de tamaño de poro uniforme, hidrotérmicamente estable y fácil de sintetizar (Ungureanu et al., 2012). Al-SBA-15, un aluminosilicato mesoestructurado, cubre todas esas características que hacen de este material un buen candidato para emplearlo como catalizador en la isopropilación de benceno con IPA. En una primera etapa de este trabajo se realizó la síntesis del material Al-SBA-15 así como su caracterización fisicoquímica. En la segunda etapa, se llevó a cabo la isopropilación de benceno en fase gas en un reactor de lecho fijo. Se realizó un estudio preliminar para encontrar las condiciones de reacción más favorables para la conversión de IPA y así evitar la formación de productos secundarios (Gaona Acosta et. al., 2018). También se reporta el efecto de la carga de catalizador en términos de la conversión del IPA.

Metodología

El aluminosilicato mesoestructurado (Al-SBA-15) se sintetizó con base en el trabajo de Ungureanu y colaboradores (Ungureanu et al., 2012). La composición del gel precursor se ajustó a las siguientes relaciones molares: 1 TEOS: 0.016 PLURONIC P123: 0.2421 $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$: 16.55 HCl: 142.96 H_2O. Se fijó una relación molar Si:Al = 5.

En el protocolo de síntesis, la fuente de aluminio se incorporó al mismo tiempo con la solución precursora de sílice y su posterior tratamiento hidrotérmico en una autoclave a 100°C durante 48 horas, con un paso intermedio llamado “ajuste de pH”; para lo cual, se enfrió la solución madre a temperatura ambiente y se utilizó una solución de amonio 4M para ajustar el pH a un valor de 7.5. En seguida, la solución madre se pone en tratamiento hidrotérmico a 100°C durante 72 horas.

Finalmente, el material sólido fue separado por filtración, lavado con agua desionizada y secado a 60°C durante varias horas. Para generar la porosidad en el aluminosilicato, el agente estructurante es removido por medio de calcinación a 550°C durante 6 horas en una mufla en atmosfera de aire estático.

Caracterización fisicoquímica del Al-SBA-15

Para determinar las propiedades fisicoquímicas del material Al-SBA-15, éste se caracterizó por medio de las siguientes técnicas que se describen a continuación.

Fisisorción de Nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno se emplea para determinar el valor de las propiedades texturales de un material sólido; por ejemplo, área específica, distribución de tamaño de poro promedio, diámetro y volumen de poro. Este análisis se realizó en un equipo marca Bel Japan modelo Belsorp max. La muestra de material fue degasificada 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 específica. Y el método BJH, para determinar la distribución de tamaño de poro promedio.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica MEB se utiliza para determinar la topología y morfología de las partículas de un material sólido que acoplado a la Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) se pudo determinar la composición elemental del sólido en cuestión. La captura de microscopías, así como el análisis elemental por EDS del material Al-SBA-15 se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55PV de la compañía Carl Zeiss de México. Se utilizó un detector de electrones retro-dispersados a 8 y 15 kV.

Termodesorción Programada de Amoniaco (TPD-NH3)

Esta técnica de quimisorción de amoniaco, TPD-NH3, es muy útil para determinar la fuerza y cantidad de sitios ácidos activos. El análisis se realizó en un equipo Bel Japan modelo Belcat. El método de análisis empleado fue Bel-Standar con amoniaco.

Descripción de las condiciones de reacción

La reacción se llevó a cabo en una microplanta diseñada y construida en nuestro laboratorio. Se empleó un reactor de lecho fijo hecho de borosilicato. Después de un estudio preliminar se establecieron las siguientes condiciones de reacción: 270°C; alimentación de reactivos (benceno/IPA) con una relación molar 8:1; se exploraron tres cantidades de masa de catalizador Al-SBA-15 (100, 50 y 25 mg); flujo másico de 1.9516 g/h. Tanto los reactivos como productos se analizaron por cromatografía de gases.

Resultados y discusión

Propiedades texturales

En la tabla 1 se presenta un resumen de las propiedades texturales del material Al-SBA-15 sintetizado comparado aquí con el material de Ungureanu y colaboradores (Ungureanu et al., 2012).

Tabla 1. Comparativa de las propiedades texturales de Al-SBA-15 sintetizado vs Ungureanu y colaboradores.

Muestra	Si/Al	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{total} (cm^3g^{-1})	D_p (nm)	d_{100} (nm)	Φ (nm)
Ungureanu	5.2	420	0.90	9.4	8.9	8.7
AL-SBA-15	3.6*	726	1.21	6.18	9.9	6.1

*Valor obtenido por medio del análisis elemental EDS.

El área específica calculada por el método BET del material sintetizado, así como el volumen total de poro son mucho mayores que los obtenidos para el material de referencia como se puede observar en la tabla 1. El tamaño de poro promedio (D_p) del sólido Al-SAB-15 sintetizado fue menor (6.18 nm) debido probablemente a la mayor cantidad de aluminio incorporado a la mesoestructura del sólido. En la figura 1 se puede observar que el sólido Al-SBA-15 muestra una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis H1, la cual es característica de los materiales mesoporosos ordenados con poros cilíndricos (Thommes et al., 2015). Estas propiedades texturales obtenidas hacen del material Al-SBA-15 un buen candidato para disminuir o evitar problemas difusionales en la reacción de alquilación de benceno con IPA.

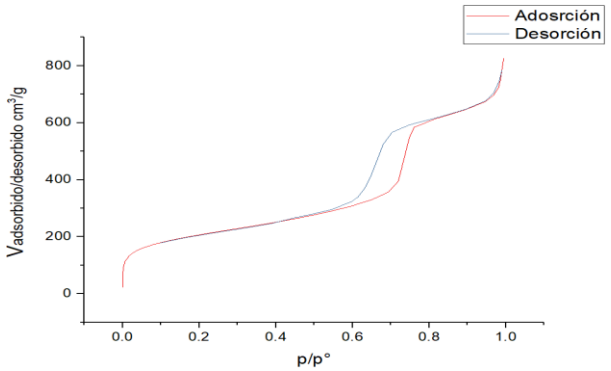


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción del material Al-SBA-15 determinada por el método BET.

Fuerza ácida

El análisis TPD-NH_3 realizado a la muestra de Al-SBA-15, reportó una acidez total de 1.397 mmol NH_3/g mat. En la gráfica de la figura 2 se muestra la distribución de la fuerza ácida dividida en cuatro zonas con base a la temperatura. A continuación, se describen estas zonas.

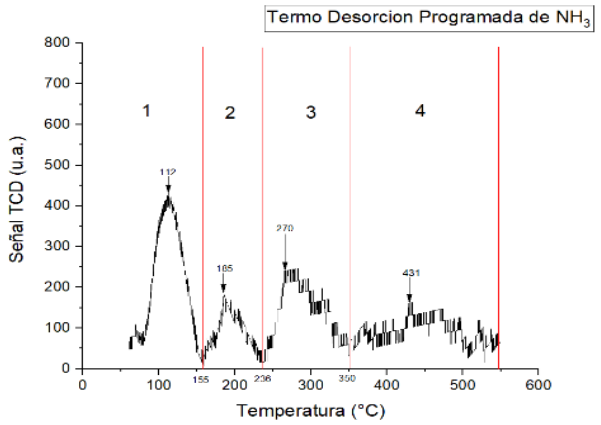


Figura 2. Gráfico TPD de NH_3 del material sintetizado Al-SBA-15.

Zona 1: Fisisorción (50-155°C) = 1.11121 mmol NH_3/g mat; Zona 2: fuerza ácida débil (155– 236°C) = 0.03305 mmol NH_3/g mat.; Zona 3: fuerza ácida media (236 – 350°C) = 0.07718 mmol NH_3/g mat.; Zona 4: fuerza ácida fuerte (350 – 550°C) = 0.17598 mmol NH_3/g mat.

Estos resultados de ácidez nos sugieren que se debe de llevar a cabo la isopropilación de benceno en un rango de 236 – 350°C para disminuir la formación de productos secundarios ya que estaremos trabajando con sitios activos de fuerza media.

Morfología y composición elemental

En la figura 3 se presenta una micrografía del material sintetizado, Al-SAB-15, en dónde se puede apreciar que dicho material está conformado por filamentos y algunas esferas.

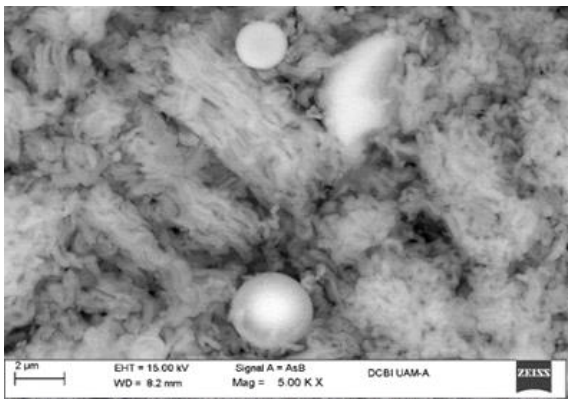


Figura 3. Micrografía de Al-SBA-15 con una magnificación de 5000 X.

Por medio del análisis elemental se corroboró la incorporación del aluminio a la mesoestructura de la SBA-15 como se muestra en la figura 4.

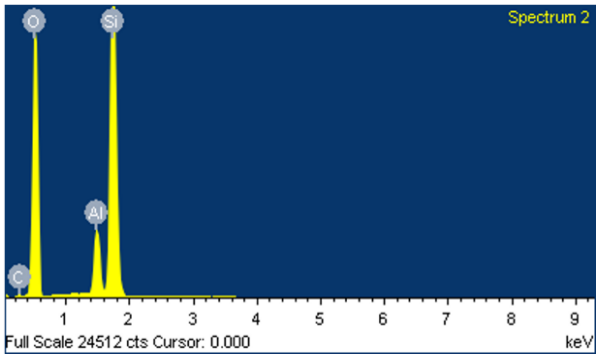


Figura 4. Análisis elemental EDS del material Al-SBA-15.

Con base en los resultados de los porcentajes obtenidos por el análisis elemental, se calculó una relación molar Si/Al = 3.6137, existiendo una diferencia con respecto al cálculo teórico que fue de 5. Se puede observar que se incorporó mayor cantidad de aluminio a la sílica mesoporosa que sintetizamos en comparación con el material reportado por Ungureanu y colaboradores. Sin embargo, recordemos que esta técnica de caracterización es puntual y se necesitarían realizar más análisis para verificar este resultado.

Producción de Cumeno

En la primera etapa de la isopropilación del benceno se emplearon 100 mg de catalizador. La reacción duró 8 horas, observándose la rápida desactivación del catalizador, ya que se inició con una conversión del 97% de IPA y después de 10 horas se desactivó por completo (ver figura 5).

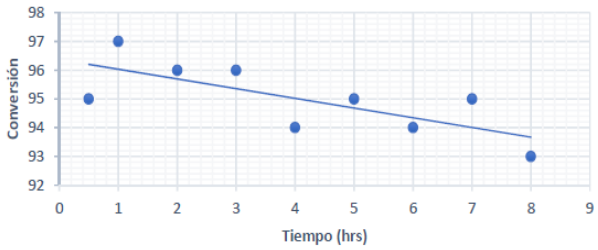


Figura 5. Gráfico de conversión de IPA vs tiempo para una masa de catalizador de 100 mg.

Este resultado lo atribuimos al gran espesor del lecho catalítico, lo que sugiere este resultado es que se haya provocado problemas de difusión. En la segunda prueba se utilizaron 50 mg de catalizador y se obtuvo un rendimiento similar a la prueba con 100 mg de catalizador; sin embargo, en esta ocasión, el catalizador permaneció 54 horas activo hasta llegar al 18% de conversión. La tercera prueba se realizó con 25 mg de catalizador y se observó que al inicio se obtenía una conversión del 92%. Para este caso, el catalizador permaneció activo hasta 43 horas llegando al 18% de conversión.

En cuanto a la selectividad hacia cumeno, suponemos valores similares o por encima de los reportados en la literatura (van Laak et al., 2010) cuando se utiliza zeolita beta (99%) o mordenita mesoporosa (92%), ya que en los análisis de cromatografía de gases no detectamos otros productos. Sin embargo, cabría la posibilidad de que se produjera en muy pequeña cantidad algún subproducto que no fue posible detectarlo.

Conclusiones

Se logró sintetizar Al-SBA-15 con una mayor incorporación de aluminio, una alta área específica, buena acidez y tamaño de poro promedio comparado con el material preparado por Ungureanu y colaboradores. Dichas propiedades fisicoquímicas hicieron de este material un buen catalizador para la alquilación de benceno con isopropanol. Las condiciones de reacción fueron determinantes en los resultados de la actividad catalítica, reportándose conversiones del 92% y 97% de isopropanol cuando se empleó 25 y 50 mg de catalizador respectivamente.

El catalizador permaneció activo hasta por 54 horas llegando a una conversión mínima del 18% de isopropanol cuando se empleó una carga de 50 mg. Para confirmar el valor de la selectividad hacia cumeno, se recomienda realizar análisis de cromatografía de gases acoplado a un detector de masas para identificar la posible formación de productos no deseados; así como estudios de reactivación del catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al Área de Química de Materiales, UAM-Azc., por la realización de los análisis de fisisorción de nitrógeno; al Laboratorio de Microscopia Electrónica de la División de CBI de la UAM-Azcapotzalco, por las microscopías y análisis elemental.

Referencias

Bokade V.V., Kharul U.K. (2009). Selective synthesis of cumene by isopropylation of benzene using catalytic membrane reactor. Chemical Engineering J, 147, 97–101.

Gaona Acosta D. I., Martínez Serrato R. E. (2018). Síntesis y acondicionamiento de sílica mesoporosa Al/SBA-15 para su aplicación en la producción de cumeno. Proyecto de Integración, División de Ciencias Básicas e Ingenierías, UAM-Azc., CDMX, México.

Jansang B., Nanok T., Limtrakul J. (2006). Structures and reaction mechanisms of cumene formation via benzene alkylation with propylene in a newly synthesized ITQ-24 zeolite: an embedded ONIOM study. *Journal of Physical Chemistry,* B 110, 12626-12631.

Liu Y., Zou Y., Jiang H., Gao H., Chen R. (2017). Deactivation mechanism of beta-zeolite catalyst for synthesis of cumene by benzene alkylation with isopropanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1195–1201.

Mendoza Barbosa E. A., López Pérez L., Torres Rodríguez M., Mugica Álvarez V. (2014). Alquilación de benceno con propileno en un reactor de lecho fijo catalizada por zeolita beta. V Cong. Internal.Doc. e Invest. en Química. 577-584.

Sakuneka T.M., Nel R.J.J., de Klerk A. (2008). Benzene reduction by alkylation in a solid phosphoric acid catalyzed olefin oligomerization process. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47, 7178–7183.

Schmidt R. J. (2005). Industrial catalytic processes - phenol production. *Applied Catalysis*, A: General 280, 89–103

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.

Torres-Rodríguez M., Gutiérrez-Arzaluz M., Mugica-Álvarez V., Aguilar-Pliego J., Pergher S. (2012). Alkylation of benzene with propylene in a flow-through membrane reactor and fixed-bed reactor preliminary results. *Materials*, 5, 872-881.

Ungureanu A., Dragoi B., Hulea V., Cacciaguerra T., Meloni D., Solinas V., Dumitriu E. (2012). Effect of aluminium incorporation by the ‘‘pH-adjusting’’ method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 51-64.

Upadhyayula S. (2008). Alkylation of benzene with isopropanol over SAPO-5: A kinetic study. The Canadian *Journal of Chemical Engineering*, 86, 207-213.

van Laak A. N. C., Sagala S. L., Zečević J., Friedrich H., de Jongh P. E., de Jong K. P. (2010). Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments – catalysts for cumene production with enhanced accessibility. *Journal of Catalysis*, 276, 170–180.

Wang Y., Sun Y.Y., Lancelot C., Lamonier C., Morin J.C., Revel B., Delevoye L., Rives A. (2015). Effect of post treatment on the local structure of hierarchical beta prepared by desilication and the catalytic performance in Friedel-Crafts alkylation, *Microporous Mesoporous Materials*, 206, 42–51.

Yadav G. D., Salgaonkar S. S., Asthana N. S. (2004). Selectivity engineering in isopropylation of benzene to cumene over cesium substituted dodecatungstophoshoric acid on K-10 clay. *Appl. Catalysis* A: General, 265, 153–159.

Zou Y., Jiang H., Liu Y., Gao H., Xing W., Chen R. (2016). Highly efficient synthesis of cumene via benzene isopropylation over nano-sized beta zeolite in a submerged ceramic membrane reactor. *Separation and Purification Technology*, 170, 49–56.

Cerámicos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de $LaCoO_{3\pm\delta}$ por el método de Pechini para su evaluación como cátodo en una CCOS

De la Huerta Hernández Gloria Elena[1*], Castro Cisneros Iván[2], Rodríguez Flores Tatiana[1], Hernández Pérez Isaías[1], Chávez Carvayar José Álvaro[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería, Av. Central s/n esq. Con Fracc. Mundo Maya, Ciudad del Carmen. C.P. 24115. México
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Circuito exterior, C.U., Ciudad de México. C.P. 04510. México.
*Autor para correspondencia: gloriaelenadelahuerta@gmail.com

Recibido:
23/julio/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
$LaCoO_{3\pm\delta}$, Pechini, cátodo

Keywords:
$LaCoO_{3\pm\delta}$, sol-gel, cathode

RESUMEN

Las celdas de combustible están compuestas por dos electrodos y un electrolito sólido, que convierten la energía química a energía eléctrica, reduciendo las emisiones contaminantes y aumentando su eficiencia. En este trabajo se sintetizó $LaCoO_{3\pm\delta}$ mediante el método Pechini; el cual permite tener un buen control en la microestructura obtenida para su aplicación como cátodo. Posterior a la síntesis, el material fue caracterizado por ATG/ADB con lo que se establecieron las etapas de formación del compuesto y la temperatura de estabilización y su pérdida de masa. Con el estudio de DRX en polvos se identificó la fase estudiada, así como la completez de la reacción para posteriormente realizar el refinamiento LeBail y obtener los parámetros de celda. El análisis morfológico se realizó mediante MFA y MEB. Las características anteriores permitirán su uso como cátodo en una celda de combustible de óxidos sólidos.

ABSTRACT

The fuel cells are conformed by two electrodes and a solid electrolyte, in this device the chemical energy is transformed into electric energy, by means of this method it is possible the abatement of environmental pollution and the efficiency is enhanced. In this study, the synthesis of $LaCoO_{3\pm\delta}$ was carried out by the Pechini method; this method allows having a good control in the microstructure for cathode application. The material obtained it was characterized by TGA/DSC this analysis we can obtained the stages of formation of the compound, the stabilization temperature and its loss of mass. With the powder XRD, we identified the crystallographic phase studied, as well as the reaction complete, and then the LeBail refinement was performed in order to obtain the lattice parameters. We made the morphology analysis with AFM and SEM. These characteristics and properties allow its use as a cathode in solid oxides fuel cell.

Introducción

Actualmente las actividades humanas, su crecimiento y su desarrollo, están determinadas en gran medida por el uso de fuentes energéticas (Estrada et al., 2010), siendo las principales de origen fósil, como es el caso del petróleo, carbón y gas natural (Pérez et al., 2017). Sin embargo, esto ha llevado a la producción de emisiones contaminantes y consecuencias como el efecto invernadero. Lo cual nos ha llevado al planteamiento de energías alternativas las cuales sean amigables con el medio ambiente (Arana, 2010). Hasta el momento, son muchas las alternativas de combustibles amigables con el medio ambiente, sin embargo, la viabilidad de las mismas, es el limitante a considerar. Entre estas, el hidrógeno y las celdas de combustible se presentan como alternativas prometedoras, debido a sus características sustentables y a su extenso estudio (Estrada et al., 2010; Hagen et al., 2019).

Si bien, una celda de combustibles es definida como un dispositivo que produce electricidad directamente de la energía química de un combustible gaseoso al combinarlo con un oxidantes; es por ello, que al considerar que el principio de conversión de las celdas de combustible estas presenten una mayor eficiencia que los sistemas tradicionales, además de no generar productos contaminantes (Cano, 1999).

En cuanto a las celdas de combustibles, este trabajo se refiere a las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS), cuales consisten en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito como la mostrada en la figura 1 (Malo, 1999). Específicamente se trabajó la obtención del cátodo de la CCOS, cuya función principal es la reducción del oxígeno a iones oxígeno (Hans, 2003).

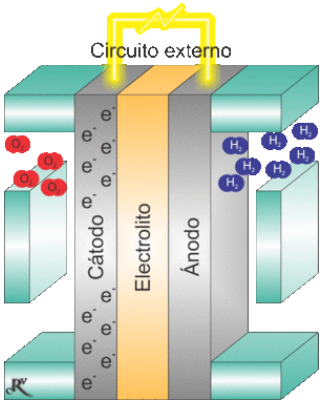


Figura 1. Representación esquemática de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Pensando en el funcionamiento del cátodo, el material propuesto debe presentar características específicas. Es decir, debe ser un material cristalino, poroso con una conductividad iónica y electrónica apropiadas, compatibilidad química con el electrolito, estabilidad térmica de acuerdo a la temperatura de operación y coeficientes de expansión térmica similares a los otros componentes de la CCOS (Alvarado, 2012. O´Hayre et al., 2006; Keegan et al., 2005).

La búsqueda de materiales que cumplan con las propiedades anteriormente descritas ha llevado a pensar en las estructuras tipo perovskita (ABO_3), las cuales al ser dopadas mejoran su frontera de fase y aumentan los sitios reactivos, logrando así materiales catódicos funcionales para CCOS (Anayev, 2018).

Para este trabajo se propone el $LaCoO_{3\pm\delta}$ como material catódico, debido a que es un material cristalino, poroso, con estructura tipo perovskita, con simetría reportada trigonal (R –3 c) /monoclínica (I 1 2/a). El $LaCoO_{3\pm\delta}$ ha sido estudiado por sus propiedades eléctricas, electrocatalíticas y magnéticas, además de presentar alta conductividad iónica y electrónica, adecuadas para su uso como catalizador, así como cátodo en celdas de combustible de óxidos sólidos (Istomin et al., 2018).

En la obtención de materiales catódicos, el método de síntesis determina las propiedades finales que presente el $LaCoO_{3\pm\delta}$. El método de sol-gel está determinado por dos partes. La primera es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida, mientras que la segunda es un gel sólido que forma una red, dentro de la cual se encuentra una fase líquida. (Carballo, 2001). Existen modificaciones al método sol-gel, entre ellas destaca la del método Pechini, cuyo objetivo es reducir la movilidad de iones metálicos (Pechini, 1967).

Metodología

Síntesis de $LaCoO_{3\pm\delta}$

Los precursores utilizados fueron nitratos de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%) de Alfa-Aesar (10277-43-7) y de cobalto ($Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ≥98%) de Sigma-Aldrich (10026-22-9); adicionalmente se utilizó, ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, ≥99.5%) de Sigma-Aldrich (77-92-9), etilenglicol (1-2 etanodiol) de J. T. Baker (107-21-1) e hidróxido de amonio (NH_4OH 28.0-30%) de Sigma-Aldrich (1336-21-6).

Los nitratos se disuelven en agua; una vez que se completa su disolución, se procede a agregar el ácido cítrico, con lo que se inicia la formación del gel. Después de que se ha disuelto completamente el ácido cítrico se adiciona el NH_4OH. Se agrega el etilenglicol para que inicie la formación del gel y se sube la temperatura a 300°C por 12h, finalmente se calcina en una mufla por 2h a 600°C. En la figura 2 se presentan las etapas de la metodología seguida. La obtención de $LaCoO_{3\pm\delta}$ se realizó mediante la reacción química siguiente:

$$La(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 \xrightarrow{\Delta} LaCoO_{3\pm\delta}$$

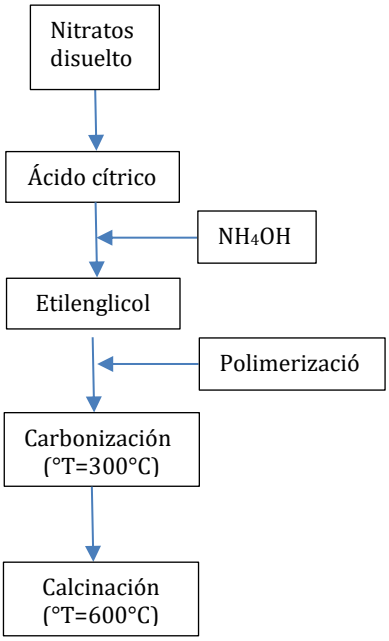


Figura 2. Representación esquemática del proceso de síntesis para la obtención de $LaCoO_{3\pm\delta}$ por el método de Pechini.

Caracterización térmica, estructural y morfológica

Análisis Térmico

Los análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (ADB) fueron obtenidos a través de un analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA Instruments, las condiciones de medición para una muestra de 1.2110 mg fueron: rampa de calentamiento de 10°C/min, con un rango de temperatura de 25°C a 800°C en una atmósfera de aire. Los datos obtenidos se analizaron con el software Instrumental Universal Analysis 2000, V. 4.5 de TA Instruments, con lo cual fue posible obtener la pérdida de peso (%) y determinar la estabilidad térmica.

Análisis Estructural

Los patrones de difracción de rayos X por el método de polvos se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance de Bruker con radiación de CuKα ($\lambda_1 = 1.5406$Å), en geometría Bragg-Brentano (θ-2θ), equipado con un detector Vantec-I. Los resultados serán analizados mediante el software Diffrac Plus y comparados con los estándares de la base de datos ICDD (previamente JCPDF). Con la información obtenida se utilizará el programa FULPROF–Suite, con lo que se realizará el Refinamiento LeBail.

Análisis Morfológico

El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA).

Las micrografías de MEB fueron medidas en un microscopio de emisión de campo JEOL 7600F con resolución de 2.3 Å, amplificación de 1,000,000X, voltaje de aceleración de 10KV, detector de electrones secundarios de alto ángulo (LEI).

Las micrografías de MFA fueron medidas en un microscopio JEOL JSPM-421; las muestras se prepararon en forma de láminas delgadas y las micrografías se obtuvieron en modo tapping.

Resultados y discusión

Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

Para la muestra de $LaCoO_{3\pm\delta}$ se observan dos termogramas (Figura 3), el primero corresponde a análisis Termogravimétrico (verde) y el segundo corresponde al análisis térmico diferencial (azul), en el cual se presentan tres cambios térmicos.

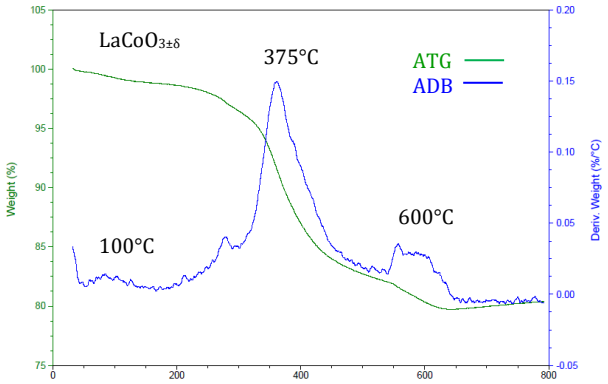


Figura 3. Análisis ATG/ADB de pérdida de peso y cambios térmicos de $LaCoO_{3\pm\delta}$ por el método de Pechini.

El primero alrededor de 100°C que corresponde al agua contenida dentro de la estructura, el cual se da de forma endotérmica, lo cual es corroborado por el ATD. El segundo, el que se ve de forma más evidente, y se presenta a los 375°C y se atribuye a la formación de los enlaces necesario para la formación de la fase, es por ello que también se presenta como un cambio endotérmico. Finalmente, el tercer cambio térmico se da alrededor de los 600°C y se atribuye a la combustión de los carbonatos producidos durante la formación de $LaCoO_{3\pm\delta}$. En cuanto a la pérdida de masa, podemos observar que esta se da, en el primer cambio térmico de alrededor del 3% y corresponde a las moléculas de agua contenidas dentro de la muestra, la segunda pérdida de masa corresponde

al 15% y es la más significativa, la cual corresponde a las aguas intersticiales y la materia orgánica utilizada en la síntesis. De forma general, se observa que se da un 20% de pérdida de masa, por lo cual el rendimiento de la reacción es elevado, permitiendo obtener una cantidad de material adecuada para su uso como cátodo en una CCOS.

Difracción de rayos X

Para la muestra de $LaCoO_{3\pm\delta}$ se caracterizó a partir de la ficha 00-048-0123 de la base de datos JCPDS, con una simetría trigonal con grupo espacial R-3C (167) con parámetros de red a=b= 5.44366(2) Å, c=13.09569(5) Å con α=β=90° y γ=120°, a partir de estos datos, se llevó a cabo un refinamiento LeBail mostrado en la figura 4, en el cual se consideraron parámetros instrumentales, parámetros de red, asimetrías y parámetros de forma. Adicional a esto, se calculó mediante la ecuación de Scherrer el tamaño de cristal en la muestra.

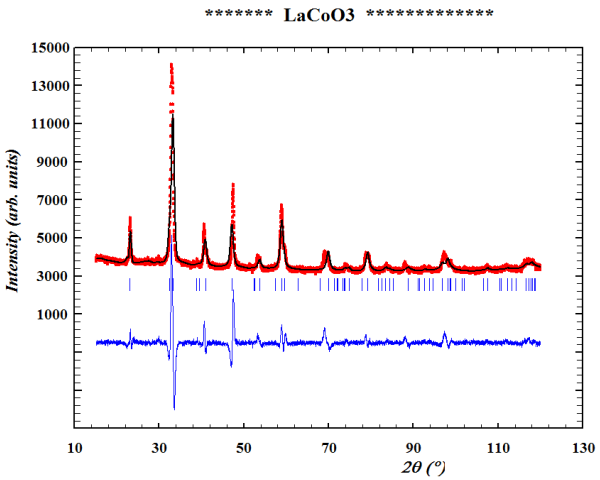


Figura 4. Refinamiento LeBail del patrón de difracción de rayos X por el método de polvos de $LaCoO_{3\pm\delta}$.

Los valores obtenidos del refinamiento LeBail, se muestran a continuación en la Tabla 1. De ellos se puede observar que el parámetro de celda es ligeramente menor que los valores reportados, en cuanto a las figuras de mérito, estas presentan correctamente los datos experimentales, sin embargo, al faltar el refinamiento atómico, los datos calculados no describen en su totalidad a los experimentales, pero nos permiten obtener un primer acercamiento al modelo estructural del material estudiado.

En cuanto al estudio del tamaño de cristal, se considera la ecuación de Scherrer como una primera aproximación, esto es debido a que los parámetros que considera son la longitud de onda (λ), el ancho medio de pico (β), y el ángulo del pico más intenso, por lo que no se obtiene un tamaño promedio de cristal.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Tabla 1. Parámetros y figuras de mérito obtenidos del refinamiento LeBail de $LaCoO_{3\pm\delta}$.

Parámetro	Valores
a=b	5.37435(8) Å
c	13.65707(4) Å
V	341.61(9) Å^3
R_p	3.70(1)
R_{wp}	7.69(22)
Chi^2	21.6
Pico más intenso	33.316°
FWHM	0.806317
Tamaño de cristal	17nm

Microscopia de Fuerza Atómica

Para la muestra de $LaCoO_{3\pm\delta}$ obtenidas por el método Pechini, se observa la presencia de granos de forma y color homogéneo, es se relaciona con una fase única; al analizar el tamaño de grano, se obtuvo un tamaño promedio de 2µm. Las micrografías de fuerza atómica de $LaCoO_{3\pm\delta}$ se muestran en la figura 5.

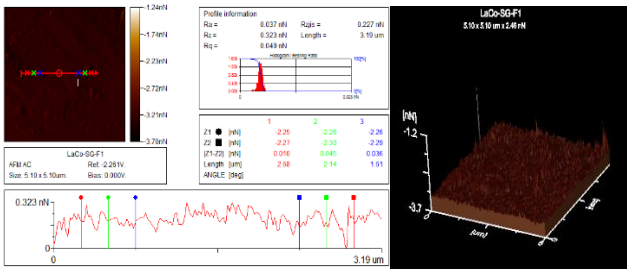


Figura 5. Micrografía de fuerza atómica de $LaCoO_{3\pm\delta}$ sintetizada por el método Pechini.

Microscopia Electrónica de Barrido

A partir de las micrografías obtenidas por MEB, se puede observar que la muestra $LaCoO_{3\pm\delta}$, presenta una estructura porosa de partículas de tamaño homogéneo cercanas a 1µm, es decir, el método de síntesis presenta un control en el tamaño de la microestructura. En cuanto a resultados obtenidos del tamaño de grano, estos son coherentes con los calculados a través de MFA; en cuanto a la tonalidad en la muestra, se observa que es homogénea, por lo que podemos intuir que sólo hay presencia de una fase. Las micrografías electrónicas de barrido de $LaCoO_{3\pm\delta}$ son exhibidas en la figura 6.

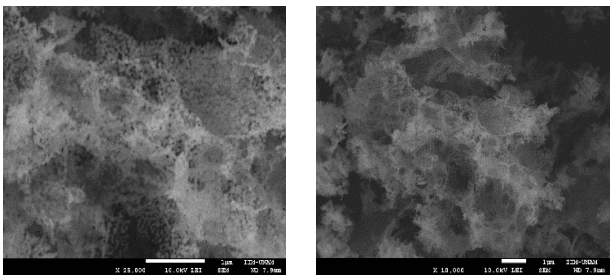


Figura 6. Micrografías electrónicas de barrido de $LaCoO_{3\pm\delta}$ sintetizada por el método Pechini.

Conclusiones

A partir de la caracterización del $LaCoO_{3\pm\delta}$, podemos decir, que el método de síntesis de Pechini permite la obtención de un material cristalino, poroso, térmicamente establea partir de los 600°C, con un tamaño de cristal pequeño, tamaño de grano homogéneo, con lo cual se obtiene una mayor área de contacto con los iones O^{2-}, ayudando así a que existe un incremento en el rendimiento del electrodo. Lo que de manera general hace de este material una buena propuesta para su uso como cátodo en celdas de combustible de óxidos sólidos.

Posteriormente, será necesario evaluar sus propiedades eléctricas para determinar su capacidad como cátodo de una CCOS, así como su afinidad para trabajar con diferentes electrolitos.

Agradecimientos

GEH agradece a la UAM-Azcapotzalco y a CONACyT por la beca otorgada. Los autores agradecen a Adriana Tejeda Cruz, Eriseth Reyes Morales, Carlos Flores Morales y Omar Novelo Peralta, todos del IIM, por el apoyo y asesoría técnica brindada.

Referencias

Alvarado F.J., Ávalos R.L., (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), *Revista Mexicana de Física* 59. 66–87.

Arana E.L. (2010). Energía Alternativa, base de un futuro sustentable. Tesis de licenciatura, UNAM, Mèxico

Anayev M.V., Farlenkov A.S. et al. (2018). Degradation kinetics of LSM-YSZ cathode materials for SOFC. *Int. Journal of Hydrogen Energy,* 43, 951-959.

Cano C. U. (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín IIE*.

Estrada, G.C, Islas S.J, (2010). Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México. *AMC*, 3.

Hans-Heinrich Möbius (2003). High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications provides a comprehensive discussion of solid oxide fuel cells (SOFCs). Cap 2. *Elsevier*, 23-51

Istomin S. Y., Morozov, A.V. et al. (2018). High-temperature Propierties of (La, Ca) (Fe, Mg, Mo)$O_{3-\delta}$ perovskites as perspectives electrode materials for symmetrical SOFC. *J. Solid State*. 25, 1-10

Keegan C. Wincewicz and Joyce S. Cooper (2005). Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 140, 280–296.

Malo T.J., Cano C.U. (1999). La tecnología de las celdas de combustible como alternativa de generación eléctrica, *Reporte IIE*.

O'Hayre, Cha, Colella, Prinz. (2006) Ed. John Wiley & Sons. Fuel Cell Fundamentals. USA. Cap. 8.

Pechini. (1967) M.P. U.S. Patent n. 3, 330,697.

Pérez Denicia E. et al. (2017). Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78, 597-613.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Material superconductor Bi-2212 procesado a diferentes presiones y caracterizados por DRX, MEB y mediciones eléctricas

Martínez Ramírez Ismael[1*], Díaz Valdés Elvia[1], Mejía García Concepción[1], Conde Gallardo Agustín[2], Guillen Cervantes Ángel[2], Santoyo Salazar Jaime[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional- ESFM, Departamento de Física, Avenida Instituto Politécnico Nacional s/n Edificio 9 Unidad Profesional "Adolfo López Mateos" Col. San Pedro Zacatenco Del, Nueva Industrial Vallejo, C.P. 07738, Ciudad de México, México.
[2]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Departamento de Física, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, C.P. 07360, Ciudad de México, México

*Autor para correspondencia: ismaelkof02@gmail.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
31/agosto/2019

Palabras clave:
Superconductores, Bi-2212, Bi-2223

Keywords:
Superconductors, Bi-2212, Bi-2223

RESUMEN

Este trabajo tuvo como propósito preparar muestras en volumen de composición nominal $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_\delta$, a presiones de compactación diferentes para observar el efecto sobre sus propiedades estructurales y eléctricas. El material cerámico superconductor se preparó por reacción química en estado sólido, con presiones de compactación de 300 a 900 MPa. Se obtuvo el comportamiento eléctrico temperatura-resistencia (T-R) de las muestras, por el método de las cuatro puntas. Se caracterizaron estructuralmente por DRX y morfológicamente por MEB. Los patrones de difracción de rayos X muestran las reflexiones de la fase *Bi-2212* y *Bi-2223* para todas las muestras. Los valores más altos de T_c^{onset} y T_c^{offset} se observan en aproximadamente 111.6 K y 101.2 K, respectivamente para la muestra a 600 MPa. Las imágenes MEB muestran la morfología de los granos presentes en las muestras, observando disminución y uniformidad en la porosidad a 600 MPa.

ABSTRACT

The purpose of this work was to prepare samples in bulk with nominal composition $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_\delta$, at different compaction pressures to observe the effect on electrical and structural properties. The superconducting ceramic material was prepared by reaction in solid state, with compaction pressures from 300 to 900 MPa. The temperature- electrical resistance (T-R) behavior of the samples was obtained by the four-probe method. They were structurally characterized by XRD and morphologically by SEM. The X-ray diffraction patterns show the reflections of the Bi-2212 and Bi-2223 phases for all the samples, which vary slightly in intensity in relation to the formation of the superconducting phases. The highest values of T_c^{onset} and T_c^{offset} are observed approximately 111.6 K and 101.2 K, respectively for the sample compacted at 600 MPa. The images obtained by MEB show the morphology of the grains present in the samples, observing decrease and uniformity in the porosity at 600 MPa.

Introducción

La superconductividad se descubrió en 1911, en mercurio enfriado por debajo de 4K. La temperatura por debajo de la cual un material se convierte en superconductor se llama temperatura crítica. Se apreció rápidamente que un estado que exhibe resistencia eléctrica cero podría ser tremendamente útil si se pudieran encontrar materiales que tengan temperaturas críticas mucho más altas que 4K.Las ideas futuristas de aplicaciones para el uso de superconductores, materiales que permiten que la corriente eléctrica fluya sin resistencia, son innumerables: redes eléctricas de baja tensión y larga distancia sin pérdida de transmisión; trenes rápidos, levitados magnéticamente; supercomputadoras de ultra alta velocidad; motores y generadores súpereficientes; energía de fusión inagotable, y muchas otras, algunas en etapa experimental o de demostración (Poole et al., 1995).

Hoy en día se conocen dos tipos de materiales superconductores (Tipo I y Tipo II), los de tipo I poseen temperaturas críticas menores de ~ 20 K y los de Tipo II superiores a los ~ 20 K. El sistema base bismuto es de tipo II y desde que se descubrió el óxido superconductor $BiSrCaCu_2O_x$, sin tierras raras, hecho por Maeda y colaboradores (Maeda H., Tanaka et al., 1988) se iniciaron muchas investigaciones (Tarascon et al., 1988), Takayama-Muromachi E., Uchida Y et al., 1988) de este cerámico superconductor del que posteriormente se descubrió pertenece al sistema superconductor base-Bi y cuyos compuestos más representativos se resumen como $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ para *n = 1, 2, 3 y 4.*

En el área de superconductividad las investigaciones se dirigen a resolver varios retos, entre ellos el aumento de la densidad de corriente que impacta en el desarrollo de dispositivos opto electrónicos más pequeños. La estructura y transporte de corriente en superconductores granulares están gobernados por la naturaleza de granos diamagnéticos y sus interconexiones, que comprenden la matriz superconductora. El tamaño y la distribución de las interconexiones y sus propiedades dependen en gran medida del método de procesamiento utilizado, que puede mejorar la densidad de corriente crítica por el crecimiento de los granos, la estequiometría en el límite de grano, el acoplamiento intergranular y la alineación de granos (Tepe et al., 2003). En campos magnéticos pequeños, las densidades de corriente crítica de las muestras en volumen se reducen rápidamente a valores inferiores a 10^3 A/cm^2 (Tanaka et al., 1989). La influencia de la presión de compactación en la susceptibilidad magnética de materiales de Bi(Pb)–Sr–Ca–Cu–O la reportaron Fradina y colaboradores (Fradina et al., 1999).

En este artículo se reportan resultados en el desarrollo de material superconductor base-Bi, sintetizado por el método de reacción en estado sólido, y se muestra el efecto de la presión de compactación en las propiedades estructurales, eléctricas y morfológicas del material.

Metodología

Preparación del material superconductor Bi-Pb-2212

Se preparó material superconductor base-Bi por reacción en estado sólido a partir de los óxidos y carbonatos que se muestran en la tabla I. Las cantidades estequiométricas para obtener la composición nominal $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{9.8}$, se mezclaron en un molino planetario durante 20 h.

Tabla 1. Reactivos para la preparación de material superconductor base-Bi.

Reactivo	Pureza	Marca
Bi_2O_3	99.2	J. T. Baker
PbO	100	Técnica Química
$SrCO_3$	98	AldrichChemistry
$CaCO_3$	100	J. T. Baker
CuO	99.2	J. T. Baker

A la mezcla de polvos se le aplicaron los tratamientos térmicos indicados en la tabla II en una mufla Thermolyne programable.

Tabla 2. Tratamientos térmicos aplicados en la reacción en estado sólido para obtener material superconductor base-Bi.

Material	*T* (ºC)	*t* (h)
Mezcla de reactivos en polvo	400	12
Mezcla de reactivos en polvo	600	106
Mezcla de reactivos en polvo	750	12
Pastillas compactadas a presiones diferentes	840	36

T = temperatura de tratamiento

t = tiempo de tratamiento

La velocidad de calentamiento fue de 5°/min y el enfriamiento fue a la velocidad natural de la mufla. Después de cada tratamiento hasta el tercero, las muestras se molieron en un mortero de ágata para homogeneizar el tamaño de partícula. Para el cuarto tratamiento se hicieron pastillas de 10x6x2 mm^3 con presiones de compactación de 300, 450, 600, 750 y 900 MPa.

Caracterización por Difracción de rayos-X

Las muestras se midieron por difracción de rayos-X, con la técnica de polvos, en un difractómetro Siemens D5000 a 36 kW con radiación de $Cu_{K\alpha}$ = 1.54 Å a temperatura ambiente. Las muestras se midieron en el intervalo 2θ de 3° a 60° a una velocidad de exploración de 2°/s con un incremento de paso de 0.02.

Caracterización eléctrica

El comportamiento eléctrico de las muestras se obtuvo por el método de las cuatro puntas en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas Quantum Design. A las muestras se les colocaron contactos de Ag y se midieron en el intervalo de 300 K a 3 K, pero solo se muestran los resultados en el intervalo de 70 a 150 K.

Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se obtuvo en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F a 20 KV con potencia de resolución de 10 nm y electrones secundarios.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X (DRX)

En la figura 1 se presentan los patrones de difracción de las muestras. Se identifican las fases superconductoras *Bi-2223* (H) y *Bi-2212* (L) y se indican los índices de Miller. Así los patrones de difracción de rayos -X indican fases superconductoras.

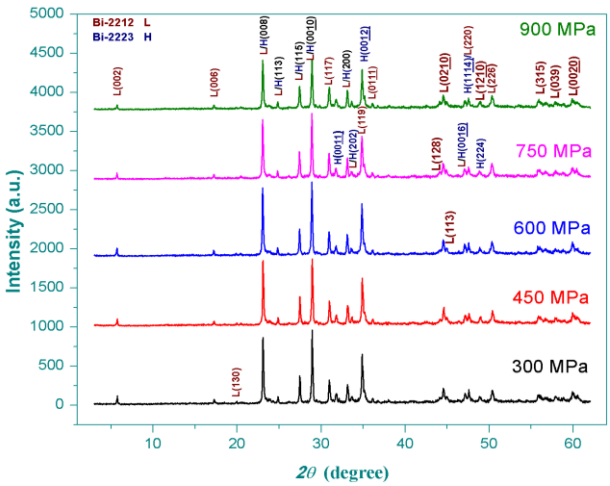


Figura 1.Patrones de difracción de las muestras a 300, 450, 600, 750 y 900 MPa. Tratamiento a 860°C por 36 horas.

policristalinas que con la variación en la presión de compactación se observan cambios en las intensidades de las reflexiones (008), (0010) y (0012). La reflexión (008) aumenta con 450 MPa y disminuye a mayores presiones.

La reflexión (0012) aumenta su intensidad relativa a 900 MPa. Estos cambios están relacionados con la presencia relativa de las fases L y H identificadas.

Comportamiento eléctrico

En la figura 2 se muestran las gráficas Temperatura-Resistencia en el intervalo 50-150 K. Todas las muestras exhiben comportamiento metálico antes de la transición al estado superconductor y dos transiciones observadas como hombros que se relacionan a la presencia de dos fases superconductoras. La muestra compactada a 600 MPa presenta las menores resistencias y la mayor temperatura crítica de transición superconductora, $\boldsymbol{T_c^{offset}}$ en 101.2 K. Por otro lado, la menor $\boldsymbol{T_c^{offset}}$ en 99 K se obtiene para la presión de compactación de 300 MPa. Los anchos de transición superconductora, ΔT_c $\left(\boldsymbol{\Delta T_c} = \boldsymbol{T_c^{onset}} - \boldsymbol{T_c^{offset}}\right)$, se indican en la tabla 3. A menor ΔT mejor es la calidad del material. Los ΔT_c de las muestras varían entre el menor y mayor en 1.3 K observándose valores muy cercanos entre sí y por lo tanto, cercanas encalidad, sin embargo, el menor ancho lo presenta la muestra compactada a 300 MPa y el mayor ancho la muestra compactada a 900 MPa. Aunque el ΔT incrementa con la presión, como se observa en la tabla 1, a 600 MPa disminuye.

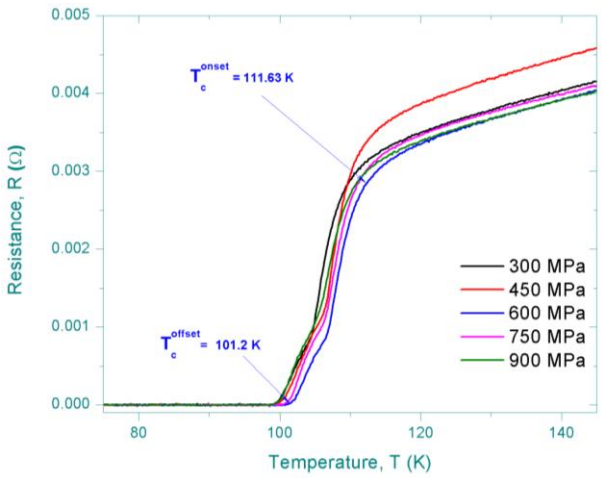


Figura 2. Comportamiento eléctrico de muestras compactadas a 300, 450, 600, 750 y 900 MPa sometidas a reacción en estado sólido a 840°C durante 36 h.

En el presente trabajo, adicionalemente examinamos el papel de la presion de compactacion en las muestras cerámicas superconductoras Bi-2212 expuestas a la evaporación de nanopartículas de Au mediante el método de desplazamiento de agua de Arquímedes. Debe mencionarse aquí que las densidades relativas proporcionadas numéricamente en la tabla 3 se encuentran con respecto a la densidad del sistema BSCCO puro (≈ 6.302 g / cm^3) (Bal et al., 2012) .

Tabla 3. Parámetros eléctricos del material superconductor y densidad de masa a diferentes presiones.

Muestra Bi-2212	Presión	T_c^{onset}	T_c^{offset}	ΔT_c	Densidad de Masa
	MPa	K	K	K	g/cm³
P-1	300	109.09	99.00	10.09	4.663
P-2	450	110.72	99.50	11.22	4.837
P-3	600	111.63	101.20	10.43	4.955
P-4	750	111.22	100.00	11.22	5.030
P-5	900	110.52	99.10	11.42	5.091

Según la tabla 3, se puede confirmar que los parámetros de densidad de masa del material en volumen tienden a mejorar regularmente al valor de 5.091 g/cm^3 con el incremento de la presion de compactacion.

Esto está de acuerdo con el hecho de que la fuerza aplicada en el procesamiento del material mejora la interacción entre los granos superconductores precursores y mejora favorablemente para la estructura cristalina más densa debido a los nuevos trastornos inducidos en las muestras, reduciendo dislocaciones artificiales (defectos de la red), poros, grietas, etc.

Es probable que los trastornos cruciales en el sistema en volumen con exceso de defectos degraden la densidad de corriente crítica del transporte(Kocabaş K., Çiftçioğlu, M., 2000).

En cuanto a un analisis de porocidad, lo valores presentados no dan una idea de la porosidad del material obtenido.

Caracterización morfológica

En la figura 3 se presentan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB).

Las imágenes permiten estudiar la morfología de la superficie, la porosidad, la cristalinidad, las distorsiones estructurales locales, los trastornos, las dislocaciones, los defectos y la conexión débil entre los granos que se crean mediante el proceso de síntesis utilizado.

En todas las muestras se observan partículas en forma de hojuelas con mayor porosidad en la muestracompactada a 300 MPa, disminuyendo hasta la muestra compactada a 600 MPa y aumentando en las muestras a 750 y 900 MPa, posiblemente indicando mayor acomodo de granos a 600 MPa y desacomodo a presiones mayores provocando aumento de la porosidad.

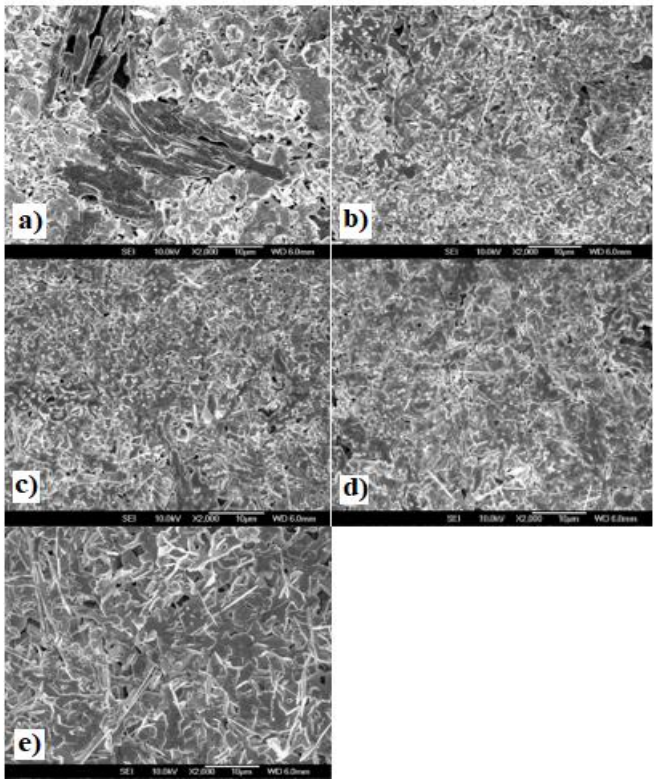


Figura 3. Imágenes de MEB de muestras sometidas a reacción en estado sólido a 840°C durante 36 h, compactadas a: a) 300, b) 450, c) 600, d) 750 y e) 900 MPa.

Conclusiones

El análisis del material superconductor base-Bi preparado a 5 presiones diferentes de compactación indica que se presentan dos fases superconductoras observadas como dos transiciones en el comportamiento eléctrico e identificadas como *Bi-2212* y *Bi-2223* por DRX. Los resultados indican que la presión de compactación de 600 MPa es un valor crítico favorable para la formación de la fase superconductora *Bi-2213*, para la porosidad y el comportamiento eléctrico. Esto debido a que, para esta presión se obtiene la mayor presencia relativa de dicha fase superconductora, la menor porosidad debida a la menor presencia de zona obscuras, el tamaño de grano observado por MEB es más uniforme en comparación a las muestras compactadas a 300 y 450 MPa, y la mejor temperatura critica T_c^{offset} en el procesamiento del material superconductor.

Por otro lado, se descubrió que sus propiedades intergranulares de las muestras son bastante similares en lo que respecta al comportamiento de transición al estado superconductor. Finalmente, mediante el uso de mediciones de transporte, se observará el comportamiento de la corriente crítica para cada presión de compactación en el procesamiento del material.

Agradecimientos

Nos gustaría expresar nuestro agradecimiento por el apoyo del INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL bajo el proyecto SIP Nr. 2019-5273. A CONACYT y SIP por apoyo financiero incondicional a través de la beca escolar. De mismo modo agradecemos la oportunidad de presentar este proyecto en X Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química2019 perteneciente a la UAM y la fructífera discusión que origine este evento.

Referencias

Maeda H., Tanaka Y., M. Fukutomi., T. Asano, (1988). A new High-T_c Oxide superconductor without a Rare Earth Element, Jap. *J. of Appl. Phys.*, 27, no. 2, pp. L209–L210.

Tarascon J. M., Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, and D. M. Hwang. (1988). Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $Bi_4(Sr,Ca)_6Cu_4O_{16+x}$, *Phys. Rev.* B, 37, no. 16, pp 9382-9389.

Takayama-Muromachi E., Uchida Y., A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa, and K. Kato. (1988). Identification of the Superconducting Phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O System, Jap. *J. of Appl. Phys.,* 27, no. 3, pp. L365–L368.

Tepe M., Avcı I., and D. Abukay. (2003). Effect of pelletization pressure on structural properties and critical current hysteresis of ceramic superconducting $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$, *Phys. Stat. Sol*. (a), 198, no. 2, pp. 420– 426.

Tanaka E., Yamasaki S., K. Tani, and A. Yonekura. (1989). Hysteresis of critical currents of superconducting bridges in low perpendicular magnetic fields, *J. Low Temp. Phys.,* 74, pp. 263-264.

Fradina I. A., Alekseev A. F., Gridasova T. J., Morozov V. V., and Jurchenko D. O. (1999). Influence of pelletization pressure on magnetic susceptibility samples of ceramics Bi (Pb)–Sr–Ca–Cu–O, *Physica* C, 311, 81- 85.

Bal S., M. Dogruer, G. Yildirim, A. Varilci, C. Terzioglu, Y. Zalaoglu. (2012). Role of Cerium Addition on Structural and Superconducting Properties of Bi-2212 System, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* , 25, 4, 847–856.

Poole C.J., Farach H.A., Creswick R. (1995). Superconductivity, Academic Press, San Diego.

Kocabaş K., Çiftçioğlu M. (2000). The effect of Sb by Cu in $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_{3x}Sb_xO_y$ superconductors, Physica Status Solidi (A) Applied Research, 177, 2, 539-545.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis mediante la técnica solvotermal de partículas nanoestructuradas de WO_3 dopadas con S

Guzmán Barba Tonantzi*, Estrada Flores Miriam, Rojas Valencia Oscar Guadalupe
Manríquez Ramírez María Elena, Reza San Germán Carmen Magdalena

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Departamento de Ingeniería Química Industrial. Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Edificio Z-5, 2do. piso, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07330, México.

*Autor para correspondencia: tonantzi.gub@gmail.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
29/agosto/2019

Palabras clave:
Nanopartículas, solvotermal, óxido de tungsteno

Keywords:
Nanoparticles, solvothermic, tungsten oxide

RESUMEN

En este trabajo, se realizó la síntesis por medio de la técnica de solvotermal para encontrar partículas nanoestructuradas de tungsteno-azufre-oxígeno y la caracterización se llevó a cabo por las técnicas de: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM y EDAX) con mapeo de elementos para conocer la morfología y composición de los materiales sintetizados. En este trabajo también se presenta el estudio de la capacitancia del WO_3-S donde se ve reflejado el rendimiento eléctrico respecto al WO_3, ya que, al ser dopado el óxido de tungsteno con azufre, se modifican las propiedades ópticas y semiconductoras del compuesto, los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con la variación de la propiedad analizada.

ABSTRACT

In this work, the synthesis was performed by means of the solvothermal technique to find nanostructured particles of tungsten-sulfur-oxygen and the characterization of a strand by the techniques of: Scanning Electron Microscopy (SEM and EDAX) with Element Mapping know the morphology and composition of the synthesized materials. In this work also presents the study of the capacitance of WO-S where the electrical performance is reflected with respect to WO_3, since when the tungsten oxide is doped with sulfur, the optical and semiconductor properties of the compound are modified, the results get in this work agree with the variation of the analyzed property.

Introducción

La nanociencia es la progresión natural de la ciencia que explora la naturaleza de la materia entre átomos y moléculas (Ramsden, 2009).

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es crear o construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos (Subramanian et al., 2018).

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos y debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales poder ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma o la funcionalización de la superficie de partícula, sin cambiar la composición del material (Klabunde y Richards, 2009).

Para este trabajo el material seleccionado a sintetizar son las partículas nanoestructuradas trióxido de tungsteno debido a sus propiedades optoelectrónicas, electrocrómicas, ferroeléctricas y semiconductoras. Con base al punto de vista de las propiedades electrónicas, se ha dopado dicho material con azufre, para mejorar la auto correspondencia de la parte semiconductora y así mejorar el rendimiento de los dispositivos electrónicos (Lassner E, 1999).

Por otro lado, se eligió la ruta de síntesis por el método solvotermal para sintetizar partículas nanoestructuradas de WO_3 dopadas con azufre, debido a que es un método fácil y sobresaliente para formar una amplia variedad de estructuras organizadas que son complejas de obtener con otras técnicas disponibles (Zanella, 2012).

La síntesis por el método solvotermal consiste en disolver sales y complejos de metales precursores en un disolvente calentado a alta temperatura y bajo presión en recipientes sellados (por ejemplo, autoclaves). La reacción química se lleva a cabo durante varias horas (para esta síntesis fue un total de 192 horas), lo que conduce a la nucleación y al crecimiento de nanopartículas. Las autoclaves o bombas están hechas de una aleación fuerte, como el acero, para resistir la presión desarrollada durante la reacción. Generalmente, el autoclave contiene un revestimiento de teflón (PTFE, politetrafluoroetileno) para protegerlo de la corrosión y proporcionar un recipiente químicamente inerte para la reacción. Las reacciones solvotérmicas generalmente se realizan en hornos convencionales hasta una temperatura máxima de 250°C.

También se presenta el estudio de la capacitancia del WO_3-S donde se ve reflejado el rendimiento eléctrico respecto al WO_3, ya que, al ser dopado el óxido de tungsteno con azufre, se modifican las propiedades ópticas y semiconductoras del compuesto, estos resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con la variación en la propiedad analizada (Aguayo y Murrieta, 2010).

Al obtener información de dichos experimentos se desarrolló una metodología de síntesis para ubicar los parámetros adecuados de la obtención de estructuras de partículas nanoestructuradas trióxido de tungsteno, basándose también en la utilización de técnicas disponibles, así como la información útil que se generó para caracterizar las estructuras del producto obtenido. Dichas técnicas de análisis que se llevaron a cabo para comparar los resultados y así mismo analizar los mismos, fueron: microscopia electrónica de barrido y EDS, así como la medición de las propiedades eléctricas a diferentes frecuencias (1 KHz, 10 KHz y 100 KHz).

Metodología

El método solvotermal es una de las rutas sintéticas más comunes y efectivas para fabricar el nanomaterial con una variedad de morfologías. En este método, los reactivos se colocaron en una bomba autoclave llena del disolvente, para este experimento se utilizó una mezcla de etilenglicol-agua para llevar a cabo la reacción en condiciones de temperatura mayor a la presión de saturación del disolvente, en este caso se requiere una temperatura mínima de 173°C.

Preparación de la solución precursora

Primero se prepara una mezcla agua-etilenglicol al 95% mol de etilenglicol, para este efecto se utilizó etilenglicol Marca Sigma-Aldrich, CAS 107-21-1: $C_2H_6O_2$; 99.997 % de pureza y agua desionizada.

Posteriormente se agregaron 1.74 g. tetratiotungstanato de amonio, TTA ($(NH_4)_2WS_4$) marca Sigma Aldrich CAS 13862-78-7 al 99.9 % de pureza como precursor y 3% en peso de S con respecto al TTA en 100 mL de la solución agua-etilenglicol, con agitación magnética a 1100 rpm y calentando a 95°C durante 15 minutos. Se dejó enfriar la solución en un baño de hielo hasta que la temperatura de la misma fue de 25°C. Se midió el pH de la mezcla, el cual fue de 7.11.

Reacción por el método solvotermal

Para la segunda etapa de la síntesis la mezcla se colocó en un recipiente de 23 ml que contiene un revestimiento de teflón y se metieron a la mufla a un tiempo fijo de 192 horas a una temperatura de 173°C.

Una vez finalizado el tiempo de reacción, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se midió el pH, el cual fue de 6.0.

Se realizaron lavados de la muestra para eliminar el exceso de disolvente en el material sintetizado, se realizaron 10 lavados alternados con metanol y agua desionizada, utilizando el ultrasonido (5 minutos) como medio de dispersión y la centrifuga (15 minutos a 1000 rpm) para sedimentar el sólido y de esta manera eliminar el disolvente remanente en la muestra. Al final las muestras fueron colocadas en un horno marca Qtech a 120°C durante 1 hora para eliminar el residuo de disolvente empleado para los lavados.

Preparación de las pastillas de Al_2O_3 y Al_2O_3/WO_3-S

Para medir las propiedades eléctricas del material se formaron pastillas de alúmina (Al_2O_3) que servirán como medio soporte de 0.4 g, utilizando una prensa Specac, aplicando una presión de 0.5 Ton. Se pesaron 0.005 g de WO_3-S, se les agregó 1ml de metanol y se dejaron por una hora en el equipo ultrasónico marca Cole-Parmer con el objetivo de dispersar adecuadamente las partículas en la mezcla, posteriormente se colocó la pastilla de alúmina en una parrilla de calentamiento marca Cole-Parmer y se doparon con la mezcla metanol/WO_3-S a una temperatura de impregnación de 60 °C con el objetivo evaporar el metanol, se colocaron cantidades iguales en ambas caras de la misma.

Medición de las propiedades eléctricas de las pastillas

A las pastillas anteriores (alúmina pura y dopada) se les midieron propiedades eléctricas a 1 KHz, 10 KHz y 100 KHz respectivamente, lo anterior se hizo utilizando un medidor LCR marca MASTECH MS5308 TESTER y un termómetro de laser digital marca MASTERGRIP para conocer la temperatura a la que se obtuvieron las mediciones.

Resultados y discusión

Análisis por microscopía electrónica de barrido y EDS

Se llevó a cabo el análisis de la morfología de las muestras en un microscopio electrónico de barrido, las mismas fueron preparadas en un portamuestras tipo barril, recubierto con aluminio y sobre este se colocó una gota de cada muestra, cuando el disolvente se volatilizó fueron recubiertas con grafito para evitar que la muestra se cargue cuando sea irradiada (Nunes y Martins, 2019).

Las condiciones de operación del equipo fueron a 10.0 kV a una distancia de trabajo de 10.1 mm con el fin de obtener las imágenes a 200 X, 1,000 X, 5,000 X, 20,000 X y 50,000 X utilizando el modo de electrones secundarios (LED) y el modo de electrones retrodispersos (UED) para conocer las distintas fases presentes en la muestra.

En la figura 1 se presentan las micrografías a 10.0 kV de las estructuras del tungsteno-oxigeno dopadas con azufre, mismas que se muestran a distintas amplificaciones; la muestra está conformada mayoritariamente por estructuras irregulares y planas, a) a una amplificación de 200 X se aprecian estructuras de forma irregular con dimensiones de aproximadamente 50 µm de longitud en promedio. b) de igual manera se observa una figura en forma irregular, la cual es conformada por pequeñas manchas de azufre en su interior (esto se comprueba con el mapeo más adelante), estas estructuras más grandes presentan dimensiones de 140 µm x 90 µm y las estructuras tipo mancha son de diferentes tamaños, c) a mayores amplificaciones, se presenta una estructura plana que contiene estructuras irregulares con una longitud de 4 µm x 2 µm, las cuales se tratan de igual manera del azufre.

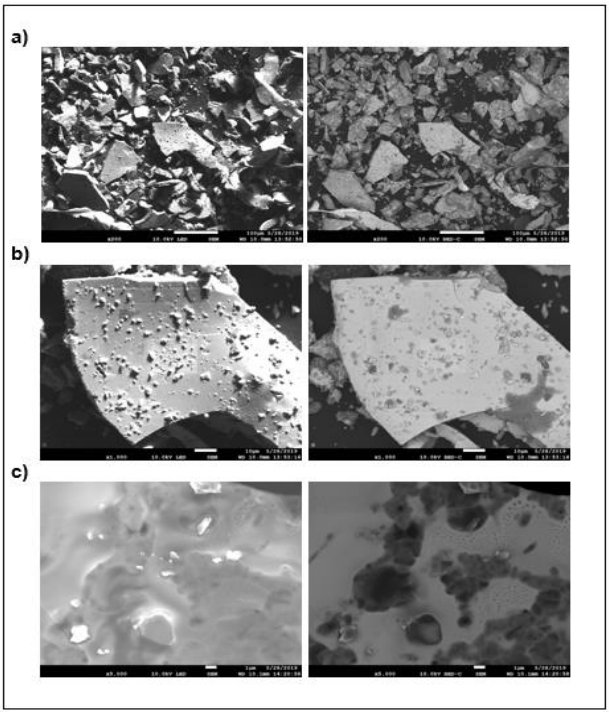


Figura 1. Micrografías por SEM con electrones secundarios y retrodispersos de **A**. muestra a bajas amplificaciones. **B.** muestra de una estrutura del material sintetizado y **C.** muestra a altas ampificaciones.

En términos generales, al realizar el análisis por SEM, se encontraron en todas zonas preponderantes en esta muestra la morfología está conformada mayoritariamente por estructuras irregulares y planas, también puede observarse que se tratan de estructuras que se encuentran como un composito, es decir de dos materiales diferentes entre sí, un óxido metálico que es el trióxido de tungsteno y un no metálico que es el azufre. Lo anterior se puede comprobar cuando se encuentran dentro de la estuctura cantidades mínimas en forma de manchas grises que pertenecen al S, que se encuentran

rodeando al material de color blanco del otro compuesto que abunda mayormente y que es WO_3, como se apreciará más adelante.

Para conocer la composición del material sintetizado, se realizó un mapeo de elementos; se utilizó la información de las figuras 2 y 3 para realizar el análisis de la correspondiente.

En la figura 2 se observa el comparativo de compuestos que conforman la muestra en el que se aprecia en color rojo que más del 65% de la misma está conformada por una fase preponderante que sirve como base para que otras pequeñas estructuras crezcan alrededor de ella, estas estructuras de tamaño mayor a 10 µm son conformadas por W.

Después se aprecia que el 12% de la muestra está conformada por pequeños aglomerados de nanopartículas de otro elemento (marcadas en color amarillo) que pertenecen a S, estas nanopartículas de azufre se encuentran rodeadas por un tercer elemento que conforma el 22% de la muestra y corresponde al elemento oxígeno, que se encuentra también en la superficie coloreada en rojo.

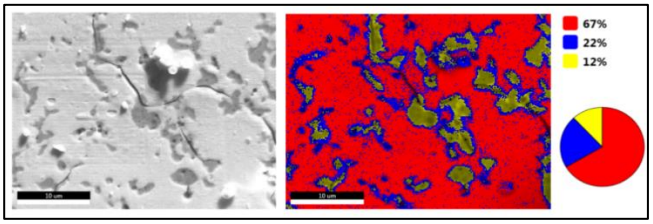


Figura 2. Mapeo general de la muestra.

La figura 3 muestra a detalle un mapeo por elemento, mostrando que 58% peso de la muestra está conformado por tungsteno, 14%por oxígeno, 14% de azufre, 8% de sodio y 7% de carbono.

Las zonas coloreadas en verde y anaranjado, corresponden a la presencia de Oxígeno y Tungsteno, por lo que se sabe que se trata de una muestra compuesta en su mayoría por óxido de tungsteno, y las zonas negras que representan la ausencia del elemento analizado, ajustan a la prefección a las mostradas en la cuantificación del azufre, por lo que se sabe que las partículas nanométricas en la superficie del óxido de tungsteno están conformadas por azufre.

El sodio presente en la muestra se debe a impurezas del reactivo y del agua procedenete de los lavados; mientras que el carbono es debido al recubrimiento depositado durante la preparación de la muestra para analizar por SEM.

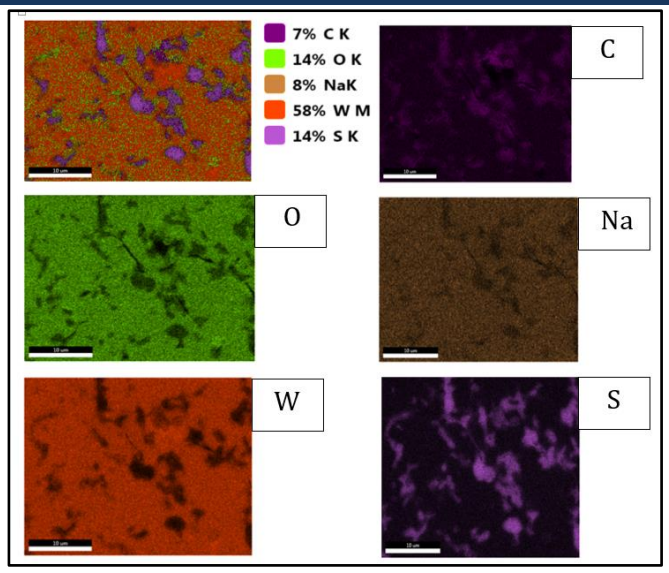
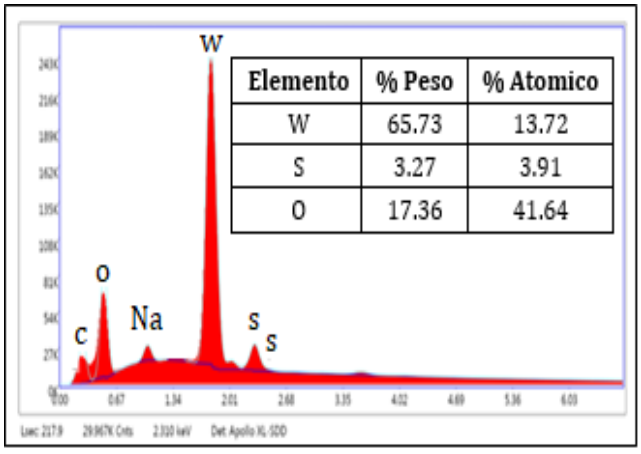


Figura 3. Mapeo de cada elemento presente en la muestra.

Con el análisis anterior se pudo determinar que el material preponderante de la muestra es óxido de tungsteno y éste se encuentra dopado con azufre, sin embargo, por esta técnica no se puede conocer la fase de óxido que se obtuvo con la síntesis solvotermal. Diferentes investigadores, entre los que se encuentra el grupo de trabajo de Daniela Nunes, Rodrigo Martins, Subramanian Arulmani y Muthupandian Ashokkumar han reportado la obtención de WO_3 por el método solvotermal a condiciones similares de trabajo, al realizar un análisis por EDS de la muestra obtenida con nuestra síntesis (figura 4) se puede apreciar que el compuesto formado por oxígeno y tungsteno cuenta con una proporción atómica de 3 a 1 para oxígeno y tungsteno, respectivamente, con esta información y la referida por otros onvestigadores, se comprueba que tenemos WO_3 dopado con S. Masashi Inoue (2013).



Elemento	% Peso	% Atomico
W	65.73	13.72
S	3.27	3.91
O	17.36	41.64

Figura 4. A. Representación de la morfología obtenida
B. Analisis cuantitativo.

Espectroscopía UV-visible

Para la determinación del band gap se utilizó la espectroscopia UV-visible. El valor de band gap se calculo mediante el método de Kumelka Munk, hallando el punto de corte de la tangente a la curva, representada en la figura 5, obteniendo asi un valor de energía de banda prohibida de 2.66 eV comparado con la literatura, el cual tiene un rango de 2.6 a 3.0 eV (P. P. González-Borrero et al., 2010), y por lo tanto ese resultado indica que se ha llegado a la obtención del producto deseado.

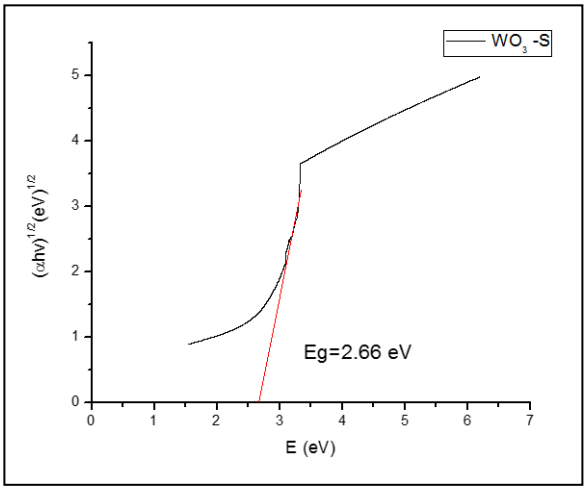


Figura 5. Determinación de energía de banda prohibida (Eg) por el método de Kumelka Munk.

Medición de las propiedades eléctricas de las pastillas

Las propiedades ópticas y eléctricas de un óxido metálico nanoestructurado dependen en gran medida de su morfología y de las propiedades mismas que otro material le aporte a su composición con el fin de modificar sus propiedades y con ello las aplicaciones en las que podría ser utilizado.

Para esta parte de medición de propiedades del material sintetizado, se realizó la evaluación a la alúmina recubierta con el material sintetizado y sin dopar, para conocer la aportación que hace exclusivamente el WO_3-S.

Alúmina

De acuerdo a la tabla 1, se puede observar que la capacitancia de la alumina respecto a la temperatura es en algunos casos proporcional, por ejemplo a la frecuencia de 1 KHz la capacitancia es constante, a 10 KHz no es proporcional, ya que en un punto esta llega a disminuir, y luego tiende a aumentar, a 100 KHz de igual manera en la segunda medicion se ve una variacion, mientras que despues de este punto tiende a aumentar de manera proporcional. Pero tomando en cuenta que hay ligeras variaciones, se puede tomar como un resultado general que la capacitancia de la alumnina a diferentes temperaturas y frecuencias es constante, ademas de tratarse de un material que sirve como soporte dieléctrico.

Tabla 1. Capacitancia (pF) medida a diferentes frecuencias y temperaturas de la alúmina.

T (°C)	Capacitancia (pF)		
	1 KHz	10 KHz	100 KHz
25	1.7	1.6850	1.8150
50	1.7	1.6800	1.7875
75	1.7	1.6975	1.7900
100	1.7	1.6475	1.7950

En la figura 6 se puede apreciar graficamente el comportamiento de la pastilla de alúmina a 1 KHz, 10 KHz y 100 KHz; a 1 y 10 KHz los valores de capacitancia para la alúmina son cercanos a 1.7 pF, aunque existen pequeñas variaciones, se puede considerar que tiene un comportamiento constante en todo el intervalo de temperatura analizado; mientras que a 100 KHz los valores de capacitancia aumentan a 1.79 pF en promedio, en el que se aprecia un incremento de capacitancia en función de la temperatura.

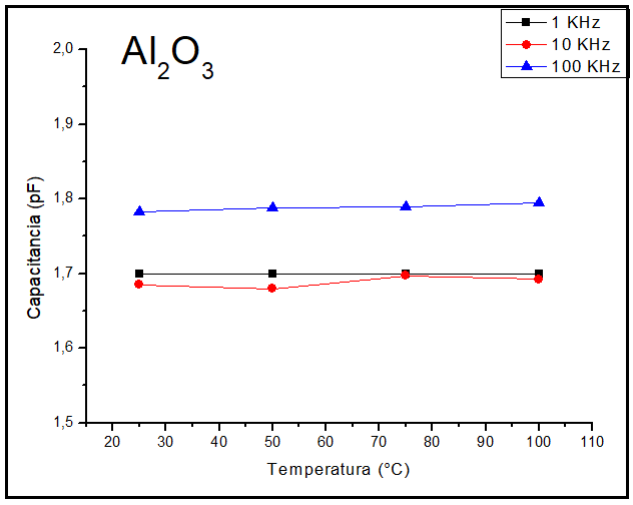


Figura 6. A. Representación de la morfología obtenida **B**. Analisis cuantitativo.

***WO_3*-S**

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 2 se puede observar que efectivamente si hubo un aumento de la capacitancia cuando se miden las propiedades de la pastilla de alúmina dopada con el WO_3-S sintetizado, aunque esta ligera variación se aprecia en mayor proporción a temperaturas altas (100 °C), sin embargo, al compararse con los valores iniciales de la alúmina pura, se encuentra un incremento en la capacitancia, a pesar de ser muy poca la cantidad de WO_3-S adicionado a la pastilla de alúmina.

Tabla 2. Capacitancia (pF) medida a diferentes frecuencias y temperaturas del WO_3-S.

	Capacitancia (pF)		
T (°C)	1 KHz	10 KHz	100 KHz
25	1,775	1,6625	1,8675
50	1,775	1,6675	1,8800
75	1,725	1,8150	1,855
100	1,8	1,7950	1,895

Con respecto a los valores iniciales de capacitancia de las pastillas de alúmina recubiertas con WO_3-S, en todos los casos se observó un aumento de la capacitancia en función de la temperatura con respecto a la película de alúmina pura lo cual se muestra en la figura 7.

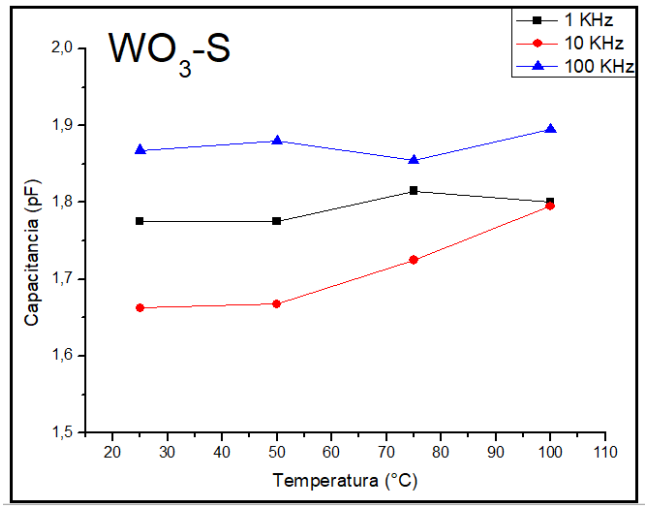


Figura 7. A. Representación de la morfología obtenida **B**. Analisis cuantitativo.

Las figuras 8, 9 y 10 son gráficas comparativas de las pastillas de alúmina dopadas y sin dopar a cada una de las frecuencias medidas (1 KHz, 10 KHz y 100 KHz), en todas ellas se logró un aumento en la capacitancia al ser dopadas con el WO_3-S sintetizado, lo que indica que este material posee propiedades prometedoras como parte de circuitos electrónicos para almacenamiento de energía.

La figura 8 es la representación gráfica de la variación de la capacitancia con respecto a la tempertaura cuando se trabaja a 1 KHz de frecuencia, la alúmina sin dopar mantiene una capacitancia constante de 1.7 pF. mientras que la capacitancia del composito formado por la alúmina y el WO_3-S, que desde los valores obtenidos a bajas temperaturas (hasta 50°C) se encuentra por encima de la pastilla sin dopar, mostrando una capacitancia de 1.77 pF que se incrementa hasta 1.8 pF cuando la temperatura aumenta hasta 100°C.

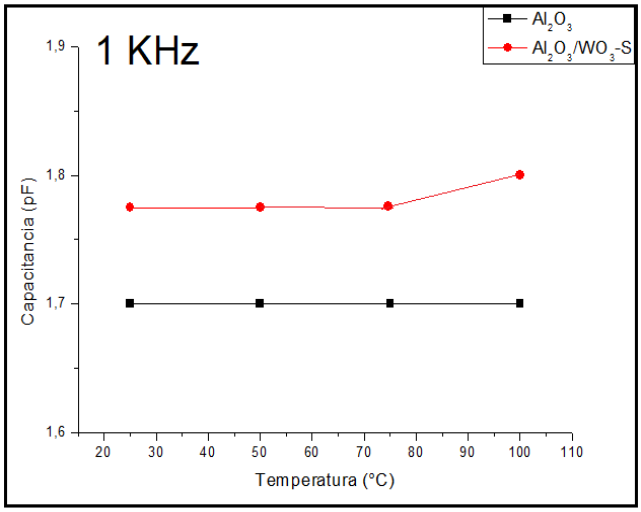


Figura 8. A. Representación de la morfología obtenida **B**. Analisis cuantitativo.

La figura 9 es una representación gráfica en la que de igual manera se compara el aumento de la capacitancia de la pastilla dopada, se observa un comportamiento constante cercano a 1.7 pF a cualquier temperatura, sin embargo cuando la pastilla es dopada con WO_3-S, se observa un incremento a partir de 50°C aún cuando los valores iniciales a baja temperatura son menores que los de la pastilla sin dopar, alcanzándose un valor máximo de 1.8 pF a 100°C.

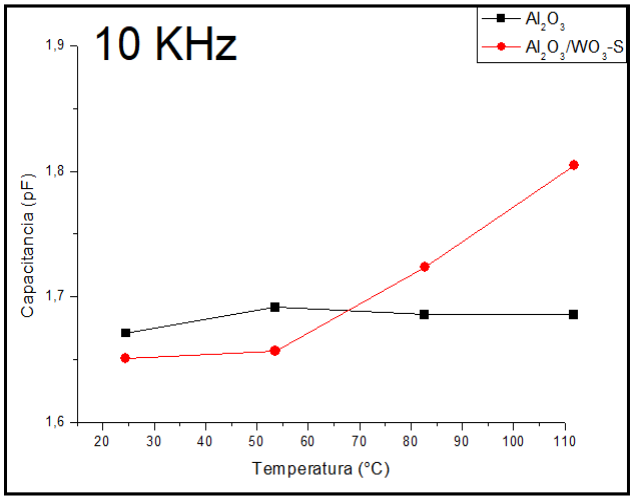


Figura 9. A. Representación de la morfología obtenida **B**. Analisis cuantitativo.

Cuando se analiza el comportamiento a 100 KHz se observa un incremento notable desde la película de alúmina, con valores cercanos a 1.8 pF y un aumento con respecto a la temperatura desde los primeros valores a temperatura ambiente (25 °C) hasta 100 °C con valores máximos de 1.89 pF a 100°C.

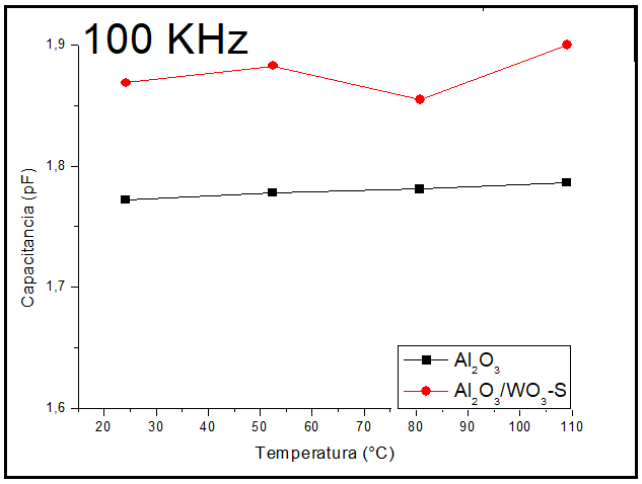


Figura 10. **A**. Representación de la morfología obtenida **B**. Analisis cuantitativo.

Conclusiones

Se sintetizaron partículas nanoestructuradas de WO_3 dopadas con azufre mediante el método de síntesis solvotermal, obteniendo información relevante mediante el análisis con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y EDS, en donde se pudo analizar que está presente un composito de dos compuestos distintos, en donde el material preponderante de la muestra es óxido de tungsteno y éste se encuentra dopado con azufre, lo cual indica que efectivamente se obtuvo el WO_3-S. Posteriormente se analizó el efecto que tuvo recubrir la pastilla de alúmina con al trioxido de tungsteno dopado con azufre, en donde si se logra un aumento en la capacitancia incluso a bajas temperaturas, lo que da a concluir que este material posee propiedades prometedoras como parte de circuitos electrónicos para almacenamiento de energía.

Agradecimientos

Los Autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el apoyo económico proporcionado a través de los proyectos SIP: 20196017, 20190251 y 20190616.

Referencias

Aguayo Aarón y Murrieta Gabriel. (2010). Estudio de primeros principios de la estructura cristalina y electrónica del WO_3. *Superficies y Vacío* 23(S) 119-122.

Klabunde K. J., R. M. Richards. (2009). Nanoscale Materials in Chemistry, Second Edition John Wiley & Sons, Inc.

Lassner E. (1999), Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds. New York, USA: Springer.

Masashi Inoue, Handbook of Advanced Ceramics, second edition, páginas 927-948. Recuperado en el año 2013, de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123854698000502?via%3Dihub.

Nunes Daniela, Rodrigo Martins. (2019). Síntesis, diseño y morfología de nanoestructuras de óxido metálico. Páginas 21-57. Recuperado en el año 2019, de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128115121000023?via%3Dihub.

Ramsden Jeremy J. (2009). CHAPTER 1 - What is Nanotechnology? Septiembre 10, 2018, de Elsevier Inc. Sitio web: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520238000121.

Subramanian Arulmani, Sambandam Anandan, Muthupandian Ashokkumar. (2018). Nanomateriales para la Energía Verde, Introducción a los nanomateriales avanzados, páginas 1-53. Recuperado en el año 2018, de https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128137314000011.

Zanella Rodolfo. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño, *Mundo Nano,* UNAM Vol. 5, No. 1.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis por coprecipitación del bifosfato de calcio con base en hidroxiapatita y β-fosfato tricálcico

Chávez García María de Lourdes*, Reyes Santoyo Ana Belen

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento Química Inorgánica y Nuclear
Av. Universidad N° 3000, Coyoacán, Ciudad de México, 04510. México.

*Autor para correspondencia: marilu@unam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
08/septiembre/2019

Palabras clave:
Bifosfato de calcio, HAP/β-TCP, coprecipitación

Keywords:
Biphasic calcium, HAP/β-TCP, co-precipitation

RESUMEN

El propósito de este estudio fue encontrar las condiciones de síntesis para obtener el BCP con base en HAP y β-TCP para una relación 70/30 respectivamente, con tamaño de partícula inferior a 60 nm. La síntesis se llevó a cabo por el método de coprecipitación con la variación del pH, la temperatura y el tiempo de cristalización. Los resultados mostraron la obtención de HAP/β-TCP desde 50/50 hasta 90/10, lo que se corroboró DRX y FTIR. El pH de la síntesis y la temperatura de cristalización influyeron en la proporción de las fases; mientras el tiempo de cristalización, en el tamaño de partícula. El BCP, 70/30, de HAP/β-TCP, se sintetizó a un pH de 9 y temperatura de cristalización de 750 °C, por 2 h, con un tamaño de partícula, para la HAP de 37 nm y del β-TCP de 51 nm, aptos para su uso como biomaterial de regeneración ósea.

ABSTRACT

The aim of this study was to find the synthesis conditions to obtain BCP, based on HAP and β-TCP for a relationship of 70/30 respectively and with a particle size less than 60 nm. The synthesis was carried out by co-precipitation method, varying the pH, crystallization temperature and time. Results showed HAP/β-TCP from 50/50 to 90/10 was obtained, which was corroborated by DRX and FTIR. The pH of the synthesis and the crystallization temperature influenced in proportion of the phases; while the crystallization time in the particle size. The BCP, 70/30 of HAP/β-TCP, was synthesized with pH of 9 and crystallization temperature of 750 °C for 2 h, with a particle size for HAP of 37 nm and β-TCP of 51 nm, suitable for use as a bone regeneration biomaterial.

Introducción

Los implantes de regeneración ósea para aplicaciones dentales, ortopédicas, y de reconstrucción maxilofacial, son objeto de estudio en la búsqueda de biomateriales que cumplan las características de composición y propiedades mecánicas semejantes al tejido a sustituir o regenerar. En el caso de la sustitución temporal del hueso han surgido los fosfatos de calcio como la hidroxiapatita, HAP, de fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ y el β-fosfato tricálcico, β-TCP, β-$Ca_3(PO_4)_2$, los cuales son componentes que simulan la composición inorgánica del hueso natural. La HAP con una relación Ca/P de 1.67 se asocia a la formación y la fijación ósea; mientras que, el β-TCP con, Ca/P de 1.5, promueve la regeneración ósea (Logesh et al., 2019; Ebrahimi et al., 2017; Tang et al., 2016).

La HAP y el β-TCP se combinan en proporciones diferentes, dando lugar al bifosfato de calcio, BCP, éste provee de estabilidad al implante, con respecto al uso de las cerámicas individuales; con las ventajas adicionales de biocompatibilidad, biodegradabilidad y bioactividad (Logesh et al., 2019; Tang et al., 2016).

La relación del BCP es difícil de comparar, debido a los estudios realizados, con contenidos variables de HAP/β-TCP, desde 50/50 hasta 90/10; además se han empleado, en animales diversos y partes distintas del cuerpo, complicando establecer una relación ideal estándar; por ello la investigación de andamios HAP/β-TCP es escasa (Prezas et al., 2017; Ebrahimi et al., 2017; Liu et al., 2008). No obstante, el BCP en 70/30 de HAP/β-TCP, ha sido de interés debido a que, la hidroxiapatita se encuentra en cantidad mayor en el organismo y aumenta la actividad celular (Ebrahimi et al., 2017; Liu et al., 2008). La relación Ca/P de la bifase influye, en el comportamiento biológico del organismo (Ebrahimi et al., 2017), cuando tiene un valor de 1.6, con HAP dominante, ha presentado una bioactividad en los fluidos mayor, respecto a relaciones menores a 1.5 y mayores a 2; debido al control de la solubilidad del cerámico, ya que, la HAP genera biocompatibilidad, mientras el β-TCP la biodegradación del implante (Shim et al., 2017).

La bioactividad del BCP no influye, únicamente, en la proporción utilizada de HAP/β-TCP, sino, en el tamaño de partícula, en donde la matriz extracelular de los tejidos u órganos naturales requiere de dimensiones, por debajo de los 60 nm para que, proporcione una actividad biológica, parecida a la de los tejidos a sustituir (Gong et al., 2015).

La síntesis de los fosfatos de calcio, para obtener productos de tamaño nanométrico, se ha realizado por metodologías distintas, como son el estado sólido, la mecanosíntesis, el sol-gel y la coprecipitación; esta última en comparación con los otros métodos es amigable, con el ambiente y, produce un rendimiento mayor al noventa por ciento, con partículas de tamaño nanométrico entre 8 y 80 nm (Kaavessina et al., 2015; Juárez et al., 2017).

Las metodologías publicadas del BCP por el método de coprecipitación, con una relación Ca/P fija, varían en intervalos de pH de 8 a 11; las temperaturas y los tiempos de cristalización van desde los 700 a 900°C y de 2 a 8 h, respectivamente (Luo et al., 2015; Ebrahimi et al., 2017).

El propósito de este estudio fue encontrar las condiciones de síntesis del BCP a fin de obtener una metodología reproducible, para la proporción 70/30 de HAP/β-TCP, con un tamaño de partícula menor a 60 nm. Las variables estudiadas para encontrar las condiciones que, influyen en el proceso de obtención de la bifase fueron, el pH de la síntesis, la temperatura y el tiempo de cristalización. El seguimiento del proceso se realizó, por medio de las técnicas de caracterización de difracción de rayos X de polvos (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el cálculo del tamaño de partícula por la ecuación de Scherrer.

Metodología

La síntesis del BCP se realizó a partir del método de coprecipitación, en el cual se mantuvo fija la relación Ca/P inicial de 1.61, variando el pH, la temperatura y el tiempo de cristalización, con la finalidad de obtener productos de tamaño nanométrico y observar la tendencia de la proporción de la bifase respecto a los cerámicos individuales.

Reactivos

Nitrato de calcio tetrahidratado, $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$, pureza 99.95%. Fosfato de amoniodibásico, $(NH_4)_2HPO_4$, pureza 99.98%, P.M. 132.063 g/mol. Hidróxido de amonio, NH_4OH, 28.49%, P.M. 38.049 g/mol.

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 s, una constante de paso angular de 0.02 a 30 Kv y 25 mA, de 10° a 70° de 2Θ.

Tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula se realizó, por medio de la ecuación de Scherrer, a partir del difractograma de rayos X. En donde se midió el ancho a

la mitad de la señal de intensidad mayor, con la ecuación siguiente: (Hruschka et al., 2017).

$$\tau = \frac{\lambda * 0.89}{\beta cos\theta}$$

Donde: λ es la longitud de onda de rayos X; β, la intensidad de la señal mayor; θ, ángulo de Brägg; τ, tamaño del cristal.

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

La identificación de los modos de vibración, de los compuestos, se efectuó en un equipo Fourier, Bruker Vector 22FTIR, en la región del infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{1}.

Síntesis de bifosfato de calcio, BCP

Las síntesis del BCP de HAP y β-TCP se realizó en una proporción molar 1.61, a través de la adición, de 107 mL de $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ 0.1 M, por goteo y agitación constante, a 166 mL de $(NH_4)_2HPO_4$ 0.08 M; terminada la adición, se ajustó y controló el pH de 8 a 10, con NH_4OH y la temperatura, desde 45 a 55°C, durante 3 h; al término de este tiempo, se reposo, por 24 h para, la filtración posterior y lavado del sólido, con H_2O destilada; el producto se secó, aproximadamente 24 h.

Finalmente, se probaron las temperaturas y los tiempos de cristalización desde 750 a 900°C y desde 1 hasta 8 h, respectivamente, tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de síntesis preliminares.

pH	Temperatura, °C	Tiempo, h
10	900	1
		2
		4
		6
		8
	800	2
		4
		6
		8
8	800	2
	850	1
9	750	2
	800	2
		1
	850	1

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos, a partir de la relación Ca/P 1.61, en función de la variación del pH, con la temperatura y el tiempo de cristalización, produjo las proporciones de HAP/β-TCP, siguientes: 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 y 90/10; según sus análisis de DRX y de FTIR. En cuanto a la temperatura de síntesis y el tiempo de añejamiento, fueron obtenidos en estudios previos (Reyes et al., 2018; Juárez et al., 2017).

DRX

La identificación del BCP se realizó por el análisis de su difractograma de rayos X, en el cual se determinaron dos fases, una como hidroxiapatita, JCDPS 01-089-4405 (d_{hkl}(a): 3.195, 2.88_y y 2.637) y la segunda como β-fosfato tricálcico, JCDPS04-014-2292 (d_{hkl}(a): 2.83_x, 2.795 y 2.753), figura 1, la proporción final del BCP fue estimada con el programa Match! asistido por FullProf.

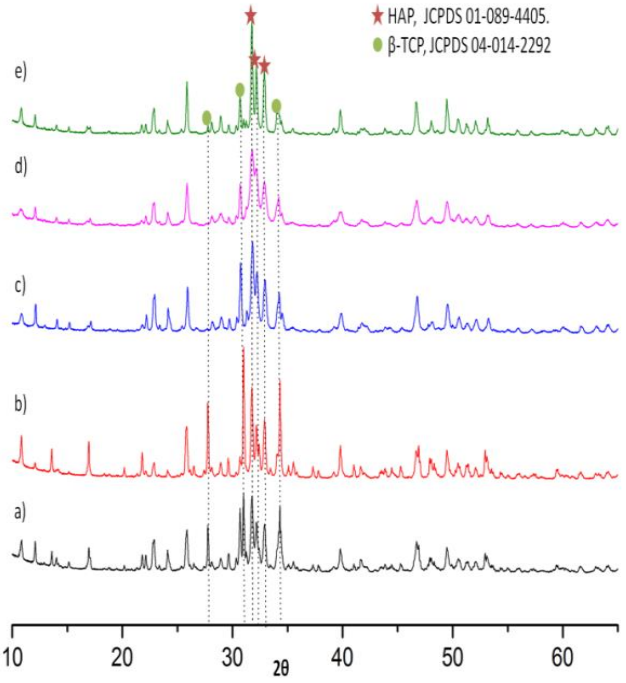


Figura 1. Patrones de DRX del BCP para las relaciones: HAP/β-TCP a) 50/50, b) 60/40, c) 70/30, d) 80/20 y e) 90/10.

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula promedio del BCP fue mixto, por la presencia de las dos fases, para cada proporción, se determinó el tamaño; el de la HAP varió entre 31 a 44 nm, mientras para el β-TCP fue de 51 a 71 nm, como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de partícula del BCP en función de su proporción HAP/β-TCP.

Proporción HAP/β-TCP	Tamaño de partícula, nm, HAP/β-TCP
50/50	40/66
60/40	42/64
70/30	37/51
80/20	31/58
90/10	44/71

FTIR

El análisis del espectro del BCP, por FTIR, mostró las señales asociadas a los grupos funcionales presentes en la HAP y el β-TCP, figura 2 (Logesh et al., 2019; Ebrahimi et al., 2017; Tang et al., 2016).

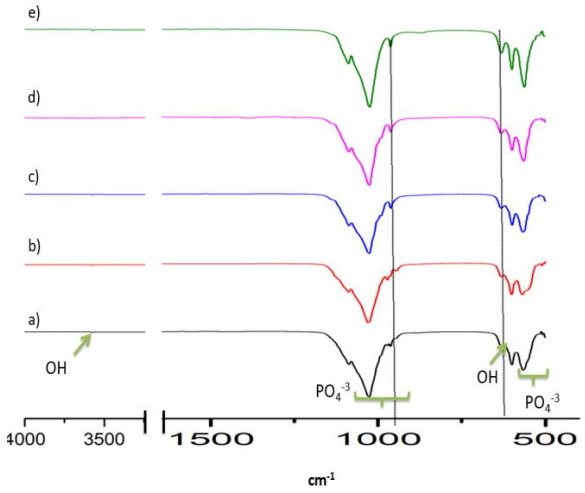


Figura 2. Espectros de FTIR de BCP, con relaciones: HAP/β-TCP a) 50/50, b) 60/40, c) 70/30, d) 80/20 y e) 90/10.

El análisis de FTIR corroboró los datos de DRX, en la obtención de las dos fases del BCP; las señales en 3590 y en 680 cm^{-1} fueron relacionadas al estiramiento del hidroxilo, OH estructural de la HAP; otro trabajo (Montañez et al., 2018), menciona que la banda en 3590 cm^{-1} sólo aparece en el espectro cuando hay cantidades significativas de la hidroxiapatita en la mezcla, la cual se caracteriza por ser pequeña y de intensidad baja. La banda presente en 947 cm^{-1}, al igual que la identificada en 650 cm^{-1}, fueron atribuidas al estiramiento simétrico de los PO_4^{-3}, característicos del β-TCP. La banda en 580 cm^{-1} se relacionó al modo de vibración simétrico del O-P-O; y, las señales de 1000 y 1100 cm^{-1}, se correlacionaron a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace P-O (Ebrahimi et al., 2017; Tang et al., 2016). Las condiciones reproducibles de coprecipitación, en la obtención de la proporción 70/30 de HAP y β-TCP fueron: la temperatura de síntesis de 45 a 55°C, con un tiempo de reacción de 3 h, el pH de 9, el tiempo de añejamiento para la precipitación del sólido fue de 24 h; y la temperatura de cristalización de 750°C, durante 2 h.

La obtención del BCP se realizó de forma quíntuple, garantizando la reproducibilidad del método, con productos de pureza mayor al 95% y tamaño de partícula menor a 60 nanómetros.

En el estudio de las variables de síntesis para obtener el BCP 70/30, de HAP/β-TCP, fueron: el pH de síntesis; la temperatura y tiempo de cristalización, con la variación de estos parámetros, se obtuvieron proporciones representativas, la tabla 3.

Tabla 3. Proporciones obtenidas en la síntesis del BCP.

Proporción HAP/β-TCP	pH	Temperatura de cristalización (°C)	Tiempo de cristalización (h)
50/50	8	800	2
60/40	8	850	1
70/30	9	750	2
80/20	9	800	2
90/10	10	800	4

La caracterización, de HAP y β-TCP de la bifase, por DRX, mostró cambio en la intensidad de las señales principales, relacionadas a la variación del contenido de cada una de las fases, como se observa en la figura 1. En la síntesis del BCP, el pH fue determinante, para la obtención de la proporción 70/30 HAP/β-TCP. Para ver la influencia del pH en la proporción de las fases obtenidas, se realizó un estudio variando el pH desde 8 hasta 10, a 800°C, durante 2 h, figura 3.

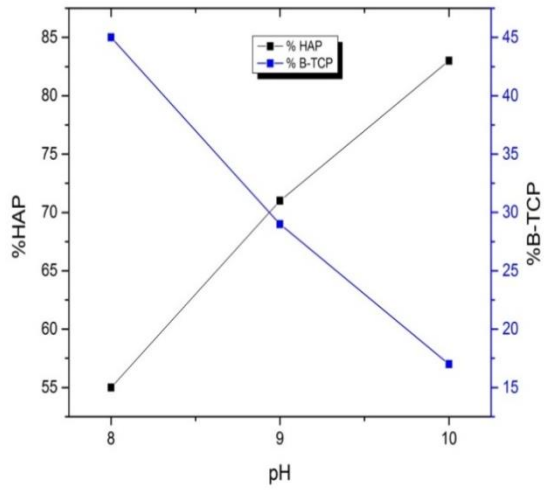


Figura 3. Dependencia de la HAP y del β-TCP respecto al pH de síntesis, a 800°C, 2 h.

En donde, la ordenada muestra la obtención de HAP y β-TCP en función de la variación del pH; en la gráfica se analizó que, conforme aumentó el valor alcalino del pH, se favoreció la formación de HAP, mientras que la fase de β-TCP disminuyó. Esto, corroboró que el pH de síntesis, para la obtención de HAP es mayor a 10 (Luo et al., 2015) y para el β-TCP a un pH menor a 8, debido a la cantidad de iones OH^- presentes en el medio (Silva et al., 2016). El cruce de composición indicó que la síntesis de la BCP, 70/30, de HAP y β-TCP, es a un pH aproximado de 9, adecuado para obtener la proporción deseada.

El comportamiento de las fases del BCP, no sólo, estuvo en función del pH, también lo fue de la temperatura de cristalización. En la figura 4, se muestra en la ordenada el porcentaje de formación de HAP y β-TCP, mientras en la abscisa, la temperatura de cristalización, en un intervalo de 800-900°C; en donde el comportamiento obsevado fue el siguiente: el contenido de β-TCP aumentó con el incremento de la temperatura, en tanto la HAP disminuyó. La temperatura de cristalización de 750°C fue la adecuada para obtener la proporción 70/30 para el BCP.

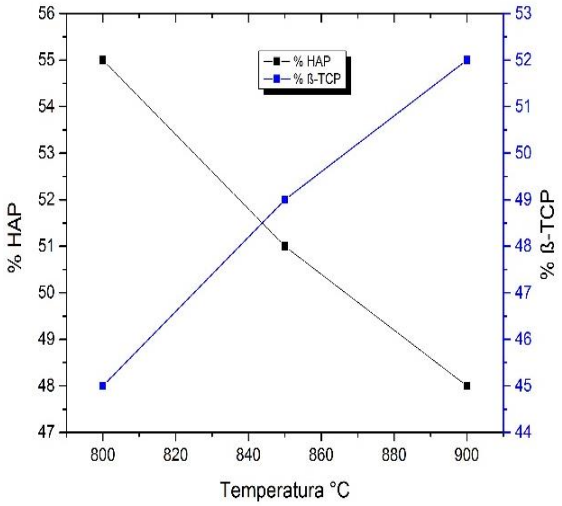


Figura 4. Proporción de la HAP y del β-TCP en función a la temperatura de cristalización.

La influencia del pH, con respecto a la formación de las fases del BCP, tiene un efecto mayor que, la temperatura de cristalización, como se muestra figuras 3 y 4, en las cuales se contempla el aumento o disminución promedio de fases, HAP y β-TCP.

El tiempo de cristalización a diferencia de la temperatura, influyó en el tamaño de partícula del biocerámico. En la figura 5 se observa para, una muestra estudiada a 800°C, la variación del tiempo de cristalización, cada 2 h hasta las 8 h. La tendencia encontrada fue el aumento del tamaño de partícula, de las fases del BCP, en función del incremento del tiempo de cristalización; y, en función de su relación Ca/P, de acuerdo con otro trabajo (Luo et al., 2008). En el caso de este estudio, se partió de la relación 1.61 para, favorecer la proporción 70/30.

El tamaño de partícula mixto para el BCP, 70/30, fue similar al, de la HAP y el β-TCP individuales.

En el caso de la HAP se obtuvo en la síntesis un valor de 37 nm, dentro del intervalo de 15-45 nm; publicada para una HAP sintetizada por el mismo método (Sadat et al., 2013); al igual que, el β-TCP de 51 nm, con magnitud similar a la de otros autores, de 40-70 nm (Massit et al., 2014; Li et al., 2016). Se confirma que, los valores de tamaño de partícula obtenidos en la síntesis son apropiados para la regeneración ósea en biomateriales (Kim et al, 2016).

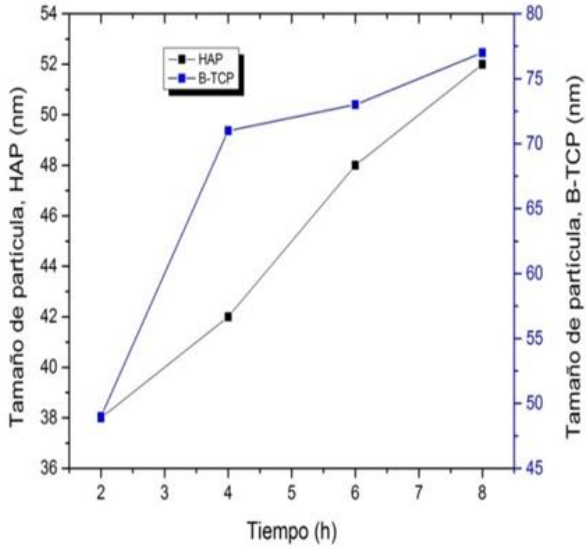


Figura 5. Influencia del tiempo en el tamaño de partícula de HAP y β-TCP en el BCP.

Conclusiones

En este estudio, se obtuvo el cerámico BCP con proporción 70/30 de HAP/β-TCP, por el método de coprecipitación. La metodología fue reproducible, con pH de 7, y temperatura de cristalización de 750°C, durante 2 h. Se obtuvo con las características siguientes: pureza mayor al 99%; tamaño de partícula mixto, para la HAP de 37 nm y la del β-TCP de 51 nm, lo cual es apto para su uso como biomaterial de regeneración ósea.

A partir de la variación de las condiciones experimentales, tanto del pH de la síntesis, como de la temperatura de cristalización, se determinó su influencia en el contenido de la proporción del BCP; desde la 50/50, hasta la 90/10, de HAP/β-TCP. Mientras que, el tiempo de cristalización influyó en el tamaño de partícula. Los resultados se confirmaron con DRX y FTIR.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Proyecto PAPIME (PE207718) de la UNAM.

Al apoyo de la Facultad de Química, UNAM, del Proyecto 5000-9038, PAIP y por la beca otorgada a la alumna A. Belen Reyes S, del Subprograma 127, Formación de Investigadores.

Las autoras agradecen a la M. en C. Cecilia Salcedo y a la Q. Maricela Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Referencias

Ebrahimi 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.

Gong T., Xie J., Liao J., Zhang T., Lin S., Lin Y. (2015). Nanomaterials and bone regeneration. *Bone Research,* 3,1-7.

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, 1-11.

Juárez D., Salas S., Chávez M., García T. (2017). Síntesis de nano-hidroxiapatita por los métodossol-gel y coprecipitación. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química,* 3, 406-412.

Kaavessina M., Chafidz A., Ali I., Al-Zahrani S. (2015). Characterization on poly (lactic acid)/hydroxyapatite prepared by a solvent blending technique: viscoelasticity and in vitro hydrolytic degradation. *Journal of elastomers and plastics,* 47, 753–768.

Kim H., Lee H., Knowles J. (2016), Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapaite/ poly(lacticacid) for bone regeneration. *Journal of Biomaterials,* 79A, 643-649.

Li H., Xue F., Wan X., Liu H., Bai J., Chu C. (2016). Polyethylene glycol-assisted preparation of beta-tricalcium phosphate by direct precipitation method. *Powder Technology*, 301, 255-260.

Liu H., Yazici H., Ergun C., Webster T., Bermek H. (2008). An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration. *Acta Biomaterialia*, 4, 1472-1479.

Logesh M., Marimuthu A., Ballamurugan A. (2019). Fabrication of graphene incorporated biphasic calcium phosphate composite and evaluation of impact of graphene in the in-vitro biomineralization process. *Materials Chemistry and Physics*, 232, 75-81.

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.

Massit A., Yacoubi A., Idrissi C., Yamni K. (2014). Synthesis and characterization of nano-sized β-Tricalcium phosphate: Effects of the aging time. *Journal of Applied Chemistry,* 7, 54-61.

Prezas P., Melo B., Costa L., Valente M., Lança M., Ventura J., Pinto L., Graça M. (2017). TSDC and impedance spectroscopy measurements on hydroxyapatite, β-tricalcium phosphate and hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate biphasic bioceramics. *Applied Surface Science***,** 424, 28-38.

Reyes B., Juárez D., Chávez M. (2018). Estudio de las condiciones para la síntesis de la hidroxiapatita y el β-fosfato tricálcico. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 4, 365-370.

Sadat M., Khorasani M., Dinpanah E., Jamshid A. (2013). Synthesis methods for nano sized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, 9, 7591–7621.

Silva S., Lima S., Guilhen S., Courrol L., Bressiani. (2016). Evaluation of europium-doped HA/β-TCP ratio fluorescence in biphasic calcium phosphate nano composites controlled by the pH value during the synthesis. *Journal of Luminescence*, 180, 177-182.

Shim K., Kim S., Yun Y., Jeon D., Kim H., Park K., Song H. (2017). Surface immobilization of biphasic calcium phosphate nanoparticles on 3D printed poly (caprolactone) scaffolds enhances osteogenesis and bone tissue regeneration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 55, 101–109.

Tang X., Mao L., Liu J., Zhi Y., Zhang W., Shu M., Hu N., Jiang L., Fang B. (2016). Fabrication, characterization and cellular biocompatibility of porous biphasic calcium phosphate bioceramic scaffolds with different pore sizes. *Ceramics International,* 42, 15311-15318.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis de aluminatos de tierras raras tipo perovskita para pigmentos luminiscentes

Barrera González Adail[1*], Chávez García María de Lourdes[1], García Mejía Tania Ariadna[2]
Carreto Cortés José Martín Enrique[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: adailabg2@gmal.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
08/septiembre/2019

Palabras clave:
Perovskita, luminiscente, combustión

Keywords:
Perovskita, luminescent, combustion

RESUMEN

El interés de este trabajo fue el desarrollo de pigmentos luminiscentes de aluminatos de tierras con estructura perovskita, empleando el método de combustión de geles a partir de los óxidos metálicos, ácido nítrico y urea, a la temperatura de reacción de 500°C. La estructura final se obtuvo a 900°C por 24 h, caracterizada por DRX y FTIR. El color visual se demostró por análisis de UV-Vis y colorimetría CIEL*a*b* para: $Eu_{0.93}$ $Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$ y $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, dentro de los tonos blancos; $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$ en los amarillos y $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ en los amarillos-marrón. El color se aplicó en cerámica sin vidriar hasta 1000°C. Espectroscopía de emisión de fluorescencia indicó luminiscencia en los aluminatos de Eu^{3+} con Er^{3+}, Gd^{3+} y Dy^{3+}. La síntesis de perovskitas por el método de combustión de geles es más eficiente energéticamente que el método tradicional de estado sólido, que utiliza temperaturas a partir de 1200°C y desde 48 h.

ABSTRACT

The aim of this work was the development of luminescent pigments of earth rare aluminate of perovskite structure by gel combustion method, from metallic oxides, nitric acid and urea as fuel at a reaction temperature of 500°C. The final structure was obtained at 900°C, for 24 h, characterized by DRX and FTIR. The visual color was demonstrated by UV-Vis analysis and colorimetric CIEL*a*b* to $Eu_{0.93}$ $Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$ y $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, in the white tones; $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$ in the yellow and $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ in the yellow-brown. The color was applied in unglazed ceramic until 1000°C. Fluorescence emission spectroscopy analysis indicated luminescence in the europium aluminates with Er^{3+}, Gd^{3+} and Dy^{3+}. The synthesis of perovskites by the combustion method of gels is more energy efficient than by the traditional solid state method which uses temperatures from 1200°C and from 48 h.

Introducción

Los pigmentos han acompañado la vida del ser humano en el tiempo. La palabra pigmento (latín *pigmentum*) hace referencia al colorante usado en la pintura. Los pigmentos inorgánicos naturales se conocen desde épocas prehistóricas. El ser humano teñía sus cuerpos y en las paredes de las cuevas representaba animales y figuras, escenas de caza y acontecimientos relevantes de su entorno (Sánchez Gómez, 1983). Para lo cual se usaban tonos negros, rojos, amarillos y pardos, obtenidos mediante la pulverización de arcillas rojas y óxidos de hierro naturales; así como, los colores hechos con cal y carbón vegetal, entre otros (Gayo, 2017). El desarrollo en el campo de los pigmentos se inició durante el Renacimiento; posteriormente, a partir del siglo XX, los pigmentos se volvieron sujetos de investigación y, las innovaciones científicas y tecnológicas ayudaron a obtener pigmentos durables, de costo bajo y sin toxicidad, por medio de procesos amigables con el entorno, evitando la contaminación (Zhuravlev et al., 2016).

Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica colorida, que se origina al reaccionar óxidos metálicos, exponiéndola a temperaturas altas. Algunos de los requerimientos para que una sustancia funcione como un pigmento cerámico son los siguientes (Gayo, 2017).

- Estabilidad estructural en función de la temperatura.
- Estabilidad frente al calor, de tal forma que se conserve el color.
- Resistencia a la abrasión, al agrietamiento, a los agentes atmosféricos y, los ambientes ácidos y básicos, entre otros.

Un pigmento cerámico está formado por una red cristalina, en donde se integra el componente colorante o pigmentante, conocido como el cromóforo por lo general un catión de transición.

Algunas clasificaciones consideran a los cromóforos, como sistemas simples o compuestos. Los sistemas simples se refieren a los óxidos de metales de transición que, imparten color al introducirse en un vidrio o un esmalte. Los compuestos son estructuras cristalinas que integran a los cationes cromóforos para obtener una coloración (G. Monros, 2013); dentro de los que se encuentran: la estructura del granate, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, la cual incorpora a los cationes cromóforos del tipo Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}; y= Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, (Galindo et al., 2007); la espinela, $MgAl_2O_4$, al Cr^{3+} (Doynov et al., 2016), y el zircón, $ZrSiO_4$, al Fe^{3+} (Wang et al., 2019) entre otras.

Las condiciones económicas, de las últimas dos décadas, han dictado tres direcciones para la producción de pigmentos, las cuales son: la de economizar la manufactura de los pigmentos; el descubrimiento y desarrollo de pigmentos nuevos con características de rendimiento alto y, las regulaciones ecológicas y toxicológicas, que ayuden a reemplazar pigmentos tóxicos (Monrós et al., 2011; Shirpour et al., 2007). En donde se elimine la adición de metales pesados y se mantenga la misma coloración y propiedades de los pigmentos; lo que se ha ido efectuado con la sustitución apropiada de elementos, principalmente del tipo de los lantánidos. Así, algunos pigmentos con estructura tipo perovskita cubren estos requerimientos.

Los pigmentos de tipo perovskita han llamado la atención, debido a que entran en la clasificación de materiales multifuncionales, término utilizado en los materiales con propiedades múltiples, como son:

Las pigmentantes, (Stobierska et al., 2006; Gargori et al., 2012).

Las catalíticas (Gallego et al., 2010).

Las ópticas (Yamamoto et al., 2002; Yamamoto et al., 2002).

Las anticorrosivas aplicadas en recubrimientos protectores; electrónicas y optoelectrónicas en vitrocerámicas y en celdas solares (Dávila et al., 2011; Jose et al., 2019; Petrović et al., 2015), por mencionar algunas.

La perovskita, con estructura de fórmula $CaTiO_3$, es un mineral que se encuentra en la corteza terrestre, la descubrió el mineralogista Ruso Gustav Rose, en 1839. La denominación se ha extendido no sólo a los minerales, sino a un conjunto de sustancias, que poseen esta estructura, de fórmula general ABX_3; en donde, A=Ca^{2+}, B=Ti^{4+} y X=O^{2-}, la cual se describe como una celda cubica, con tres elementos químicos diferentes en una proporción 1:1:3; para la cual B es un catión metálico pequeño, dentro de los sitios octaédricos, con carga: 1+, 2+, 3+, 4+, 5+, (Moure & Peña, 2015b); los sitios catiónicos A mono, di o trivalentes son de tamaño mayor, presentan coordinación doce y, en tanto X es un anión, por lo general oxígeno, figura 1.

Las perovskitas tendrán colores y propiedades diferentes, en función de la variación en la composición para las posiciones de A y B. Algunas perovskitas que, en su estructura poseen cationes metálicos de tierras raras, muestran propiedades de luminiscencia, efecto de su capa electrónica f parcialmente llena, así como, de la trasferencia de carga oxígeno-metal y metal-metal.

Los estudios de las perovskitas que contienen Eu^{3+} han aumentado de forma considerable, debido a la emisión de luz roja característica de los aditivos luminiscentes, en la producción de lámparas de vapor de mercurio y diodos de emisión de luz (LED); lo que ha confirmado a las tierras raras como candidatos para obtener materiales fotoluminiscentes (Aubouy & Paz, 2006).

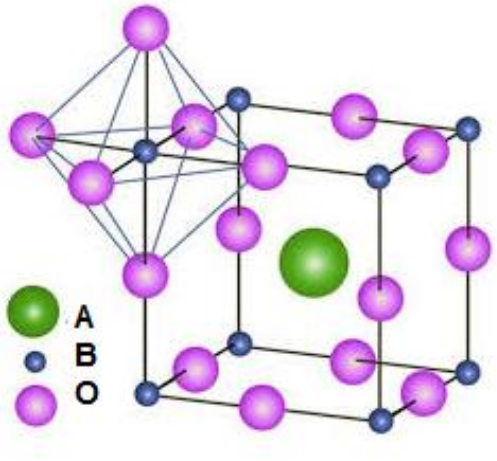


Figura1. Estructura perovskita ABO_3 (Sánchez, 2017).

La síntesis de pigmentos, con estructura de perovskita, se ha realizado por reacciones en estado sólido a partir de composiciones estequiométricas de óxidos metálicos, expuestos a temperaturas superiores a 1000°C, con calentamientos y moliendas múltiples, necesarias para superar la barrera de difusión de los sólidos, durante varios días (Lee, 2012). Otros métodos de síntesis han sido, a través de precursores por precipitación, la ruta de citratos por sol-gel, el de hidracina, la pirolisis y la combustión, entre otras. El de combustión de geles se ha considerado accesible, rápido y económico (Patil et al., 2002; Moure & Peña, 2015ª).

En el desarrollo del método de combustión, la reacción se induce entre un oxidante y un combustible orgánico, la cual se lleva a cabo a la temperatura de descomposición del combustible, en cuestión de minutos; lo que se traduce, en un ahorro de tiempo y energía considerable (Patil et al., 2002). Dentro de los oxidantes, se encuentran los nitratos metálicos o los óxidos metálicos previamente reaccionados o in situ con HNO_3 y entre los combustibles orgánicos están: la urea, la carbohidrazida, oxalil dihidrazida, el TFTA (tetraformato de triazina) y la glicina, utilizados por su exotermicidad alta (Patil et al., 2002).

La percepción del color al ojo humano es subjetiva; la cuantificación de las tonalidades se realiza por colorimetría, a través del sistema CIE (Commission Internationale L'Eclairage, por sus siglas en francés; http://www.cie.co.at/), el cual define los patrones para la especificación numérica del color. En el caso de los pigmentos, su característica es la habilidad para absorber la luz visible selectivamente, en la región de 380 a 780 nm; ya que uno de los problemas en la tecnología del color era la obtención de un color específico. Por medio de la aplicación de las coordenadas cromáticas se ha posibilitado su estudio, a través de los sistemas de medición del color por técnicas espectroscópicas (Vicente, 2016).

La medición de los parámetros se determina con la curva de reflectancia, respecto a una superficie ideal blanca. El sistema unificado de evaluación de color se conoce con el nombre de sistema CIEL*a*b*; estos parámetros colorimétricos: L* indica la claridad, con mayor o menor brillo, oscila de L*=0 (negro) a L*=100 (blanco); a* y b* indican la tonalidad: a*<0 verde, a*>0 rojo; b*>0 amarillo, b*<0 azul. El conjunto (a*, b*) recibe el nombre de *Cromaticidad* y junto con la *Claridad* definen el color de un estímulo (Vicente, 2016)

El interés de este trabajo fue desarrollar pigmentos de tipo perovskita con propiedades luminiscentes, de aluminatos de tierras raras del tipo: $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, por medio del método de combustión de geles, a través de la reacción directa de los óxidos metálicos, junto con el ácido nítrico y la urea como combustible. La caracterización de las fases y los modos de vibración estructural se realizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de absorción infrarroja por transformada de Furier (FTIR); las propiedades de luminiscencia y el color se analizaron, por espectroscopía de emisión de fluorescencia UV y análisis de espectroscopía de luz UV-vis, junto con el cálculo de las coordenadas cromáticas CIE, respectivamente. La fuerza del color de los pigmentos se observó por su aplicación sobre una superficie cerámica sin vidriar.

Metodología

Material

Los reactivos utilizados fueron grado analítico: óxido de gadolinio, Gd_2O_3; óxido de europio, Eu_2O_3; óxido de disprosio, Dy_2O_3; óxido de erbio Er_2O_3; nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$. Agua desionizada, H_2O; ácido nítrico, HNO_3; y, urea CH_4NO_2, como combustible.

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 s, una constante de paso angular de 0.02 a 30 Kv y 25 mA, de 10° a 70° de 2Θ.

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)}

La identificación de los modos de vibración estructural se efectuó en un equipo Fourier, Bruker Vector 22 FTIR, en el infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1}.

Espectroscopía de UV-vis (UV-vis)

La identificación de color por el espectro de reflectancia difusa y las coordenadas cromáticas CIEL*a*b*, en un equipo Cary 5000, sobre iluminación de D_{65} y un ángulo de observación estándar de 10°.

Espectroscopía de emisión de fluorescencia UV

El análisis de emisión de fluorescencia se realizó con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000, con excitación a 260 nm.

La síntesis de la perovskita de $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ se realizó, por medio de la reacción de los óxidos, Eu_2O_3, Gd_2O_3, con ácido nítrico hasta su disolución, con adición posterior de la urea y agua desionizada, a una temperatura no mayor a 70°C, por 10-15 min. La reacción continuó al someterla a 500°C, la diferencia de temperatura generó un choque térmico, con la expulsión de los gases nitrosos que promovieron la formación de una espuma y la expansión de la muestra. Y finalmente, la ignición por medio de una flama rápida y brillante resultado de la reacción exotérmica inmediata, de 5 a 10 seg aproximadamente. La espuma seca se molturó para su caracterización por DRX, FTIR, espectroscopía de emisión de fluorescencia y observación con la lámpara de UV-vis de 254 nm y 365 nm. El mismo procedimiento se llevó a cabo para las perovskitas de: $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$.

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de rayos X, DRX

$Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$

El análisis por difracción de rayos X (DRX) para el compuesto $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, a 500°C, figura 2, mostró señales correspondientes a una fase de tipo perovskita ortorrómbica de composición $Eu_{0.5}Dy_{0.5}AlO_3$ (d_{hkl}(Å): 2.631_x, 3.727_5,1.514_4, JCPDS 00-064-0249); con señales adicionales de intensidad menor, de los óxidos de europio y disprosio Eu_2O_3 (d_{hkl}(Å): 3.084_x, 2.948_9, 2.764_7; JCPDS 00-034-0072), Dy_2O_3 (d_{hkl}(Å): 2.721_x, 2.939_9, 3002_9; JCPDS 04-001-8731), respectivamente; debido a la mezcla de fases, la reacción se completó, con un tratamiento térmico, desde 600°C a 1060°C; con el seguimiento, de la reacción por DRX. Este estudio mostró que, con el aumento de temperatura, se perfiló una fase a partir de los 900°C, lo que sugirió la obtención de la perovskita $Eu_{0.5}Dy_{0.5}AlO_3$, figura 4.

$Eu_{0.95}Gd_{0.07}AlO_3$

Para la perovskita $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ el difractograma mostró una fase, con señales intensas y definidas, figura 2, de una perovskita ortorrómbica de $Eu_{0.5}Gd_{0.5}AlO_3$, (d_{hkl}(Å): 3.724_8, 2.635_x, 1.5223; JCPDS 00-064-0716). Con señales en proporción menor, de los óxidos de europio y gadolinio: Eu_2O_3 (d_{hkl}(Å): 3.084_x, 2.948_9, 2.764_7; JCPDS 00-034-0072); Gd_2O_3 (d_{hkl}(Å): 2.949x, 3.333_4, y 3.844_2; JCPDS 00-024-0430), respectivamente; lo que sugirió una reacción parcial. La cual, se completó, con un tratamiento térmico, desde 600°C a 1060°C hasta la formación de una fase a partir de los 900°C, relacionada a la perovskita, $Eu_{0.95}Gd_{0.07}AlO_3$, figura 4.

$Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$

La composición $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, a 500°C, por DRX, figura 2, mostró señales intensas y definidas de una fase de tipo perovskita ortorrómbica, $Eu_{0.5}Er_{0.5}AlO_3$ (d_{hkl}(Å): 2.627_x, 3.722_5, 1.861_3, JCPDS 00-065-0482); y otras, de intensidad menor, pertenecientes a los precursores de, Eu_2O_3 (d_{hkl} (Å): 3.084_x, 2.948_9, 2.764_7; JCPDS 00-034-0072) y Er_2O_3 (d_{hkl}(Å): 2.875_x, 3.020_3,1.513_1 JCPDS 00-019-0452), respectivamente. La reacción se sometió, desde 600°C a 1060°C; hasta la formación de la fase de perovskita, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, a 900°C, figura 4.

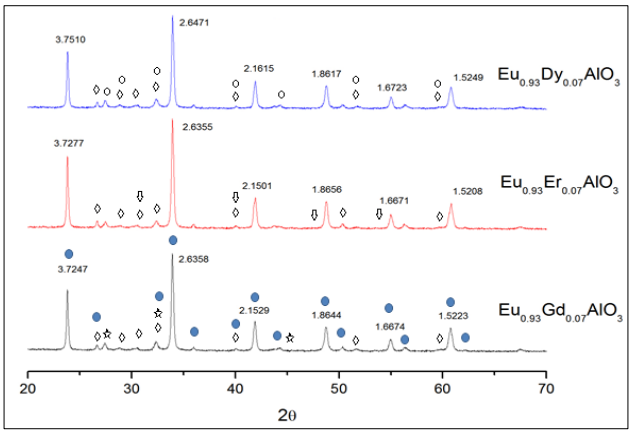
$Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$

El difractograma para la muestra $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, a 500°C, figura 3, presentó señales equiparables, con la de la fase de tipo perovskita ortorrómbica de $Pr_{0.8}Eu_{0.2}AlO_3$ (d_{hkl}(Å):2.652x, 1.880_3, 3.760_3 JCPDS 00-061-0266); junto con otras, pertenecientes a Eu_2O_3 (d_{hkl}(Å):3.137x, 2.718_3, 1.921_4 JCPDS 00-034-0392).

Se realizó un barrido de temperatura desde 600°C hasta 1060°C para completar la reacción, lo que se obtuvo a 900°C, con la fase de $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, figura 4.

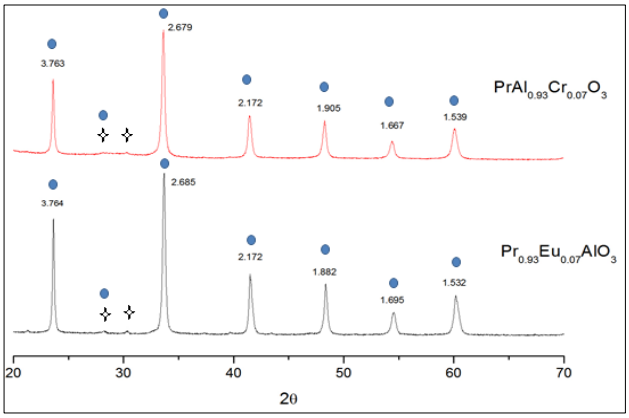
$PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$

En la muestra $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ obtenida a 500°C, por DRX, se identificaron señales intensas y definidas de una fase de tipo perovskita ortorrómbica comparables a $PrAl_{0.94}Cr_{0.06}O_3$ (d_{hkl} (Å): 2.655_x, 2.667_9, 3.764_8, JCPDS 01-074-9792); con algunas, del Pr_2O_3 (d_{hkl} (Å):2.920_x, 3.010_4, 1.929_4 JCPDS 00-006-0410), figura 3, por lo que se sometió a temperaturas, desde 600°C hasta 1060°C, la reacción se completó a 900°C mostrando la fase perteneciente al $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, figura 4.



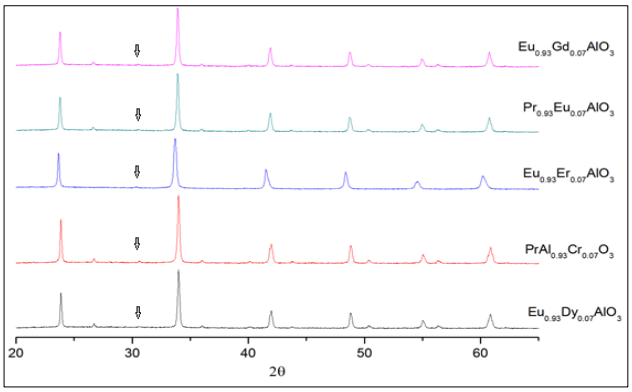
◊ Eu_2O_3, ☆ Gd_2O_3, ⇩ Er_2O_3, ○ Dy_2O_3, ● Perovskita de interés.

Figura 2. Difractogramas de rayos X de las perovskitas de $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, a 500°C.



✧ Pr_2O_3, ● Perovskita de interés.

Figura 3. Difractogramas de rayos X de las perovskitas *$Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$* y $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, a 500°C.



⇩ señal K_β

Figura 4. Difractograma de las perovskitas $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, a 900°C.

Espectroscopía de absorción infrarroja, FTIR

El análisis por FTIR, para $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, mostrado en la figura 5, presentó señales de vibración de estiramiento en 486 cm^{-1} y 551 cm^{-1}, debidas al enlace Al-O; además de la señal en 548 cm^{-1} debida Eu-O y Dy-O, (Saji et al., 2016).

Para $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, se observaron las señales de vibración de estiramiento características, de los enlaces del ion metálico y el oxígeno: en 653 cm^{-1} y 486 cm^{-1} para el O-Al y en 548 cm^{-1} al Eu-O y Er-O, figura 3.

La muestra $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$ a 1060°C mostró las señales de vibraciones de estiramiento tanto en 651cm^{-1} y en 489 cm^{-1}, pertenecientes al enlace Al-O; como en 549 cm^{-1} relacionado a la unión Gd-O (Matos et al., 2011), figura 5.

En el análisis del $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, por FTIR, figura 5, se identificaron las señales de estiramiento de las interacciones relacionados a los enlaces en 651 cm^{-1} y 28 cm^{-1} para el Al-O y para $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$; junto con las señales de estiramiento en 672 cm^{-1}, de los enlaces Al-O, Cr-O y en 470 cm^{-1} las, del Pr-O, figura 5.

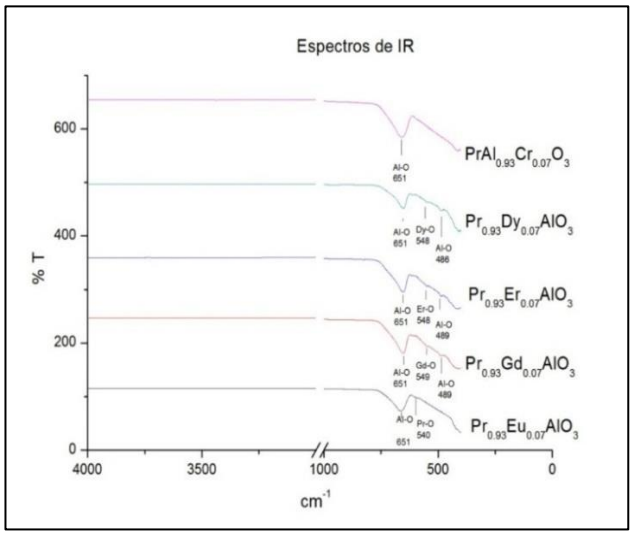


Figura 5. Espectro de absorción de FTIR de las perovskitas $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$.

Caracterización colorimétrica y propiedades pigmentantes

Los pigmentos después de su molturación, por inspección visual, distinguieron sus tonalidades siguientes: 1) $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, blanca; 2) $Eu_{0.93}$ $Dy_{0.07}AlO_3$, beige; 3) $Eu_{0.93}$ $Er_{0.07}$ AlO_3, rosa; 4) $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, amarillo y, 5) $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, marrón, imagen 1.

Imagen 1. Color desarrollado por los pigmentos: 1) $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, 2) $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, 3) $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, 4) $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, 5) $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$.

El color se asignó a las perovskitas con el programa *ColorCalculator 7.59*, de acuerdo a la longitud de onda de absorción de luz UV-vis, obteniendo los diagramas de color CIE. El espacio de color se observó en los mapas cromáticos x, y, figura 6 a 8, con su código CIEL*a*b en la tabla 1. En los mapas cromáticos, el punto señala el espacio de color para cada sistema, para $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$ y $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$, se ubicó dentro de los tonos blancos, figura 6 y 7; para $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$ en los tonos amarillos, figura 6 y para $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ en los, amarillo-marrón, figura 8; confirmando así las observaciones visuales, imagen 1.

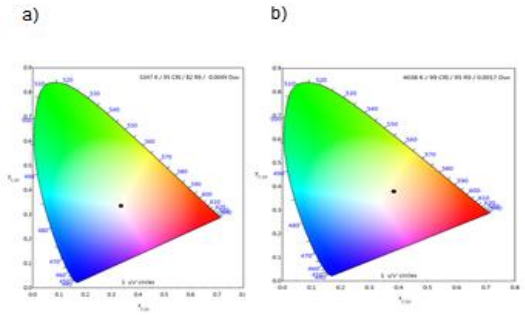


Figura 6. Diagrama CIE para, a) $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, b) $Pr_{0.97}Eu_{0.03}AlO_3$.

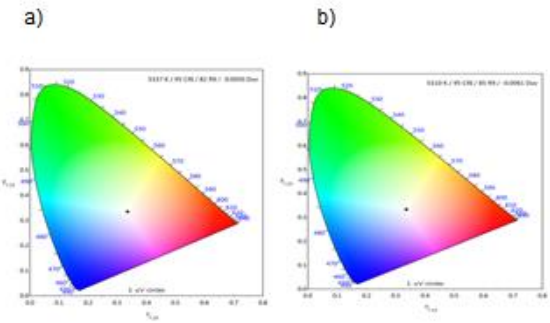


Figura 7. Diagrama CIE, a) $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, b) $Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$.

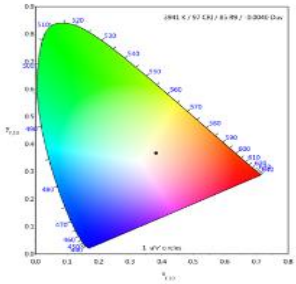


Figura 8. Diagrama CIE para $PrA_{0.93}Cr_{0.07}O_3$.

Tabla 1. Coordenadas de color CIEL*a*b* de los pigmentos con estructura perovskita.

Muestra	L*	a*	b*
$Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$	100	9.1444	6.4839
$Eu_{0.93}Dy_{0.07}AlO_3$	100	9.2963	6.4842
$Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$	100	10.4147	5.9788
$PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$	100	14.0492	28.7076
$Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$	100	8.4924	33.1594

La aplicación de los pigmentos en superficies cerámicas sin vidriar a 1000°C, durante 24 h, fue exitosa desarrollando tonalidades estables, sin alteración en el color, con el aumento en su intensidad, por lo que se considera que los pigmentos con estructura perovskita son adecuados para desarrollar color en cerámica sin vidriar, figura 9.

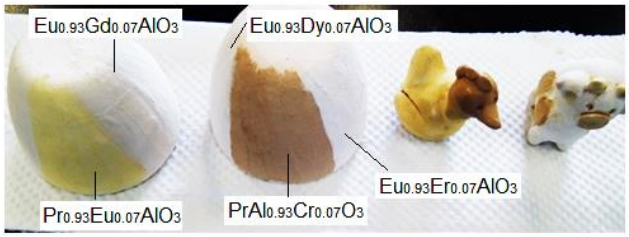


Figura 9. Piezas de cerámica con aplicación de pigmentos tipo perovskita en su superficie.

Luminiscencia

El análisis de emisión de fluorescencia UV para las perovskitas $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, figura 10, mostró señales múltiples, a partir de los 580 nm, relacionadas a las transiciones, pertenecientes a los iones de Eu^{3+}, como se describe a continuación: la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ a 591 nm se atribuyó al dipolo magnético permitido, sin restricción por simetría (Matos et al., 2011; Lojpur et al., 2016); las señales, alrededor de 600 a 610 nm, a las transformaciones energéticas del Eu^{3+} hacia la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, por el dipolo eléctrico; en 660 nm aproximadamente, a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$; y, alrededor de 690 nm, a las $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, (Sandeep et al., 2015; Oliveira

et al., 2009). Estas transiciones electrónicas se atribuyeron al Eu^{3+}, que van, desde $^5D_0$ a ^7F_J con J=0-4; dado que las contribuciones de: Gd^{3+}, Dy^{3+} y Er^{3+}, no se percibieron, debido a que su proporción fue menor, por lo que su señal se encontró enmascarada, por su ubicación en el mismo intervalo de longitud de onda, con respecto al Eu^{3+}, (Huang et al., 2014); Sajwan et al., 2017; Remya et al., 2014). En el caso de los aluminatos con Pr^{3+}, su espectro de emisión no mostró señales, figura 10. Una explicación a ésto se muestra en una publicación en donde se obtuvo una respuesta de emisión entre 530 a 728, con una energía de excitación de 438 nm; mientras que en el trabajo presente se excitó a 260 nm, sin observar emisión (Feng, Feng, & Wang, 2015); lo que se comprobó, por medio de la observación visual con la lámpara de UV-vis, para las longitudes de onda tanto para 254 nm, como para 365 nm, en donde no hubo luminiscencia. En el caso del $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, a pesar de contener Eu^{3+} hubo ausencia de emisión, debido a que la proporción del mismo fue pequeña.

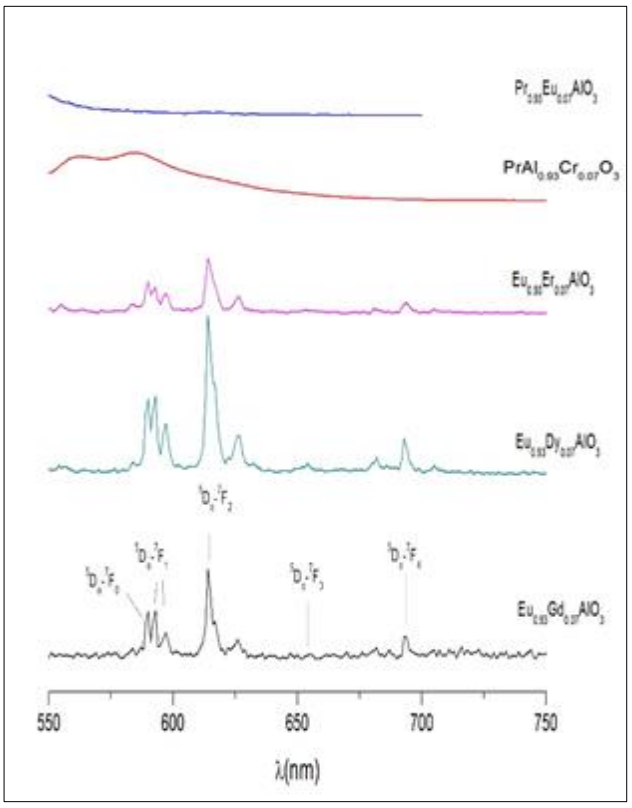


Figura 10. Espectros de emisión de fluorescencia pertenecientes a los aluminatos sintetizados.

Conclusiones

Nuevos pigmentos cerámicos con estructura de perovskita se sintetizaron, con composición $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$, $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$, por el método de combustión de geles, a una temperatura de reacción de 500°C, temperatura de ignición de la urea; obteniendo cristalización a 900°C, por 24 h. Las fases fueron confirmadas por su análisis de DRX y FTIR. Las perovskitas multifuncionales sintetizadas presentaron color y luminiscencia.

El color se analizó por espectroscopía de UV-Vis y pruebas de colorimetría CIEL*a*b* en donde los tonos blancos se observaron para las perovskitas de $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$; los tonos amarillos para $PrAl_{0.93}Cr_{0.07}O_3$ y los amarillos-marrón para $Pr_{0.93}Eu_{0.07}AlO_3$. Los pigmentos se aplicaron en cerámica sin vidriar, las pruebas de estabilidad de los colores fueron a 1000°C, temperatura máxima de prueba de los experimentos.

El análisis por espectroscopía de emisión de fluorescencia para, los aluminatos con europio, presente en las muestras: $Eu_{0.93}Pr_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Gd_{0.07}AlO_3$, $Eu_{0.93}Er_{0.07}AlO_3$, en una proporción de 93% m/m, indicó luminiscencia.

El método de síntesis de combustión de geles, con respecto al tradicional de estado sólido es una alternativa en la preparación de los pigmentos cerámicos, con controles estrictos y reproducibles de sus propiedades funcionalizados con rendimientos superficiales y energéticos mejorados.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Proyecto PAPIME (PE207718) de la UNAM y el apoyo del PAIP 5000-9038 de la Facultad de Química, UNAM. Los autores agradecen a la M. en C. Salcedo y a la Q. Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM. Al Dr. Flores y a la Dra. Islas del LUCE, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, UNAM.

Referencias

Aubouy L., Paz A. (2006). Investigación Química Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones. *Investigación Quimica, 102*(iii), 40–45.

Dávila J., Galeas S., Guerrero V., Pontón P., Rosas N., Sotomayor V., Valdivieso C. (2011). Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales E Industriales.

Doynov M., Dimitrov, T., Kozhukharov, S. (2016). Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling. *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica Y Vidrio, 55*(2), 63–70.

Feng X., Feng W., Wang K. (2015). Experimental and theoretical spectroscopic study of praseodymium(III) doped strontium aluminate phosphors. *Journal of Alloys and Compounds, 628*, 343–346.

Galindo R., Llusar M., Tena M. A., Monrós G., Badenes J. A. (2007). New pink ceramic pigment based on chromium (IV)-doped lutetium gallium garnet. *Journal of the European Ceramic Society, 27*(1), 199–205.

Gallego J., Daza C., Molina R., Batiot-dupeyrat C., Mondragon F. (2010). Reformado de metano en seco utilizando Ce ó Pr y B: Co ó Mg) como precursores del catalizador Dry reforming of methane with La 1-X A X NiO_3 and LaNi 1-X B X O_3 (A : Ce or Pr and B : Co or Mg) perovskites as catalysts precursors. *Revista Facultad de Ingenieria Universidad de Antioquia, 3*, 9–18.

Gargori C., Galindo R., Cerro S., Llusar M., García A., Badenes J., Monrós G. (2012). Obtención de pigmentos cerámicos de perovskita $CaTiO_3$ dopada con cromo y vanadio por descomposición metal-orgánica (MOD). *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica Y Vidrio, 51*(6), 343–352.

Gayo G. X. (2017). Fabricación de pigmentos ceramicos con criterios sustentables, 207.

Huang Y., Tao Y., Wang X.-L., Tang P., Yan, Z., Gao Z.-H.,Fu W.-F. (2014). Hydrothermal synthesis, morphology and luminescent properties of $GdAlO_3:Eu^{3+}$ microcrystals. *Journal of Alloys and Compounds, 614*, 40–43.

Jose S., Joshy D., Narendranath S. B., Periyat P. (2019). Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 194*(September 2018), 7–27.

Lee J. S. (2012). Molten salt synthesis of gadolinium aluminate powders. *J of Cer Proc Res, 13*(5), 627–630.

Lojpur V., Ćulubrk S., Medić M., Dramicanin M. (2016). Luminescence thermometry with Eu^{3+} doped $GdAlO_3$. *Journal of Luminescence, 170*, 467–471.

Matos M.G., Calefi P.S., Ciuffi K. J., Nassar E.J. (2011). Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorg. Chimica A, 375*(1), 63–69.

Monrós G., Calbo J., Tena M. A., Llusar M., Vicente M. (2011). Caracterización medioambiental de residuos de pigmentos cerámicos. B*oletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio, 4*1(3), 311–317.

Moure C., Peña O. (2015a). Progress in Solid State Chemistry Recent advances in perovskites: *Processing and properties. Prog. in Solid State Chemistry, 43*(4), 123–148.

Moure C., Peña O. (2015b). Recent advances in perovskites: Processing and properties. P*rogress in Solid State Chemistry, 43*(4), 123–148.

Oliveira H.H.S., Cebim M A., Da Silva A A., Davolos M.R. (2009). Structural and optical properties of $GdAlO_3:RE^{3+}$ (RE=Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. *Journal of Alloys and Compounds, 488*(2), 619–623.

Patil K. C., Aruna S. T., Mimani T. (2002). Combustion synthesis: An update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6*(6), 507–512.

Petrović M., Chellappan V., Ramakrishna S. (2015). Perovskites: Solar cells & engineering applications-materials and device developments. *S Energy, 122,* 678–699.

Remya G. R., Solomon S., Thomas J. K., John A. (2014). Optical properties of $PrAlO_3$ nano *ceramic, 102*, 102–105.

Saji S.K., Raju K., Wariar P.R.S. (2016). Structural and optical characterization of DyAlO3perovskite powders obtained by combustion synthesis. *AIP Conference Proceedings, 1728*,4-8

Sajwan R.K., Tiwari S., Harshit T., Singh A. K. (2017). Recent progress in multicolor tuning of rare earth-doped gadolinium aluminate phosphors $GdAlO_3$. *Optical and Quantum Electronics, 49.* Springer US.

Sánchez E. (2017). Perovskita : historia y fundamentos . Espectro de radiación solar.

Sánchez Gómez J. L. (1983). Acerca de la coloración en las pinturas rupestres prehistóricas. Zephyrus, XXXVI(1933), 245–253.

Sandeep Rai D. P., Shankar A., Ghimire M. P., Khenata R., Thapa R.K. (2015). Study of electronic and magnetic properties in 4f electron based cubic EuAlO3: A first-principles calculation. *Physica Scripta, 90*(6).

Shirpour, M., Sani, M. A. F., & Mirhabibi, A. (2007). Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure. *Ceramics International, 33*(8), 1427–1433.

Stobierska E., Lis J., Bućko M. M., Gubernat A. (2006). Ceramic Pigments with Perovskite Structure. *Advances in Science and Technology, 45*, 276–280.

Vicente J. (2016). TALLER sobre EL COLOR y su MEDICIÓN, 13–27. Retrieved from

Wang Y., Wang Q., Chang Q., Wang Y., Zhao Y., Wang X., Wang Y. (2019). Chromatic study on the coloration mechanism of iron zircon pigment. *Materials Chemistry and Physics, 235(March),* 121740.

Yamamoto H., Okamoto S., Kobayashi H. (2002). Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: From basic research to applications. *Journal of Luminescence, 100*(1–4), 325–332.

Zhuravlev V.D., Bamburov, V.G., Ermakova L.V., Lobachevskaya N.I. (2016). Synthesis of functional materials in combustion reactions. Physics of Atomic Nuclei, 78(12), 1389–1405.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Synthesis and refinement of the crystal structure of the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ complex oxide

Chávez Martínez Margarita[1], Salcedo Luna María Cecilia[2], Hernández Martínez Leonardo[1]
Soto Téllez María de la Luz[1], Ávila Jiménez Miguel[1], Cruz Colín María del Rocío[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C. P. 02200, México.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAII, Lab. Rayos-X de Polvos, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C. P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx

Recibido:
19/mayo/2019

Aceptado:
04/julio/2019

Palabras clave:
$Li_6MgZr_3O_{10}$,
Li_2ZrO_3,
Rietveld

Keywords:
$Li_6MgZr_3O_{10}$,
Li_2ZrO_3,
Rietveld

RESUMEN

En los óxidos cerámicos complejos es imprescindible determinar la estructura cristalina para conocer el ordenamiento atómico y predecir propiedades, principalmente por la conducción del ión litio en la red cristalina. Se sintetizó una nueva fase $Li_6ZnZr_3O_{10}$, por reacciones químicas en estado sólido, obtenida a 1250°C/45 min. La cinética de la reacción fue seguida por difracción de rayos –X de polvos. Los datos obtenidos por refinamiento Rietveld para esta celda monoclínica resultaron: a = 8.1944, b = 5.9778, c = 5.0360; $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 96.587°$; Vol. = 246.7 cm^3, M = 540.7 g/mol, Dx = 4.2 g/cm^3, grupo espacial C2/c (No. 15), R = 0.033 para 32 reflexiones. Las longitudes de enlace Li-O son de 2.10(1) Å, 2.44(15) Å; y Zn, Zr-O de 2.11(1) Å y 2.13(15) Å. Rp = 3.84%, Rwp = 4.56%, Ri = 13.45%, Rexp = 1.72%. La estructura es derivada de la sal de roca parcialmente ordenada, relacionada con la estructura ordenada Li_2ZrO_3.

ABSTRACT

In complex ceramic oxides, it is essential to determine the crystalline structure to know the atomic order and predict properties, mainly by conducting the lithium ion in the crystalline network. A new phase $Li_6ZnZr_3O_{10}$ was synthesized by chemical reactions in solid state, obtained at 1250°C/45 min. The reaction kinetics was followed by X-ray powder diffraction. The data obtained by Rietveld refinement for this monoclinic cell were: a = 8.1944, b = 5.9778, c = 5.0360; $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 96.587°$; Vol. = 246.7 cm^3, M = 540.7 g/mol, Dx = 2.2 g/cm^3, space group C2/c (No. 15), R = 0.033 for 32 reflections, Li-O bond lengths are 2.10(1) Å and 2.44 (15) Å, and Zn, Zr-O are 2.11 (1) Å and 2.13(15) Å. Rp = 3.84%, Rwp = 4.56%, Ri = 13.45%, Rexp = 1.72%. Structure has a partially ordered rock salt structure related to the ordered structure of Li_2ZrO_3.

Introduction

Hugo Rietveld was born in Holland in 1932. He invented this method in the second half of the 60's. At that time, polycrystalline X-ray diffraction and neutron techniques were considered inferior to single-crystal techniques, especially if the problem to solve was the determination of a crystalline structure up to the level of finding the atomic positions in the unit cell (Rietveld, RCN 104, 1969). Currently, monocrystalline methods are still the main tool for cristallographic structural analysis, particularly in the investigation of structures with low symmetry and high complexity. But the Rietveld method has given the polycrystalline alternative new and important possibilities, which are producing an unquestionable flowering of polycrystalline diffraction (Rietveld, 1967).

The diffraction of polycrystals with the Rietveld method, leads nowadays to a very high level of detail in the quantitative interpretation of the diffraction patterns obtained in powder X-ray diffraction equipment. The interpretation of the method includes the qualitative identification and the quantitative analysis of the phases, the precise measurement of reticular parameters, the evaluation of the texture, the characterization of imperfections such as microdeformations and small size of crystallite and the refinement of the positions and occupations of the places associated with the atoms of the crystalline structures investigated. In the case neutron diffraction, the study of magnetic order phenomena in polycrystals is possible (Rietveld, J. Appl. Crystallog, 1969, Thomson et al., 1996). The great disadvantage of polycrystalline methods is that the diffraction signals that correspond to different families of planes whose interplanar distances are equal or approximately equal overlap. In the single crystal diffractometer these reflections are measured individually and this allows the evaluation of the structure factor module of each reflection separately (Rietveld, RCN, 104, 1969).

The Rietveld method is a refinement technique, that is, an initial model is needed to start the work. The model structure is generally obtained from monocrystalline methods. Rietvel's polycrystalline method does not supplant monocrystals, it complements it. In the monocrystal diffractometer the structure of a practically ideal crystal of a given phase is determined and with the polycrystalline technique specific characteristics of real samples that depart to a certain extent from the model structure are investigated. There are several cases solved by Rietveld, from the sample almost equal to the ideal crystal to complicated structures that only have a basic skeleton common with the model.

One of the most important cases obtained by this technique is the determination of the crystallographic structure of high temperature superconductors. In 1987, when the high-temperature superconducting ceramics $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ were discovered, a number of crystallographers in various laboratories immediately investigated the structure of the monocrystals they could obtain from this novel phase. In parallel, researchers in several polycrystalline neutron diffraction laboratories also tried to decipher the structure of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ through Rietveld's refinement (Salinas et al, 1992). The structures determined from polycrystals were more repeatable than those from monocrystals.

Rietveld's method was powerful, fast and stable. Today there are many problems of diffractometric analysis that are solved with the Rietveld method throughout the world. It is used in both X-ray and neutron diffraction, it is considered an extremely powerful technique for the quantitative analysis of phases, it is used to refine reticular parameters, it is used in the evaluation of crystalline perfection and texture. It is an important tool in the determination of atomic positions in relatively complex structures (Pannetier, 1990).

In this work, the Rietveld method is applied for the refinement of the crystal structure of the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ complex oxide. The Rietveld method consists in a theoretical adjustment of the diffraction pattern applying a model that includes structural and experimental factors (Fuentes, 2004).

The reference parameters given at the beginning of the process are modified by adjusting the complete profile of the diffraction pattern of the powder sample.

The concentration of Lithium in this compound $Li_6ZnZr_3O_{10}$ (LZZO) was possible to determine the exact amount of lithium as well as the other atoms of the ceramic phase. This formulation differs with the values of the number of atoms in the nominal formula or of subscripts with integers. Obtaining these values will greatly help in the study of the determination of the crystalline structure. In general to greater certainty of the quantity of atoms, greater reliability in the determination of the crystalline structure.

In this paper we use X-ray powder diffraction signals and line profiles of neutron powder-diffraction signals for LLZO structure refinement. We used some refinement methods for crystalline structures which are described below. It is worth mentioning that the refinement program that provided the most correct results was that of Rietveld and Fullprof.

Methodology

Synthesis

A new complex oxide of the formula $Li_6ZnZr_3O_{10}$ (LZZO) was synthesized. Three reagents of 99.999% purity Aldrich brand were used: Li_2CO_3, ZrO_2 and ZnO. The calculations were made to obtain 20 grams of product with the stoichiometry of the respective compositions. Once these quantities were determined, they were weighed on an Oertling analytical balance model NA 114 with precision of 0.0001 grams. Subsequently, the mixture of reagents was ground in agate mortar, using high purity Baker acetone as a vehicle for the homogenization of the powders. The milling was suspended until the acetone evaporated completely.

The powder mix was placed in a gold vessel recipient and then it was taken inside a Thermolyne muffle at 650°C for one night to eliminate CO_2. The sample was allowed to cool, ground in an agate mortar. After a tablet was made with the powder of LZZO which was placed in a platinum crucible which contained powder of the same sample. The pill was covered with the same powder. The crucible was covered with a sheet of platinum. All this was done to avoid lithium volatilization with thermal treatments (Díaz and Roca, 1984). The thermal treatments were from 700 °C; after 900°C, every 50°C/3 hours, the progress of the reaction was observed by X-ray diffraction until reaching the temperature of obtaining LZZO that occurred at 1250°C. The obtaining reactions are:

$$3Li_2CO_3 + ZnO + 3ZrO_2 \xrightarrow[650\ ^\circ C]{12\ H} 3Li_2O + ZnO + 3ZrO_2 + CO_{2(g)}\uparrow$$

$$3Li_2O + ZnO + 3ZrO_2 \xrightarrow[45\ min]{1250\ ^\circ C} Li_6ZnZr_3O_{10} \quad (LZZO)$$

A BRUKER brand diffractometer was used, model D8 Advance with DaVinci design, with copper tube configured for powders, with high speed Lynx eye detector, overcomes intensity losses and absorption edges associated with secondary monochromators and metal filters; twin-twin secondary optics and sample holder for 18 automated samples, with TOPAZ software for quantitative analysis. The radiation used was $CuK\alpha_1$ with λ = 1.54060 Å. This diffractometer is in Unit of Services of support to the investigation and to the Industry, USAII, UNAM, Ciudad Universitaria, México. The samples were passed through 400 mesh, whose particle size corresponds to 37 µm.

An advanced photon source (APS) was used, which is a synchrotron X-ray radiation source, obtained from the SXD Prospector Northwestern Chicago, Illinois, USA. The APS is part of the Argone National Laboratory. The use of this equipment was fundamental to obtain the beam time in the APS synchrotron for the dispersion of the radiation by the lithium atoms mainly, zinc and zirconium in this complex oxide.

The electron beam was accelerated to energy of 450 MeV, in a linear accelerator Linac, so the electrons were emitted by thermoionic effect in a cathode at 1100°C. Then the electrons passed to a synchrotron called a booster, four times smaller than the main ring, in which the electrons reached their final energy of 7GeV. The unit cell could be obtained correctly from the data set obtained by APS. The synchrotron data were measured in the light line 11-BM/APS. The unit cell and the solution of the structure was confirmed using direct methods with the EXPO 2014 software (Giacovazzo et al 2008), with which it was possible to produce all the atomic sites, including the pure Li sites that, therefore, were not supposed, were actually found by crystallographic methods.

The neutron data were measured in a 3T2 powder neutron diffractometer in the second station, in the Thermal 3 channel of the Orphee reactor in Laboratorie Léon Brillouin, (LLB), Center National de la Recherche Scientifique (CNRS) et le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Saclay, France. The instrument was calibrated appropriately with the NIST standard (Al_2O_3 powder) before running the LZZO sample. The X-ray fluorescence data (XRF) was obtained with a team from Bruker Inc. in Madison, USA. UU with which it was concluded that the Zn: Zr ratio of 0.27 instead of the theoretical of 1/3. The Bruker information is presented in widows' xlsx. Only in this work we present all the data of the LZZO phase.

Results and discussion

Synthesis

The complex oxides LZZO was synthesized by chemical reactions in solid state, which is a white powder at room temperature; only that LZZO presents thermoluminescence from 200°C to 1250°C. The kinetics of the reaction was followed by X-ray diffraction by the powder method; the analysis by this method showed that it was a new phase, the data obtained was compared with

the database of the International Centre for Diffraction Data and Powder Diffraction File (ICDD-PDF, 2016), and so it was necessary to determine its crystalline structure. It was achieved that the sample was as homogeneous as possible and that the sizes of the crystallite was between 1-37μm and also that preferential orientation did not occur. For the refinement of a sample in powder it was necessary that the sweep of the sample was as slow as possible, 0.01° or 0.02° in units of 2θ and thus ensure that the points or number of accounts sufficient to allow the construction of the profile function that was more in agreement with the diffractogram.

Crystal chemistry and refinement of the structure

Initially the structural model of the oxide Li_2MgZrO_4 was taken, which has a spatial group of $I4_1/amd$ and tetragonal symmetry (Castellanos et al, 1985, 1990); but the new phase $Li_6ZnZr_3O_{10}$ present three additional diffraction lines at the angles corresponding to values of 2θ of: 18.3, 19.9, 22.2. By tripling the cell in *a* and *b* while *c* remains constant, these diffraction lines were indexed with the corresponding hkl of: (211), (220) and (112), which means that it is a superstructure (Fletcher et al, 1994). Under the model with space group No. 141, $I4_1/amd$ with tetragonal symmetry; its refinement was not possible because lines (101) and (200) appeared in this case. The International tables for X-ray crystallography were consulted to review the subgroups, of which No. 88, $I4_1/$ were chosen. A with tetragonal symmetry also, but in its refinement lines (101) and (200) continued appearing, which do not belong to the experimental diffraction pattern. Subsequently, the crystallographic tables were consulted again; the subgroup chosen was No. 15, *C2/c* with monoclinic symmetry, so refinement was possible. The refinement was carried out through the Fullprof program. Several instructions were introduced, so the function that modeled the background was the polynomial. A simple phenomenological function that has been widely used is a fifth order polynomial function (Fuentes, 2004).

The profile function was pseudo-voigt, as well as the preferential orientation. In what corresponds to the instrumentation were entered parameters such as wavelengths, the geometry of the diffractometer, coefficient for the correction of the polarization in the monochromator, a coefficient for the correction in the absorption and the limits for which the diffraction signals they were corrected by the asymmetry factor.

Then the coefficients that define the width at half height, the background and the asymmetry factors were introduced. The numbers of parameters to be refined were 24. Then the structural data of the sample were entered, such as the spatial group, cell parameters and fractional coordinates. The diffraction signals and the height of the intensities were analyzed. First the integrals of the intensities were obtained to apply direct methods involved in the 2012 SIRPOW program to find a structural model. Subsequently the refinement of the structure was carried out by the Rietveld method.

For 35 000 counts, the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ sample was exposed to X- ray during 15 hours. The values of the 2θ angles, the interplanar distances and intensities of the diffraction signals are shown in table 1.

Table 1. Values of the 2θ angles, the interplanar distances and intensities of the diffraction signals of the new phase $Li_6ZnZr_3O_{10}$ obtained by X-ray powder diffraction XPRD. (Mexico, C. U. USAII, BRUKER diffratometer).

Table 1 continuation

Signal	$2\theta_{exp}$	d_{obs} (Å)	I_{obs} (Å)	Signal	$2\theta_{exp}$	d_{obs} (Å)	I_{obs} (Å)
1	18.3	4.815	15	17	49.1	1.858	4
2	19.9	4.505	7	18	51.8	1.766	5
3	22.2	4.027	13	19	53.4	1.718	7
4	23.2	3.838	100	20	54.9	1.674	11
5	30.5	2.923	9	21	55.2	1.659	10
6	31.4	2.849	8	22	57.4	1.605	8
7	33.9	2.657	5	23	59.3	1.557	20
8	36.0	2.497	20	24	61.9	1.545	12
9	36.9	2.452	17	25	64.85	1.501	2
10	39.5	2.289	25	26	65.9	1.399	2
11	40.0	2.253	5	27	70.0	1.344	3
12	41.4	2.185	5	28	72.2	1.308	1
13	42.0	2.154	35	29	73.5	1.287	2
14	42.8	2.122	3	30	76.1	1.250	1
15	45.1	2.013	3	31	77.3	1.233	1
16	46.7	1.944	18	32	82.4	1.168	1

For the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ refinement, the steep was of 0.01° or 0.02° 2θ, for a time of 1 second, this way it had enough points the allowed the construction of profile function that it had been more agreement with the diffraction pattern. The composition was Li = 7.7%, Zn = 12.09%, Zr = 50.61% and O = 29.59%; spatial group = C2/c. Conditions down were described, they were introduced in the entrance archive for refinment subsequent by means Fullprof and so enough instructions were introduced to the program. Internationally, one of the most important programs for refinement of Rietveld is FULLPROF. The FULLPROF SUITE system has been created in collaboration by the Spanish researcher Dr. Juan Rodríguez-Carvajal (Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay, France) and Dr. Thierry Roisnel (Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moleculaire, Université de Rennes I, Cedex, France). FULLPROF allows you to model theoretical patterns and refine structures from patterns experimental. The case to be analyzed can be X-ray diffraction or neutrons (Rodríguez and Roisnel, 1990). The parameters like lengths of wave correspondent at the lines $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ of the Cu X-ray pattern and the intensities, the diffraction geometry, coefficient for the correction of the polarization in the monochromater.

A coefficient for the correction in the absobtion limits (borders) for which the diffraction lines will be corrected for the asymmetry factor. Subsequently, the coefficients that will define the wide at half height, the background and the symmetry factors were introduced. In addition to the parameters to be refined, structural data of the sample, such as the spatial group, the cell parameters and the fractional coordinates were later entered into the program. The programs that develop the Rietveld method and that are available in free form are Fullprof, DBWS, GSAS, and Rietan, among others (GIacovazzo, 2008). In this work Fullprof was used, given that the input file, in which the structural information of the samples is entered, as well as the conditions of the experiment, is friendlier than those corresponding to the other mentioned programs. The computer equipment has a program that corrects the problem of preferential orientation and, therefore, corrects the intensity of the signals. Automatic indexing on the first 24 lines of the powder pattern of $Li_6ZnZr_3O_{10}$ gave a monoclinic unit cell of dimensions a = 5.634 Å, b = 8.828 Å, c = 9.987Å, β = 96.16°. Lattice refinement data resulted in a unit cell of a = 5.6444(5) Å, b = 8.9845(8) Å, c = 9.9776(9) Å, β = 96.125(8)°; the fully indexed powder pattern is given in t able 2.

Table 2. Fully Indexed Powder Pattern for $Li_6ZnZr_3O_{10}$: a = 8.1944(5) Å, b = 5.9778(8) Å, c = 5.0360(9) Å, β = 96.587°(8); Z = 8. XPRD. (SXD Bruker Prospector Northwestern U).

signal	h	k	l	$2\theta_{(obs)}$	$2\theta_{(obs)}$	$d_{(obs)}$	$\Delta 2\theta$	$d_{(obs)}$	$d_{(calc)}$	Δd	$I_{(obs)}$	$I_{(calc)}$	ΔI
1	1	1	0	18.362	18.399	4.8643	-0.037	4.8278	4.8182	0.0096	15	16	1
2	1	0	-1	19.719	19.717	4.3598	0.003	4.4985	4.4992	-0.0007	7	8	1
3	2	0	0	21.833	21.817	4.3006	0.015	4.0675	4.0703	-0.0028	13	13	0
4	1	0	1		21.874	4.0601	-0.041		4.0599	0.0076	2	<1	1
5	0	1	1	23.166	23.163	3.2546	0.003	3.8363	3.8368	-0.0004	100	100	0
6	2	1	-1	30.587	30.556		0.031	2.9204	2.9232	-0.0029	9	8	1
7				31.442		2.7452		2.8428			8	6	2
8	2	1	1	33.425	33.448	2.7198	-0.022	2.6786	2.6768	0.0017	5	5	0
9	0	0	2	35.898	35.865	2.5102	0.032	2.4996	2.5017	-0.002	20	22	2
10	1	0	-2	36.342	36.307	2.4700	0.035	2.4700	2.4723	-0.0023	17	18	1
11	3	1	0		36.329	2.4539	0.013		2.4709	-0.0009	2	<1	1
12	1	1	-2	39.417	39.408	2.4243	0.010	2.2841	2.2846	-0.0005	25	26	1
13				41.241		2.3101		2.1872			5	6	1
14	1	1	2	41.719	41.763		-0.044	2.1633	2.1611	0.0022	35	39	4
15				42.805		2.2799		2.1108			3	3	0
16				49.254		2.1819		1.8485			4	5	1
17				51.400		2.1506		1.7762			5	6	1
18				53.382		2.1256		1.7149			7	9	2
19	3	1	2	54.845	54.836	2.0602	0.009	1.6725	1.6728	-0.0002	11	10	1
20	1	0	-3		54.863	2.0282	-0.017		1.6720	0.0005	10	9	2
21	5	0	-1	57.399	57.427	1.9895	-0.029	1.6040	1.6033	0.0007	8	9	1
22	1	3	-2	59.597	59.538	1.9745	0.059	1.5500	1.5514	-0.0014	20	21	1
23	4	2	1		59.568	1.8988	0.028		1.5507	-0.0007	20	21	1
24	2	3	-2	62.183	62.185	1.7784	-0.002	1.4916	1.4916	0.0000	12	13	1

Note. Average $\Delta(2\theta)$ = 0.046; maximum $\Delta(2\theta)$ = 0.059.

From a cell search on the international Centre for Diffraction Data (ICDD-PDF, 2016) it was found that the unit cell was similar in zize to those of Li_2HfO_3 and Li_2ZrO_3 which are ordered rock salts crystallizing in space group C2/c (Hodeau, 1982). It was considering likely, therefore, that the structure of $Li_6ZnZr_3O_{10}$ would be based on that of Li_2ZrO_3. Atomic parameters for Li_2ZrO_3 were taken from (Card 33-843 ICDD-PDF). Another possibility as a model considered was Li_2TiO_3 (Dorian and Newnham, 1996). For $Li_6ZnZr_3O_{10}$ it could be assumed or assign a possible ordered cation arrangements, considering that LZZO has a NaCl type structures in which the oxygen anions, as well as the cations, form a distorted cubic close packed network (Posnjak and Barth, 1931; Hauck, 1980; Mather et al, 1995; Mather et al, 1996; Mather et al., 2000; Castellanos et al, 1997; Skakle et al, 1996; Shanon and prewitt, 1970; West, 1984).

The order among the lithium and the tetravalent cations is: the layers are perpendicular to *c*, in which, one layer is of Li^{1+} only, and the other layer there is Li^{1+} and Zr^{4+} ions in the ratio 2:1. So the most promising model is where there are two Wyckoff positions where Zn and Zr may be found:

Li^{1+}/Zn^{2+}	M2(8) means that Zr1 occupancy = 0
Li^{1+}/Zr^{4+}	M1(16) means that Zn8 occupancy = 0

The LZZO refined to a final R-value (R_{wp}) of 16.5%. Table 3 shows the atomic parameters for $Li_6ZnZr_3O_{10}$, using as a start model the monoclinic Li_2ZrO_3.

Table 3 Atomic Parameters for Li_2ZrO_3 used as Starting Model for $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

Atomic positions	Wyckoff positions	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*Occup.*
Li1	4a	0	¼	1/8	4/16=0.25
Li2	4b	0	¼	5/8	4/16=0.25
Li3	16f	0.1667	0.9166	0.875	16/16 =1
Li4	16f	0	0.4167	0.375	16/16 =1
Zr1	8e	0	0	0	0
Zn8	16f	0	0	0	0
O1	8e	0.0	0.25	0.824	8/16 = 0.5
O2	8f	0.0184	0.924	0.369	16/16 =1
O3	16f	0.0069	0.431	0.113	16/16 =1
O4	16f	0.329	0.594	0.337	16/16 =1
O5	16f	0.151	0.096	0.396	16/16 =1

This suggested that while the basic model was correct, even if there was some degree of disorder in the cation sites.

The approach takes to determine the correct distribution of the cations was to use an average scattering factor for the cations based in the placement these cations in each of the five crystallographic sites, and refine only the site occupancies.

The refinement converged successfully to the final site occupancies shown in table 4; a possible interpretation of these occupancies is given in the final column, although at this stage the agreement is only approximate.

Table 4. Refined Occupancies for Li_2ZrO_3 and their interpretation in terms of the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ structure.

Site	No.	Occupancy	Z[a]	Refined atoms
4f	Zn1	0.3	6	Li
4d	Zn2	0.69	13.8	Li/Zn
4e	Zn3	0.98	19.6	Li/Zn
4e	Zn4	1.36	27.2	Zn
4e	Zn5	2.81	56.2	Zr

A new refinement of the structure was carried out using this deduced cation arrangement. The zirconium and zinc positions were refined first, followed by oxygen, lithium/zinc, assuming initially to 50:50 occupancy of the Li/Zn sites, and finally, lithium sites.

The thermal parameters were added one by one in the same order, and once these parameters had converged, the site occupancies for the lithium/Zinz sites were included. The full refinement converged to five R_{wp} = 2.61%, the Li occupancies of the Li/Zn sites converged to 0.595(9) for Li_2 and 0.38(1) for Li_3.

This gives a stoichiometry of $Li_{5.81}Zn_{0.925}Zr_{2.85}O_{9.68}$ which it's a good approximation similar to the nominal stoichiometry or $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

The occupancies of the Li/Zn2 and Li/Zn3 sites were then fixed at 0.6/0.4 and 0.4/0.6 respectively, and the rest of the structure refined as before.

The final observed and difference profiles are shown in figure. 1. The cation octahedral show an interval of distortions: ZrO_6 octahedra are largely regular with only a small variation in bond lengths and angles, as expected for a polarising species such as Zr (IV). Li(1) octahedra show considerable nonsystematic distortion, with bond lengths interval from 1.97 to 3.46 Å; similar distortions for Li environments are common in complex oxides (Hodeau et al., 2003).

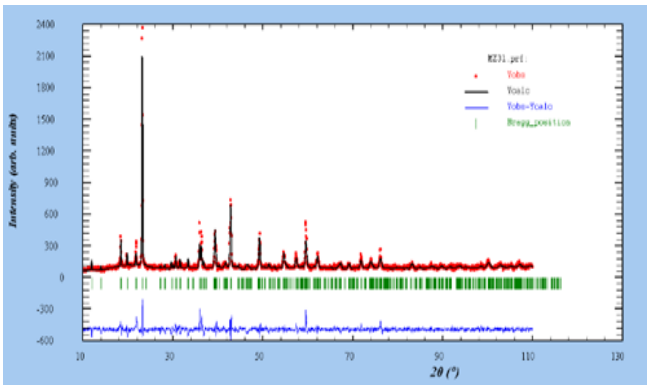


Figure 1. Experimental X-ray powder diffraction pattern for with difference profile after Rietveld refinement.

The crystallographic data for $Li_6ZnZr_3O_{10}$ obtained by Rietveld refinement in table 5. And a selection of bond lengths and angles in table 6.

Table 5. Final Parameters after Rietveld refinement for $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

Atom	Site	*x/a*	*y/b*	*z/c*	U(Å)²	Occupancy
Li1	8f	0.230(4)	0.0789(15)	-0.011(2)	0.083(3)	
Li2	4d	¼	¼	½	0.0420(10)	0.6
Zn2						0.4
Li3	4e	0	0.0784(8)	¼	0.066(14)	0.4
Zn3						0.6
Zn4	4e	0	0.4139(4)	¼	0.0303(4)	
Zr5	4e	0	0.7883(2)	¼	0.0191(2)	
O1	8f	0.1777(2)	0.2376(11)	0.1433(4)	0.0443(14)	
O2	8f	0.1132(10)	0.5888(12)	0.1223(6)	0.048(2)	
O3	8f	0.0886(10)	0.9022(11)	0.1194(5)	0.032(2)	

Note. R_p = 2.73%; R_{wp} = 2.61%; R_{Bragg} = 1.87%; R_{exp} = 1.72%; Space Group *C2/c*.

Table 6. Bond and length for $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

Bond length (Å)				Bond angles (°)		
Li1	O1	2.076(18)	O1	Li1	O1	90.0(7)
	O2	2.146(18)	O1		O2	75.5(6)
	O2	2.35(2)	O1		O2	161(1)
	O2	2.068(18)	O1		O3	88.6(7)
	O3	2.187(19)	O1		O3	99.7(8)
	O3	1.96(2)	O1		O2	93.3(7)
			O1		O2	94.2(8)
			O1		O3	173(1)
			O1		O3	81.4(7)
			O2		O2	85.4(7)
			O2		O3	92.7(7)
			O2		O3	172(1)
			O2		O3	89.2(8)
			O2		O3	99.1(9)
			O3		O3	91.7(8)

Bond length (Å)				Bond angles (°)		
Li/Zn2	O1	2.622(4)x2	O1	LiZn2	O1	180
	O2	2.031(8)x2	O1		O2	89.2(3)X2
	O3	2.023(7)x2	O1		O2	90.8(3)X2
			O1		O3	82.3(4)X2
			O1		O3	97.5(2)X2
			O2		O3	84.8(3)X2
			O2		O3	95.0(3)X2
			O2		O2	180
			O3		O3	180
Li/Zn2	O1	2.037(8)x2	O1	LiZn3	O1	93.8(3)
	O2	2.360(6)x2	O1		O2	98.6(3)x2
	O3	2.082(9)x2	O1		O2	78.2(3)x2
			O1		O2	95.4(3)x2
			O1		O3	164.7(3)x2

Bond length (Å)				Bond angles (°)		
Li/Zn2			O2	LiZn3	O2	175.5(3)
			O2		O3	87.0(3)x2
			O2		O3	86.0(3)x2
			O3		O3	84.5(3)
Zn4	O1	2.140(8)X2	O1	Zn3	O2	95.4(3)x2
	O2	2.097(9)X2	O1		O2	88.1(2)
	O3	2.488(5)X2	O1		O2	169.2(3)x2
			O1		O3	98.6(2)x2
			O1		O3	77.7(2)x2
			O2		O2	86.6(3)
			O2		O3	91.4(3)x2
			O2		O3	92.0(3)x2
			O3		O3	175.1(2)

Bond length (Å)				Bond angles (°)		
Zr5	O1	1.963(4)X2	O2	Zr5	O3	87.8(3)x2
	O2	2.002(8)X2	O2		O1	87.0(3)x2
	O3	1.940(8)X2	O2		O1	89.2(3)x2
			O2		O2	92.0(3)
			O2		O3	176.1(3)x2
			O3		O1	86.8(3)x2
			O3		O1	96.7(3)x2
			O3		O3	92.5(3)
			O1		O1	174.5(3)

Bond valences for the $Li_6ZnZr_3O_{10}$ structure were calculated from the bond lengths using appropriate constants from Structure and bonding in crystals and are given en table 7 (Brown, 1981). The values for Li and Zr are very close to the atomic valence, confirming the correctness of the structure for these ions.

Table 7. Bond valence sums for $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

		Bond length	Bond Valence	Cation Valence	Valence sum			Bond length	Bond Valence	Cation Valence	Valence sum
Li1	O1	2.07	0.198			Li/Zn3	O1	2.03(3)2	0.309		
	O1	2.13	0.170				O2	2.35(2)2	0.144	1.60	1.46
	O2	2.35	0.107				O3	2.07(3)2	0.281		
	O2	2.06	0.197	1.00	1.007						
	O3	2.18	0.153			Zn4	O1	2.13(2)2	0.293		
	O3	1.96	0.243				O2	2.09(3)2	0.324	2.00	1.47
							O3	2.48(2)2	0.121		
Li/Zn2	O1	2.623	0.072								
	O2	2.031	0.283	1.40	1.28	Zr5	O1	1.95(1)2	0.858		
	O3	2.021	0.290				O2	2.00(3)2	0.760	5.00	5.06
	O3	2.07(3)2	0.281				O3	1.93(2)2	0.914		

The crystal structure of $Li_6ZnZr_3O_{10}$ is a partially ordered rock salt structure derived from that of Li_2ZrO_3 and Li_2HfO_3. The cation distributions in $Li_6ZnZr_3O_{10}$ and Li_2ZrO_3 are illustrated in figure 2. Within the cubic close packed array of oxide ions, five sets of octahedral sites are occupied by the cations, two of which show partial, no-statistical occupancy of Li and Zn.

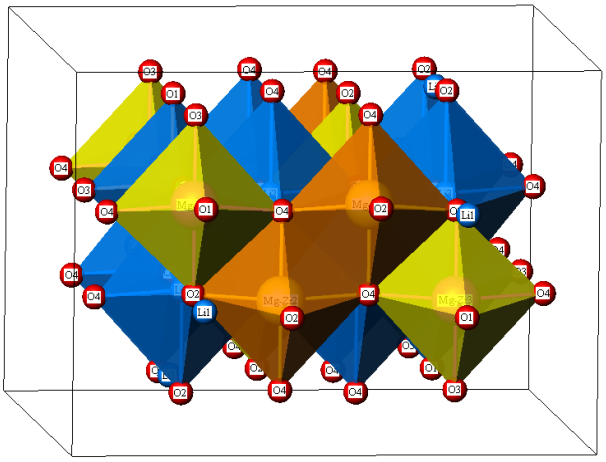


Figure 2. Octahedron model for the crystalline phase $Li_6ZnZr_3O_{10}$. The Li atoms are blue, the Zn atoms are green, and the zirconium atoms are orange.

Within the structure, the ZrO_6 octahedra are isolated, maximizing the Zr-Zr distance and hence reducing repulsive forces. Each ZrO_6 shares edges with three ZnO_6 octahedra. Figure 3 shows the zigzag octahedra. In blue are the octahedrons that accommodate lithium; in red are the octahedrons containing Zn, Zr, Li/Zn. This is because the monoclinic system has a sliding plane in the direction [110].

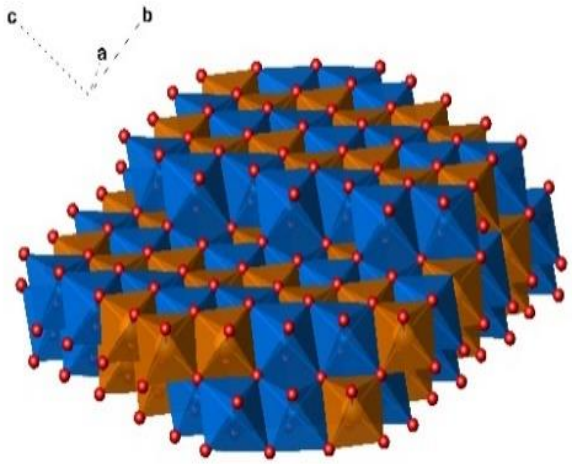


Figure 3. Zig-zag octahedra model. In blue are the octahedrons that accommodate lithium; in red are the octahedrons containing Zn, Zr, Li/Zn. This is because the monoclinic system has a sliding plane in the direction [110].

Design of the crystal structure of $Li_2ZnZr_3O_{10}$

LZZO is a ternary oxide that has a very special crystalline structure, in which it could be expected that the atomic arrangement could be described as shown in figures 4 & 5.

This structure can be described as a stack of layers of Lithium, Oxygen, Lithium/Zinc, Lithium/zirconium and Oxygen. This leads to a stacking of the type AB (C, D) BAB (C, D) B. The unit cell of this compound belongs to the monoclinic crystalline system, the group assigned space is C2/c (No. 15) and the Z of the cell equal to 4.

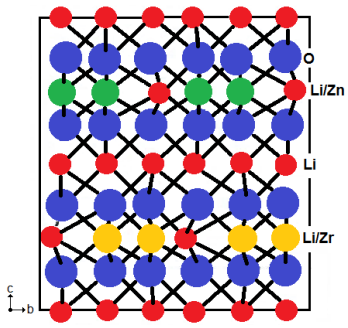


Figure 4. View perpendicular to the crystallographic axis *a*.

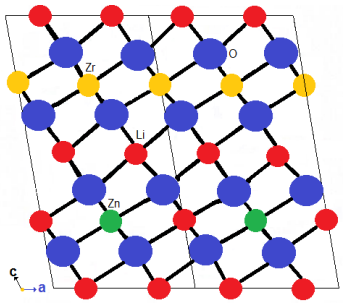


Figure 5. View perpendicular to the crystallographic axis *b*. Here is a supercell 2×1× 1. Blue spheres = O, orange = Zr, Green = Zn, red = Li.

In order to better understand the crystal structure of this oxide LZZO in figures 6 and 7 exhibit the two types of existing layers in the unit cell. Both views are exactly perpendicular to the crystallographic axis *c* of the crystal. For the two types of layers, (O-Li-Zr-O, O-Li-Zn-O) and (O-Li-O), it can be seen that the three ions metals are coordinated octahedral by the O^{2-} ions.

Likewise, in these two figures can be observe the sites where Zr atoms can be substituted or shared by the atoms of Zn and Li in a disorderly way. On the other hand could be that the substitution of a Li atom by one of Zr in the O-Li-Zr-O layer, or by one of Zn in the O-Li-Zn-O layer; and a similar substitution in the O-Li-O layer.

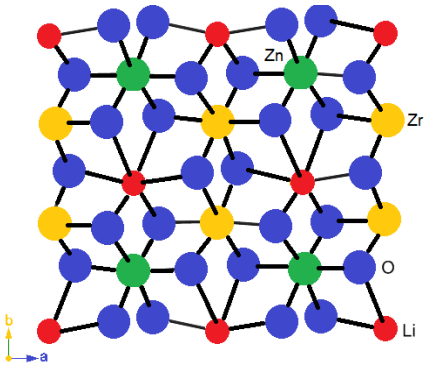


Figure 6. Layers (O-Li-Zr-O, O-Li-Zn-O) in $Li_6ZnZr_3O_{10}$ model of the monoclinic structure.

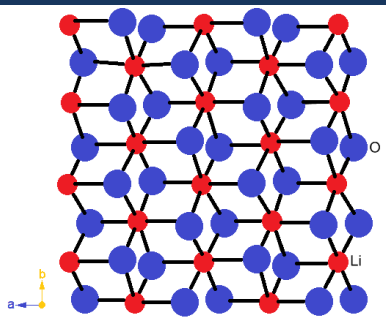


Figure 7. Layers (O-Li-O) in $Li_6ZnZr_3O_{10}$ model of the monoclinic structure.

Conclusions

A new complex oxide of formula $Li_6ZnZr_3O_{10}$ was synthesized by chemical reactions in the solid state at 1250°C. The structure of the new compound has been refined by the Rietvel method.

The new phase was analyzed by two analytical techniques: X-ray powder diffraction and neutron diffraction. The characterization of the structure could be determined as a structure derived from the disordered rock salt structure.

The occupation of the O^{2-} anions is in defined positions through the monoclinic entire network keeping the close packing even when the size of the network is tripled. The occupation of the Li^{1+} ions are accommodated in defined positions in octahedral coordination, in the layer defined as O-Li-O. While the occupations of the Zr^{4+} ions are in octahedral coordination as well, only they are not statistically randomly arranged, that is, they are disordered. In the layer they are found in positions in which they are sometimes occupied by the Li^{1+} or by the Zr^{4+}; either by Li^{1+} or by Zn^{2+}, is to say, O-Li/Zn-O or O-Li/Zr-O.

The terms "ordered", "disordered" could be interpreted in the following way: If the model adjusts to the experimental without having the atoms share positions it will be an ordered structure. While if the atoms share positions the structure will be disordered. There are two Wyckoff positions where Zn and Zr may be found: Li^{1+}/Zn^{2+} is in M2(8) which means that Zr1 occupancy = 0; On the other hand, Li^{1+}/Zr^{4+} is in M1(16) means that Zn8 occupancy = 0.

The reasons for the variation in site occupancies between the two refined structures are not well understood. Those sites that are preferentially occupied by the Zn^{2+} cation are least distorted and on average are slightly further from the tetravalent Zr^{4+} cation, thereby minimizing cationic repulsions. In all cases, the Li(3)/M(8) site is least preferred by the Zn^{2+} cations but it is not clear why some tetravalent Zr^{4+}

cations prefer the Li(1)/M(16). What could be assumed is that the highest occupancy between Zr^{4+} and Zn^{2+} is for Zr^{4+} since the atomic ratio maintained in the formula of LLZO is 3: 1.

Fully Indexed Powder Pattern for $Li_6ZnZr_3O_{10}$:

a = 8.1944(5) Å, b = 5.9778(8) Å, c = 5.0360(9) Å,

β = 96.587°(8); Z = 4; monoclinic system with space group C2/c (No. 15); Vol. = 246.7 cm^3,

M = 540.7 g/mol, Dx = 2.2 g/cm^3.

The difference of the parameters of cell b and c is less than one, so that angle β is 96.587°(8). R_p = 3.84%; R_{wp} = 2.61%; R_{Bragg} = 1.87%; R_{exp} = 1.72% R = 0.033 for 24 unique reflections. Li-O bond lengths are 2.10(1) Å and 2.44(15) Å. the latter being abnormally long, and Zn, Zr-O are 2.11(1) Å and 2.13(15) Å.

The stoichiometry that resulted with the refinement was of $Li_{5.81}Zn_{0.925}Zr_{2.85}O_{9.68}$ which it's a good approximation similar to the nominal stoichiometry or $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

It could be inferred that the lithium gain was achieved by the phenomenon of diffusion of the lithium atoms in the powder to the tablet; or some Lithium atoms were left on the surface of the tablet. The latter could also have happened with the zirconium atoms. While the loss of zinc, although not very unfavorable, could be limited to thinking about a disproportion in occupations.

The contribution of this work is that it was possible to synthesize a new complex oxide, whose crystalline phase turned out to have a partially ordered atomic arrangement. The occupation of monovalent, divalent and tetravalent ions was not easy to determine. So for other later syntheses with this same stoichiometry, but in which the ions could be changed, then a family of new compounds could be obtained and for the determination of the crystalline structure this article would be of great support.

Acknowledgments

Great thanks go to: PhD Amy A. Sarjeantb, Her preliminary X-ray diffractogram, obtained on the SXD Bruker Prospector Northwestern U, was critical for us to obtain beam time at the APS synchrotron. The correct unit cell could be obtained from the dataset obtained from Amy.

PhD Brian H. Toby, He measured the synchrotron data at the 11-BM / APS beam line, Synchrotron X-ray, The unit cell was confirmed as the unit cell and the structure solution using Direct Methods using the EXPO2014 software yields all the atomic sites, including the pure Li sites, which are thus not guessed but truly found by crystallographic methods.

PhD Florence Porcher, She measured the neutron data following the acceptance of our LLB proposal. Her instrument is the 3T2 Neutron Powder Diffractometer on the second station at the Thermal canal 3 of the Orphee reactor at CEA-Saclay. She has done a clean job, including the proper calibration of the instrument with the NIST standard (Al_2O_3 powder) prior to running the LZZO sample.

PhD Bruce C. Nolle, from Bruker Inc, Madison, USA. He has obtained the XRF results, which conclude to a Zn:Zr ratio of 0.27 instead of the theoretical 1/3.

References

Brown I. D., (2011). "Structure and Bonding in Crystals", M. O'Keeffe and A. Navrotsky Eds., Third Edition, vol II, Academic Press.

Castellanos M. West A. R., Reid W. B. (1985). Dilitium magnesium, zirconium, tetroxide with an α-$LiFeO_2$ structure. *Acta Crystallogr*. C41, 1707-1709.

Castellanos M., Chávez Martínez M. and West A. R. (1990). New family of phases, Li_2MXO_4: X = Zr, Hf; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn with α-$LiFeO_2$ and related structures. *Zeitschrift für Krisrallographie,* 190, 161-169.

Castellanos M. A., Trujillo Tovar S., Skakle J. M. S., and West A. R. (1997). Synthesis of $Li_3Cu_2SbO_6$, a new partially ordered rock salt structure, *Journal Solid State Chemistry,* 131, 115-120.

Diaz-Guerra J.P, Roca, M. (1984). Fenómenos de volatilización-excitación y eficiencia de reguladores espectroquímicos en el análisis de materiales geológicos. I. Acción de la mezcla Li_2CO_3: Grafito, por *Junta de energía nuclear Madrid*, J.E.N. 555 Sp ISSN 0081-3397.

Dorian J. F. and Newnham R. E. (1969). Refinement of the Structure of Li_2TiO_3, *Mater, Res. Bull*. 4, 179.

Fletcher James G., Mather Glenn C., West Anthony R., Castellanos R María A., and Gutierrez María Pilar (1994). $Li_3Ni_2TaO_6$, a novel rock salt superstructure phase with partial cation order, *J. Mater. Chem. 4,* 1303-1305.

Fuentes Cobas Luis (2004). Introducción al Método de Rietveld, Sociedad Mexicana de Cristalografía, Centro de Investigaciones en Materiales avanzados, Chihuahua, México.

Giacovazzo, C., Moliterni, A. y Rizzi, R. J., (2008). Solution of structures by direct methods (DM), *Appl. Cryst. B,* 41, 592-599.

Hauck, J. (1980). Short range order and superstructure of ternary oxides AMO_2, A_2MO_3 and A_5MO_6 of monovalent A and multivalent M metals related to the NaCl structure. *Acta Crystallogr. A36*, 228-237.

Hodeau J. L., Marezio M., Santoro A., Roth R. S., (1982). Neutron profile refinement of the structures of Li_2SnO_3 and Li_2ZrO_3, *Journal of Solid State Chemistry, 45,* 170-179.

ICDD-PDF (2016). International Centre for Diffraction Data–Powder Diffraction File, 12 Campus Blvd, Newtown Square, PA 19073, USA.

International Tables for X Ray Crystallography (1983). Vol III Birminham: Kynoch Press (present distributor D. Reidel. Dordrecht.

Irvine John T.S., Derek C. Sinclair A.R. West (1990). Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, Applied Physics Reviews, *Adv Mater*, 2 (3), 132.

Kittel C. (1986). Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York.

Mather Glenn C., Smith Ronald I., Skakle Janet M. S., Fletcher James G., Castellanos R María A.., Gutierrez M. Pilar, and West Anthony R. (1995). Synthesis and structure of the partially ordered rock salt phases, $Li_3M_2XO_6$: M = Mg, Co, Ni; X = Nb, Ta, Sb, *J. Mater. Chem. 5*, 1177.

Mather G. C., West A. R. (1996). Continuous order–disorder transition in $Li_3Ni_2NbO_6$and Cr-doped $Li_3Ni_2NbO_6$ rock salt structures, *J. Mater. Chem.* 124, 214.

Mather Glenn C., Dussarrat Christian, Etourneau Jean, and West Anthony R., A (2000). Review of cation superstructure of rock salt ordinate oxides, *J. Mater. Chem.,* 10, 2219-2230.

Pannetier J, Bassas-Alsina J., Rodriguez-Carvajal J, Caignaert V., (1990). Prediction of crystal structures from crystal chemistry rules by simulated annealing, *Nature, 346,* 343.

Posnjak E., Barth, F. W. (1931). A New ty of crystal fine structure: lithium ferrite ($Li_2O{\cdot}Fe_2O_3$), *Phys Rev*. 38, 2234-39.

Rietveld M. Hugo (1969). An Algol Program for the Refinement of Nuclear and Magnetic Structures by the Profile Method, Reactor Centrum Nederland (RCN), Petten, The Netherlands. *RCN Report*, 104.

Rietveld M. Hugo. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica,* 22, 151-152.

Rietveld M. Hugo. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.

Rodríguez-Carvajal Juan and Roisnel Thierry, (1990). WinPLOTR a windows tool for powder diffraction patterns analysis, *RCN Report* 125.

Salinas-Sanchez A., Garcia-MunozJ. L., Rodriguez-Carvajal J., Saez-Puche R., Martinez J.L., (1992). Structural characterization of R_2BaCuO_5 (R= Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, *100*, 201-211.

Shannon, R. D., Prewitt, C. T., (1970). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.* B25, 925-946; B26 (1969), 1046-1048.

Skakle Janet M. S., María A. Castellanos, Sonia Trujillo Tovar, Susan M. Fray, and Anthony R. West (1996). The crystal structure of Li_3SbO_4, *J. Mater. Chem.* 6, 1939.

Thomson Jamie B., Small Caroline, Lightfoot Philip and Bruce Peter G., (1995). Combined X-ray and neutron powder diffraction study of magnesium doped lithium niobate, *J. Mater. Chem.,* 5, (7), 1039-1041.

West, A. R. (1984). Solid state chemistry and its applications, John Wiley and sons Ltd, New York, USA.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Lithium determination in complex ceramic oxides $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$

Chávez Martínez Margarita[1], Monroy Mendieta María Magdalena[2], Díaz Ramos Uriel Eduardo[2], Hernández Martínez Leonardo[1], Soto Téllez María de la Luz[1], Goñi Cedeño Hermilo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química, A. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C. P. 02200, México
[2]Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Zacatenco, Av. Luis Enrique Erro S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C. P. 01738, México
*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx

Recibido:
19/mayo/2019

Aceptado:
15/junio/2019

Palabras clave:
$Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$
$Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$
FAAS

Keywords:
$Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$
$Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$
FAAS

RESUMEN

Se logró determinar la cantidad de litio en dos nuevos óxidos complejos $Li_6MgZr_3O_{10}$ y $Li_6ZnZr_3O_{10}$ por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS). El cálculo estequiométrico para la síntesis de estos dos compuestos cerámicos fue para obtener las formulas nominales, es decir, con números enteros. Pero es posible que a las temperaturas de obtención de 1050°C y 1250°C respectivamente, cierta cantidad de litio se volatilice. Para lograr el refinamiento y determinar la estructura cristalina de ambos compuestos, es necesario conocer la cantidad de átomos de litio. Mediante FAAS se logró determinar la concentración. El cálculo de la cantidad de litio exacta que fue de 5.53 átomos y 5.45 átomos respectivamente. Así las fórmulas determinadas fueron $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ y $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

ABSTRACT

It was possible to determine the amount of lithium in two new complex oxides $Li_6MgZr_3O_{10}$ and $Li_6ZnZr_3O_{10}$ by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The stoichiometric calculation for the synthesis of these two ceramic compounds was to obtain the nominal formulas, that is, whole numbers. But it is possible that at high temperatures of obtaining 1050°C and 1250°C respectively, a certain amount of lithium volatilizes. To achieve refinement and determine the crystal structure of both compounds, it is necessary to know the amount of lithium atoms. Through FAAS, it was possible to determine the lithium concentration. The calculation of the exact amount of lithium that was 5.53 atoms and 5.45 atoms respectively. Thus the formulas determined were $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ y $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Introducción

Lithium is the smallest metal atom in the periodic table of chemical elements, so with certain techniques it is not possible to determine it, for example, with X-ray energy dispersion spectrometry (EDS) is not possible because lithium does not It disperses that energy because it has a very small atomic radius of 1.45 Å ± 0.12 Å (Slater, 1964).

Flame photometry is the most reliable or preferred technique for determining Li, Na, K (Perkin, 2018). What is required is that the chemical compounds containing these metals are solubilized, that is, that these ions are completely dissolved in order to quantify them (Cámara et al., 2004; Das et al., 2011).

Basically there are two optical spectroscopic techniques based on the interaction between electromagnetic radiation and matter that is in the atomic state, which is achieve by a flame that reaches 2000°C, where the processes of desolvation, vaporization and atomization are (Burguera, 2009; Grunze, 2017). In the atomic cloud are atoms in excited state and atoms in ground state, the relationship between both states is given by the expression:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0}\ e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

N_J = Number of atoms in excited state

N_0 = Number of atoms in ground state

Ej = Difference of energy of states

K = Boltzman constant

Pj and P0 statistical factors (number of states with equal energy in each quantum level)

T = Temperature

Atoms that are in an excited state are not in equilibrium, so they tend to emit energy later returning to their fundamental state (Castillo, 2003). The intensity of the emitted energy is proportional to the number of atoms in the excited state and therefore to the concentration of the substance. What constitutes the foundation of Atomic Emission Spectroscopy, which when the atomizer is a flame is called Flame Photometry (Hans, 2012).

On the other hand, if an appropriate energy radiation is applied to the atoms in the ground state, the absorption of part of this energy by the atoms in the ground state can occur, with which the transmitted energy is lower than the incident energy and is related to the number of atoms in the ground state and therefore the concentration, this is the basis of Atomic Absorption Spectroscopy (Vásquez et al., 2012; Licata, 2004).

The difference between emission and atomic absorption can be explained with simple schemes which are shown in figures 1 and 2 respectively. In figure 1 the atomic emission depends on the excited atoms which emit energy, known as flame emission spectroscopy, called flame photometry. The intensity being a function of Nj, that is, the number of atoms in the excited state and the intensity is proportional to the concentration (Scoog et al., 2001).

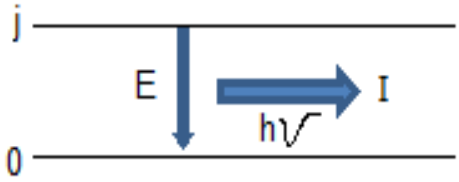


Figure 1. Atomic emission spectroscopy (Flame photometry), I = f(N_j); I α concentration.

In figure 2 the atoms in ground state can absorb energy, which is an atomic absorption spectroscopy. Here the intensity is a function of N_0, that is the number of atoms in the ground state and the absorption is proportional to the concentration (Scoog et al., 2001).

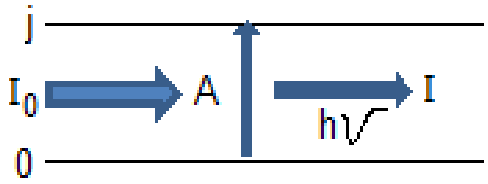


Figure 2. Atomic absorption spectroscopy I = f(N_0); A α concentration.

In this paper we describe the optimization of the flame atomic absorption photometry method for the determination of lithium in two new ceramic materials $Li_6MgZr_3O_{10}$ and $Li_6ZnZr_3O_{10}$ (Chávez et al., 2015). The interest related to this study was to know the concentration of Lithium in both compounds and in this way it was possible to determine the exact amount of lithium that was 5.53 atoms and 5.45 atoms respectively. Thus the formulas determined were $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ y $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

These formulations differ with the values of the number of atoms in the nominal formula or of subscripts with integers. Obtaining these values will greatly help in the study of the determination of the crystalline structure. In general to greater certainty of the quantity of atoms, greater reliability in the determination of the crystalline structure.

In both compounds what was recorded was the emission that the lithium atoms generated from the ground state to the excited state that occurred at λ = 660 nm, whose color of the lithium flame was intense red carmine.

In the present study the calculations of the amount of Lithium atoms from the lithium concentrations determined by FAAS are described in detail.

For the other elements, such as, Mg, Zn and Zr, only the data of the results obtained are shown following the same methodology of the calculations.

Methodology

As for the equipment Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) that was used, it is practically identical to say emission or absorption. Only that for the atomic absorption an external source is required that generates an appropriate radiation, specific to interact with the atoms in fundamental state that will be generated in the atomizer. The signal that leaves the atomizer contains information of the analyte but also other radiations that are produced in the flame that must be eliminated. This is achieved by a monochromator, the signal that leaves the monochromator is the analytical signal and remains an electromagnetic radiation that is transduced into an electrical current in the detector that is a photomultiplier tube or phototube. This electrical current, conveniently processed and amplified, is transformed or transduced into a signal that is registered in the meter (Millán, 2001).

Meanwhile, for a Flame Photometer or atomic emission, the components are practically the same but an external source is not required (Sulibursk a et al., 2016). This is shown in figure 3.

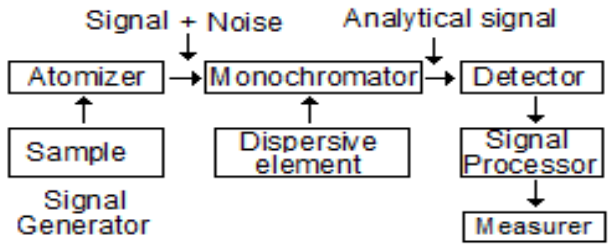


Figure 3. Components of the Flame Photometer used in the determination of lithium of $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Conditions and sample preparation

For the analytical determination of Lithium, an atomic absorption spectrophotometer, PERKIN-ELMER, model 2380, was used in the instrumental mode of flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The operational conditions or instrumental parameters were: $\lambda = 660$ nm; The slit (called slit) that refers to the width of the spectral band, was 0.1 nm, the fuel was acetylene and air support, known as air/acetylene flame type.

The mass of the $Li_6MgZr_3O_{10}$ and $Li_6ZnZr_3O_{10}$ compounds was 1000 mg/L to prepare the concentrated solutions gravimetrically. The analytes studied were weighed on an OHAUS PIONEER analytical balance with 0.0001 g precision and a maximum capacity of 200 g. Volumes were measured with GIBSON volumetric pipettes, PIPETMAN P-100, P-200, P-1000 and P-5000 models. The amount used of the samples was dissolved in a mixture of 3HCl: HNO_3.The equipment calibration was performed with and without ionization suppressor. Lithium is partially ionized in the flame. To reduce this effect, a KCl ionization suppressant was added, so that its concentration in all standards and samples was 2000 µg mL-1. Data processing was performed by calibration without replicas and calibrated with replicas.

Results and Discussion

The determination of lithium by flame photometry in the new complex oxides $Li_6MgZr_3O_{10}$ y $Li_6ZnZr_3O_{10}$ was carried out in the interest of quantifying the actual amount of lithium. That is, these ceramic materials were obtained at high temperatures and it is possible that a certain amount of lithium has been volatilized. Then, in order to determine the crystalline structure of both compounds, which is carried out by means of a program, for example from Rietveld, an adjustment of the structure is made using a certain known structure model. However, the structural adjustment will be mostly valid and more accurate or accurate if the data or numerical values of the quantities of atoms introduced in the program are the most reliable.

That is, the stoichiometric calculations in obtaining these two complex oxides were to obtain the nominal formula or whole numbers. So with the study by flame photometry, which is the most reliable or preferred technique to determine Li, Na, K, it was possible to know the lithium concentration and therefore calculate the amounts of lithium in each of these new compounds.

Calibration curve

The lithium concentration was between 0.0 and 1.0, gL^{-1}. Using a spreadsheet it was shown that these values are randomly distributed, so the residuals r were r = 0.999 for the analysis of variance. On the other hand the spreadsheet generated the data of the ordinate at the origin, of the slope, as well as the data of the lower interference and the superior interference of the ordinate at the origin include zero and therefore the line was compatible with passing through the origin (Escobedo et al., 2018). When the graphical representation of the measured intensity versus the concentration was made, a straight line was observed, this is observed in figures 4 and 5.

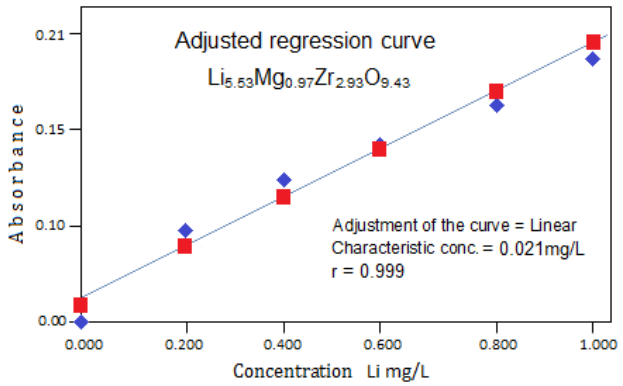


Figure 4. Calibration curve for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

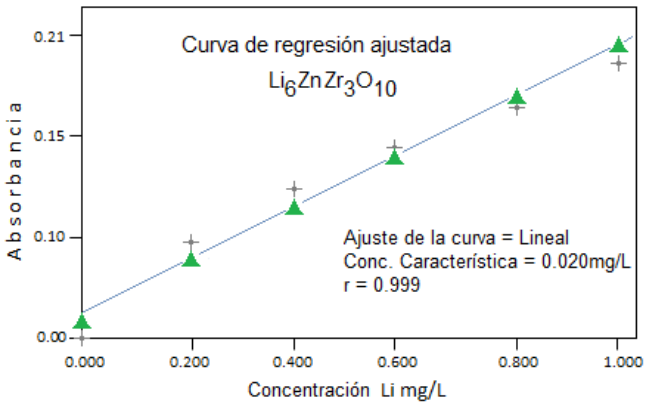


Figure 5. Calibration curve for $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Measurements and results for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$

Tables 1 and 2 show the measurements obtained, the average absorption and the standard deviation respectively for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$. While table 3 shows the calculated and residual concentrations for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$. Table 4 shows the concentrations compared to the controls for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

Table 1. Patterns and readings for obtaining the average Absorption for Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

Sample ID	Li (mg L^{-1})	Measurements		
Pattern	0.0 calibrated	-0.0002	-0.0002	-0.0003
1	0.169	0.1960	0.1660	0.1658
2	0.336	0.1909	0.1709	0.1715
3	0.502	0.1358	0.1058	0.1349
4	0.668	0.1698	0.1408	0.1402
5	0.832	0.1748	0.1748	0.1770
6	1.000	0.4432	0.4131	0.4136

Table 2. Average Absorption and Standard Deviation for Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

Li (mg L^{-1})	Average Absorption	%RSD*
0.0 calibrated	-0.0002	19
0.168	0.0359	0.2
0.334	0.0511	0.3
0.501	0.5055	0.4
0.668	0.5403	0.3
0.834	0.5755	0.6
1.000	0.5132	0.1

%RSD* Standard deviation

Table 3. Calculated and residual concentrations of Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

-0.001	0.471	0.438	0.499	0.664	0.829	1.008
Residuals:						
0.001	-0.002	-0.002	0.002	0.004	0.004	-0.006

Table 4. Concentrations compared to the controls for Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

	Li (mg L^{-1})	Measurements		
ICB	-0.002	-0.0005	-0.0005	-0.0003
ICV	0.525	0.5076	0.5075	0.5082
Li	0.564	0.0565	0.0566	0.5778
Li	0.564	0.0569	0.0567	0.5763
Control	0.509	0.5071	0.5071	0.5072

To calculate the amount of Lithium atoms in the formula, they were made from the molecular mass of $Li_6MgZr_3O_{10}$:

Abs = (0.20079) (C) X (0.00006)

$$= \frac{0.5}{0.525} = 0.953; \qquad \frac{100}{0.5} = 200$$

Li = (2.4196mg/Li)(0.953)(200) = 461.18 mg/L

$$\text{mg/g} = \frac{(461.18mg/L)(0.1L)}{0.1005} = 459.00\ mg/g$$

For the reaction:

$3Li_2O + MgO + 3ZrO_2 \rightarrow Li_6MgZr_3O_{10}$

41.646 ---------- 499.617

X ---------- 1 g

X = 0.083 g de Li

0.083 g ---------- 6 Li atoms

0.076 g ---------- X

X = 5.53 Li atoms

Molecular masses (MM):

MM $3Li_2$ = 41.646 g/mol

MM $Li_6MgZr_3O_{10}$ = 499.617 g/mol

In each gram of $Li_6MgZr_3O_{10}$ there is 0.083g of lithium theoretically in six lithium atoms; so at 76.0 mg / g there will be 5.53 lithium atoms. In the same way it was calculated and resolved for Mg and Zr; Table 5 shows the operating parameters, concentration and amount of $Li_6MgZr_3O_{10}$ atoms.

Table 5. Operation parameters and AA results of Mg and Zr for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

Metal	λ	Standard solution	Flame	Conc. mg/g	Number of atoms in the formula
Mg	285	200mg/mL $Zn(NO_3)_2$	aire/ C_2H_2	46.5	0.97
Zr	360	$ZrCl_4$ 1000µg/mL	N_2O/ C_2H_2	178	2.93

λ = Wavelength

As far as the nominal formula $Li_6MgZr_3O_{10}$, it was possible to determine the number of atoms of each of the metal elements by FAAS and EAA, thus obtaining the adjusted formula of $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$.

Measurements and results for $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$

Tables 6 and 7 show the measurements obtained, the average absorption and the standard deviation respectively for $Li_{5.45}Zn_{0.0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Tables 6 and 7 show the measurements obtained, the average absorption and the standard deviation respectively for $Li_{5.45}Zn_{0.0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$. While table 8 shows the calculated and residual concentrations for $Li_{5.45}Zn_{0.0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$. Table 9 shows the concentrations compared to the controls for $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Table 6. Patterns and readings for obtaining the average Absorption for Lithium in $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Sample ID	Li (mg L^{-1})	Measurements		
Pattern	0.0 calibrated	-0.0002	-0.0002	-0.0003
1	0.167	0.0359	0.0359	0.0357
2	0.333	0.0708	0.0710	0.0714
3	0.500	0.1057	0.1058	0.1048
4	0.667	0.1397	0.1407	0.1401
5	0.833	0.1747	0.1747	0.1769
6	1.000	0.2131	0.2130	0.2135

Table 7. Average Absorption and Standard Deviation for Lithium in $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

Li (mg L^{-1})	Average Absorption	%RSD*
0.0 calibrated	-0.0002	19
0.167	0.0358	0.3
0.333	0.0710	0.4
0.500	0.1054	0.5
0.667	0.1402	0.4
0.833	0.1754	0.7
1.000	0.2132	0.1

%RSD* Standard deviation

Table 8. Calculated and residual concentrations of Lithium in $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

-0.001	0.170	0.336	0.498	0.662	0.828	1.007
Residuals:						
0.001	-0.003	-0.002	0.002	0.005	0.005	-0.007

Tabla 9. Concentrations compared to the controls for Lithium in $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$.

	Li (mg L^{-1})	Measurements		
ICB	-0.002	-0.0005	-0.0005	-0.0003
ICV	0.509	0.1075	0.1074	0.1081
Li	0.363	0.0764	0.0765	0.0777
Li	0.362	0.0769	0.0766	0.0762
Control	0.506	0.1070	0.1070	0.1071

To calculate the amount of Lithium atoms in the formula, they were made from the molecular mass of $Li_6ZnZr_3O_{10}$:

Abs = (0.21182) (C) X (0.00006)

$$= \frac{0.5}{0.508} = 0.984; \qquad \frac{100}{0.5} = 200$$

Li = (0.364mg/Li)(0.984)(200) = 71.635 mg/L

$$\text{mg/g} = \frac{(71635mg/L)(0.1L)}{0.1016} = 70.506mg/g$$

For the reaction:

$3Li_2O + ZnO + 3ZrO_2 \rightarrow Li_6ZnZr_3O_{10}$

41.646 ---------- 540.702

X ---------- 1 g

X = 0.083 g de Li

0.077 g ---------- 6 Li atoms

0.070 g ---------- X

X = 5.45 Li atoms

MM $3Li_2$ = 41.646 g/mol
MM $Li_6ZnZr_3O_{10}$ = 540.702 g/mol

In each gram of $Li_6ZnZr_3O_{10}$ there is 0.077g of lithium theoretically in six lithium atoms; so at 70.101 mg/g there will be 5.45 lithium atoms. In the same way it was calculated and resolved for Zn and Zr in $Li_6ZnZr_3O_{10}$. Table 10 shows the operating parameters, concentration and atoms amount of Zn, Zr in $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

Table 10. Operation parameters and AA results of Zn and Zr in para $Li_6ZnZr_3O_{10}$.

Metal	λ	Standard solution	Flame	Conc. mg/g	Number of atoms in the formula
Zn	214	200 mg/mL $ZnCl_2$	aire/ C_2H_2	116.2	0.96
Zr	360	$ZrCl_4$ 1000μg/mL	N_2O/ C_2H_2	166	2.94

λ = Wavelength

The accuracy of the spectrometric method used for the analytical determination of lithium was verified by analyzing the standard reference material of Li_2CO_3 from Merck with number 4095-1000291. The results obtained in this study are presented in table 11 showing the certified and theoretical values of the average concentration, plus minus the standard deviation in milligrams per liter; as well as relative errors lower than 5% implying accuracy levels of 100 ± 5%. In this regard, no statistically significant differences were found between them, evidencing the adequate accuracy in the analytical determinations.

Studies of accuracy, precision, equation parameters in calibration and sensitivity curves for $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ y $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$

Table 11. Accuracy study for the total determination of lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Certified material	Metal	Litio average conc. ± DE, mg/L		Relative error
Li_2CO_3 Merck # 4095-1000291	Li	certified value	Experimental value	(%)
		76.450 + 0.347 -0.277	76.0 ± 0.320 $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$	0.2
		70.0 + 0.752 -0.295	70.101 ± 0.551 $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$	0.195

The precision study in runs for repeatability, expressed by standard deviation (SD, in mg/L) and relative standard deviation (DER in %). The samples were prepared in triplicate and three aliquots of 10 mL. The spectrometric determinations of Li were made by five times. The average DER was 0.54% in the study of analytical repeatability in the two compounds $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$; and analytical reproducibility the mean DER for Li was 2.17% in both $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$. These results show that the analytical methods used were reproducible and suitable for the determination of lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$. Table 12 shows the precision statistics for the determination of Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Table 12. Precision study for the determination of Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ y $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9}$.por FAAS.

Metal	Average con. (mg/L)	In the measurement (Analytical Repetitiveness)		Between measurements (Analytical reproducibility)	
		DE (mg/L)	DER (%)	DE (mg/L)	DER (%)
Li en (a)	0.76 0.72 0.76	0.0002 0.0043 0.0071	0.06 0.78 0.77	0.009 0.012 0.016	2.07 2.14 2.38
Li en (b)	0.69 0.701 0.701	0.0002 0.0040 0.0070	0.05 0.77 0.79	0.008 0.011 0.017	2.05 2.11 2.36

It is very favorable to show table 13, in which a recovery study is presented for the determination of Lithium in samples of (a) $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and (b) $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Table 13. Recovery study for the determination of Lithium in samples of (a) $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and (b) $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Metal	Conc. (mg/L)	Adicionado (mg/L)	Expected (mg/L)	Found (mg/L)	Error (%)
Li en (a)	0.76	0.50 1.52 2.50	1.23 2.28 3.28	1.24 2.22 3.30	90.6 97.4 97.6
					X ± DE: 97.77 ± 2.35
Li en (b)	0.701	0.50 1.55 2.55	1.25 2.30 3.30	1.27 2.24 3.32	85.7 97.4 97.6
					X ± DE: 98.85 ± 2.38

The analytical quantification of the calibration curve is widely used in the FAAS to know the optimal linear working interval for each chemical element studied. The optimization of the calibration curve for Li, allowed to delimit the optimal linear working interval; in this case it was from 0.0 to 76 mg Li/L.

The linear equation of the calibration curves for Li was: A = 0.1528 c + 0.0244 (r = 0.9995), thus these values were significant for the coefficient of linear correlation of Pearson (r). Table 14 shows the values obtained for the parameters of the equation in the calibration curve and

in the standard addition curve in the total determination of Lithium in (a) $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and (b) $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Table 14. Values obtained for the parameters of the equation in the calibration curve and in the standard addition curve in the total lithium determination in (a) $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and (b) $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Metal	Calibration Curve Equation	Standard Addition Curve Equation	Error (%)
Li in (a)	A = 0.1529c + 0.0008 r = 0.9998	A = 0.0420c + 0.0078 r = 0.9997	0.15
Li in (b)	A = 0.0419c + 0.0024 r = 0.9995	A = 0.0426c + 0.0022 r = 0.9996	0.13

The value of the detection limit was expressed three times in the standard deviation of the target, 3s; was 0.01 mg/L for the Li. The value of the limit of quantification was expressed ten times in the standard deviation of the target, 10s; which was 0.0333 mg/L for Li.

The characteristic concentration (Cc) of the lithium required to produce an absorption of 1% which is equivalent to a signal of 0.0044 absorbance units, was 0.021 mg/L for Li. Table 15 indicates the Limits of detection, quantification and instrumental sensitivity for the total determination of Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Table 15. Limits of detection, quantification and instrumental sensitivity of Lithium in $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$ by FAAS.

Limits and conc.	$Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$	$Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$
Detection limit [a](mg/L)	0.0002 (0.00001) [Ca.0.00002 (0.00001)][c]	0.0090(0.00030) [ca.0.00100 (0.00004)][c]
Limit of quantification (mg/L)	0.0654	0.0333
Characteristic concentration [b](mg/L)	0.0655 (0.065)	0,0282 (0,031)

[a]The values in parentheses were taken from (Shalbuyeva et al., 2007).
[b]The values in parentheses were taken from (Hyo et al., 2003).
[c]En mEq/L.

Conclusions

The method developed by flame photometry or FAAS was used to determine the concentration of Li in samples of two new ceramic materials or complex oxides $Li_6MgZr_3O_{10}$ and $Li_6ZnZr_3O_{10}$. By knowing the concentration of Lithium it was possible to determine the correct formula for these two ceramic materials, that is: $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$ and $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$. From these results we will proceed to determine the crystalline structure of both compounds.

It is paper mentioning that ceramic materials are generally obtained at elevated temperatures, above 1000°C. In this particular case, the two compounds contain lithium, which could happen is that at high temperatures the lithium volatilizes, so, when ignoring this loss, the determination of the crystalline structure would not be correct.

The determined values could be expressed in mEq/L units, which is an appropriate concentration. An average value of 76 ± 320 mg Li/L $Li_{5.53}Mg_{0.97}Zr_{2.93}O_{9.43}$; and 70.101 ± 0.551mg Li/L for $Li_{5.45}Zn_{0.96}Zr_{2.94}O_{9.35}$. The statistical data determined, such as, mean, standard deviation, coefficient of variation, etc. for the total concentration of Li, they helped the validation of the Atomic flame absorption spectrometry (FAAS) method in these two ceramic materials. So this method could be used to reliably know the concentration of Lithium in other ceramic compounds containing this chemical element.

In addition, the methods used were free of non-spectral interferences, presenting adequate levels of detection, quantification and analytical sensitivity.

Acknowledgments

Sponsored by Divisional project, CBI, UAM Azcapotzalco, “Synthesis and Cristaloquímico Study of Ceramic Materials”.

References

Burguera J.L., Burguera M. (2009). Determination of lithium at pellets of 100 mg. *Spect Acta Part B.,* 64: 451-458.

Cámara C., Fernández P., Pérez C., Vidal M. (2004). Toma y tratamiento de muestras. *Síntesis y Análisis*. Madrid (España). 49-51.

Castillo C. (2003). Efecto del litio sobre los niveles de magnesio plasmático y eritrocítico. Tesis de estudios profesionales, Universidad de Zulia, Maracaibo, Venezuela, Escuela de Bioanálisis, Facultad de Medicina, Departamento de Química.

Chávez Martínez Margarita, Hernández Martínez Leonardo, Soto Téllez María de la Luz, Goñi Cedeño Hermilo. (2015). Síntesis de dos nuevos óxidos complejos $Li_6MgZr_3O_{10}$ y $Li_6ZnZr_3O_{10}$. Memorias del VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química. UAM Azcapotzalco, Ciudad de México.

Das, S., A. Grewal y M. Banerjee. (2011). A brief review: Heavy metal and their analysis. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 11(1), p 213-218.

Escobedo Monge Marlene, Barrado esteban Enrique, Alonso Vicente C., Marugan de Miguelsanz José Manuel, (2018). Estudio comparativo entre la espectrofotometría de absorción atómica de llama y el método colorimétrico en el estado del Zinc sérico, *Nutrición clínica y dietética hospitalaria,* 38 (2), 128-133.

Grunze H. (2007). Study and determination of Lithium in blod by atomic absoption (GSAA). *Neuropsychiatrie,* 21(2), 110- 120.

Hans-Georg C. (2012). Trace Li by atomic absorption validation, *J. Analytical methods,* 29(2), 117-118.

Hyo Jung K., Jai Sung N., Yun Soo B., Byoung Joo G. (2003). Calcium-dependent prevention of neuronal apoptosis by lithium ion: Essential role of phosphoinositide 3-kinase and phospholipase C. *Molecular Pharmacology,* 64, 228-234.

Licata P., Trombetta D., Cristani M., Giofrè F., Martinoa D., Calò M., Naccari F. (2004). Lihium in brain cel, *Environ Int*. 30, 1-6.

Millán F., Ochoa M. (2001). Influencia del litio sobre los niveles séricos de calcio y magnesio en pacientes con desórdenes psiquiátricos. Universidad de Zulia, Maracaibo, Venezuela, Facultad de Medicina, Escuela de Bioanálisis, para obtener el título de Licenciada en Bioanálisis.

Perkin- Elmer. (2018). Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, Norwalk, USA. *January Review*. BC-1, BC-4.

Shalbuyeva N., Brustovetsky T., Brustovetsky N. (2007). Lithium desensitizes brain mitochondria to calcium, antagonizes permeability transition, and dimidishes cytochrome C release, *J. Biol. Chem.* 282(25), 18057-18068.

Skoog Douglas A., Holler F. James, Nieman Timothy A. (2001). Principios de análisis instrumental, 5a. edición, McGrawHill, capítulo 9 Espectometría de absorción atómica y fluorescencia atómica p 219; capítulo 10 Espectrometría de emisión atómica p 245.

Slater J. C. (1964). Atomic Radii in Crystal, *Journal of Chemical Physics*, 41, 3199, doi:10.1063/1.1725697.

Suliburska J., Szulińska M., Tinkov A. A. and Bogdański P. (2016). Effect of *Spirulina maxima* Supplementation on Calcium, Magnesium, Iron, and Zinc Status in Obese Patients with Treated Hypertension, *Biol. Trace Elem. Res*., 173, 1–6.

Vásquez A. Del C., Fernández D.R., Bello S.C., Ocando A.M., Rodríguez M.C., Semprún B.I., Hernández M., Colina M., Granadillo V.A. (2006). Determinación de litio en medicamentos de control psiquiátrico por espectrofotometría de absorción atómica de llama, *J. Rev Med Clin Condes,* 14 (2), 202-209.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis de pigmentos luminiscentes de aluminatos de tierras raras con estructura perovskita

Chávez García María de Lourdes*, Barrera González Adail, Aguillón Rodríguez Paola,
Alejo Hernández Moisés Alejandro, Rodríguez González Abigail, Vera Sánchez Mayra

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
*Autor para correspondencia: marilu@unam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
08/septiembre/2019

Palabras clave:
Perovskita, pigmento, luminiscencia

Keywords:
Perovskite, pigment, luminiscence

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue la síntesis de nuevas composiciones con estructura tipo perovskita con propiedades de color y luminiscencia, de: $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, por medio de la metodología de combustión de geles, el proceso se optimizó para desarrollar una combustión efectiva. Los pigmentos se caracterizaron para una estructura de tipo pervoskita por difracción de rayos X de polvos (DRX) y espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR). La coloración de los pigmentos de $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ fue amarilla, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ y $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ blanca y $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, rosa, con un tamaño de partícula de 43 a 54 nm. Los pigmentos se aplicaron sobre piezas cerámicas sin vidriar, hasta la temperatura máxima de este estudio de 900°C, comprobando su termoestabilidad. Los pigmentos al exponerlos a luz UV mostraron luminiscencia a longitudes de 254 nm y 365 nm.

ABSTRACT

The aim of this work was the synthesis of new ceramic pigments with perovskite structure: $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, by the gel combustion methodology; this process was optimized to obtain effective combustion of the gel. The products obtained were characterized by X-ray diffraction (DRX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The color observed for $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ was yellow; for $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ and $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ white and for $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ pink; with crystal size of 43-54 nm. The pigments were applied on unglazed ceramic pieces, to observe their thermostability at 900°C maximum temperature of this work. The pigments exposed to UV light were luminescence to wavelength of 254 nm and 365 nm.

Introducción

La demanda de pigmentos cerámicos con toxicidad baja o nula es un campo de investigación que está creciendo, en especial en los esmaltes para revestimientos de cerámicas para paredes y pisos, así como de cuerpo de gres porcelánico sin esmaltar (Costa et al., 2009). En México, la industria de los pigmentos y colorantes ha representado el 4% de la industria química nacional, la cual está unida fuertemente a las importaciones, creando un déficit comercial mayor a los EUA $ 100 mil al año. La industria nacional de pigmentos se ha sustentado en los derivados del TiO_2, con una representación del 87.6% de la producción total, mientras los pigmentos orgánicos el 12.4%, en 2018 (ANIQ). Por lo que, nuestro país requiere el panorama de los colorantes con investigación de pigmentos nuevos.

Los materiales cerámicos, con base en tierras raras están siendo investigados, debido a la versatilidad de la composición en sus estructuras, lo que los hacen adecuados en aplicaciones avanzadas en: pigmentos, fotoluminiscencia, magnéticas, materiales termo resistentes y catálisis, por mencionar algunas. Dentro de este campo no son muchas las investigaciones con tierras raras para el desarrollo de pigmentos cerámicos y la obtención de nuevos fotoluminiscentes. Los cuales podrían sustituir algunos tóxicos, debido a que la mayoría se preparan, con base en cationes de metales de transición como son el cobalto, el cromo, níquel, entre otros muchos. Y, con métodos novedosos de síntesis como la combustión de geles, en comparación con el tradicional método cerámico, el cual consume energía, generadora de contaminación (Chen et al., 2018; Lopjur et al., 2016).

Los aluminatos de tierras raras están siendo una alternativa en la obtención de pigmentos cerámicos nuevos con propiedades adicionales como la luminiscencia y sin toxicidad. En los materiales, las tierras raras imparten propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, dando valor estratégico, por lo que a nivel mundial han sido y continuarán siendo fundamentales para la sustentabilidad energética del futuro. Debido a su relevancia en nuestro país se han desarrollado innovaciones científicas en la búsqueda de tierras raras para su explotación (Coordinación de Innovación y Desarrollo). Los aluminatos de tierras raras con estructura de perovskita han sido estudiados por sus aplicaciones electrónicas, magnéticas, ópticas, y estructurales; en comparación con sus propiedades pigmentantes, los cuales son escasos (Grazenaite, 2018).

Los aluminatos de tierras raras son materiales funcionales inorgánicos con propiedades multifuncionales con aplicaciones extraordinarias y amplias.

La perovskita de $GdAlO_3$ con 4% at de Eu^{3+} fue sintetizada por primera vez, por reacción en estado sólido en pastillas (sobre los 90 MPa) a temperaturas aproximadas de 1350°C por 5 a 6 h en aire para investigar sus propiedades luminiscentes termoestables (Lopjur et al., 2016). Desde el punto estructural la perovskita ofrece ventajas debido a que los dos sitios catiónicos, en el caso del $GdAlO_3$, del Gd y el Al para la sustitución aliovalente, lo que ayuda en la creación de sitios vacantes, en donde se alojen otro tipo de cationes, como son el Eu^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+} en los sitios de Gd^{3+} y, en los de Al^{3+} por Cr^{3+} (Matos et al., 2010), perdiendo una serie de combinaciones creando un abanico de propiedades en el caso presente, de color y luminiscencia (Droseros et al., 2019).

El propósito de este trabajo fue investigar nuevas composiciones de aluminatos de tierras raras, por medio del método de combustión de geles, por el ahorro energético que significa, para estudiar sus propiedades de color y luminiscentes. Su caracterización se hará por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR), lámpara de UV y aplicación del color sobre piezas cerámicas sin vidriar.

Método gel-Combustión

El método de combustión de geles produce polvos finos de tamaño nanométrico, homogéneos y de pureza alta; su procesamiento se lleva a cabo a temperaturas de bajas, con tiempos cortos de reacción y montaje experimental sencillo, lo que conlleva costos bajos de síntesis. En comparación con otras metodologías, como cerámico o de estado sólido, cuyo requerimiento son temperaturas superiores a los 1000°C y tiempos prolongados de reacción. El método de combustión parte, de preferencia de los nitratos metálicos, disueltos en agua, junto con un combustible orgánico, como la urea, que es uno de los más utilizados, la reacción se desarrolla con agitación continua de 30 a 50°C hasta la formación de un gel. A continuación el sistema se somete a la temperatura de combustión de la urea a, aproximadamente, a 500°C, hasta la ignición, con la generación de una llama brillante que se propaga en el sistema en segundos, finalmente se obtiene una espuma sólida, la cual se moltura para su caracterización (Chavarriaga Miranda & Restrepo Baena, 2017).

Metodología

Material

Los reactivos utilizados fueron grado analítico: óxido de gadolinio, Gd_2O_3; óxido de europio, Eu_2O_3; óxido de erbio Er_2O_3; óxido de praseodimio, Pr_2O_3 nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Agua desionizada, H_2O; ácido nítrico, HNO_3; alúmina, Al_2O_3 y, urea CH_4NO_2, como combustible.

Equipo

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La caracterización de las fases se realizó, en un difractómetro Siemens D5000, radiación de CuKα1 filtrada con Ni, λ= 1.5406 Å, con una constante de tiempo de 0.4 s, una constante de paso angular de 0.02 a 30 Kv y 25 mA, de 10° a 70° de 2Θ.

El tamaño de las partículas se calculó con la ecuación de Scherer:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

Ecuación 1. Ecuación de Scherer.

donde k es la constante de Scherer (0.94), λ es la longitud de onda de los rayos X (1.54060 Å), B es el ancho medio máximo, θ es el ángulo de Bragg de la señal con intensidad más alta del difractograma (Upadhyay et al., 2015).

Espectroscopía de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de los modos de vibración, de los compuestos, se efectuó en un equipo Fourier, Bruker Vector 22 FTIR, en infrarrojo medio de 4000 a 400 cm^{-1}.

Síntesis 1. Al_2O_3 con 4 g urea

La síntesis de $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ se inició con el pesaje estequiométrico de los óxidos metálicos; los cuales se disolvieron con HNO_3 adicionado por goteo, con agitación constante, hasta su disolución, figura 1a. Con adición posterior de agua desionizada y 4g de urea como combustible; la agitación se continuó con calentamiento a 40°C para promover la formación de un gel, una vez obtenido, el sistema se sometió a la temperatura de combustión de la urea, aproximadamente a los 500°C, figura 1b. Al cabo de 5 min se inició la ignición del gel, con una flama débil que se propagó por el sistema, figura 1c, para finalmente obtener, en unos segundos, la formación de una espuma seca, figura 1d. La cual se molturó para la caracterización del producto sólido por DRX y FTIR.

Síntesis 2. Al_2O_3 con 8 g urea

Síntesis 3. $Al(NO_3)_3$ con 10 g urea

En un segundo intento, por encontrar las condiciones de síntesis y mejorar la reacción, debido a que la combustión para la síntesis de los compuestos: $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, con alúmina y 4 g de urea, no se observó la flama esperada, se decidió aumentar la cantidad de combustible a 8 g. Con estas condiciones se presentó una flama más intensa, aunque la espuma seca no mostró homogeneidad, con porciones de los óxidos precursores sin reacción. Con el objetivo de concretar la síntesis se aumentó a 10 g la cantidad de urea y se sustituyó la alúmina por nitrato de aluminio. A partir de estas condiciones se obtuvo la combustión esperada con una flama brillante y la formación de una espuma seca homogénea, de forma casi instantánea. Con esta metodología y condiciones se sintetizaron las compuestos de $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ y $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$. El producto sólido de cada una de las reacciones se caracterizó por FTIR y DRX, para hacer el seguimiento y comprobar la eficiencia de los procedimientos empleados.

Figura 1. Método de combustión de geles en la obtención de los pigmentos.

Los compuestos sintetizados por combustión de geles, fueron sometidos a 900 °C, durante 12 h, para finalizar la cristalización, para ser estudiados por DRX y FTIR.

Resultados y discusión

Caracterización

Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización del $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ por DRX, no fue sencilla debido a que son composiciones nuevas, el análisis de las señales se identificaron, con una fase de composición de tipo perovskita: $Pr_{0.8}Eu_{0.2}AlO_3$ (d_{hlk}(Å):3.760_3,2.652x,1.880_3; JCPDS 04-014-2973), figura 2. La caracterización del $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, por DRX, fue similar a las de europio praseodimio, las distancias interplananres se definieron en coincidencia con la de una fase perovskita del tipo $Gd_{0.05}Eu_{0.05}AlO_3$ (d_{hlk}(Å): 2.637x,3.735_8,1.520_3; JCPDS 00-064-0716), figura 2.

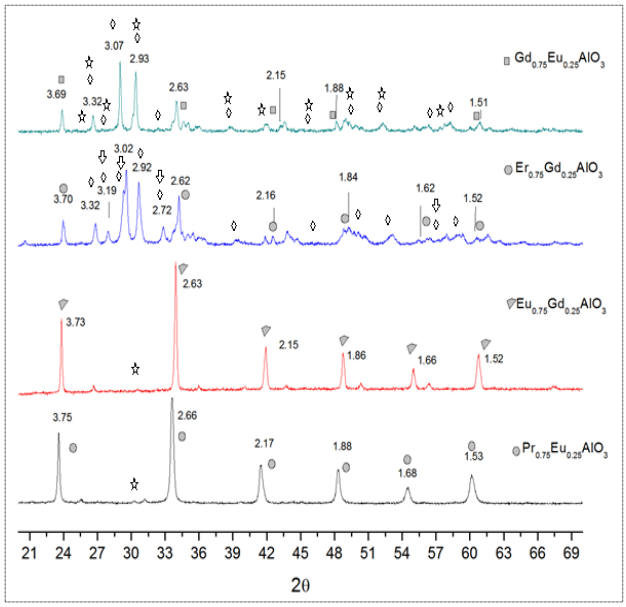
En la composición $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ se obtuvo una mezcla de fases, con la perovskita deseada, con las señales de una fase de composición de $Gd_{0.95}Eu_{0.05}AlO_3$ (d_{hlk}(Å): 2.636x,3.732_5,2.620_3; JCPDS 04-014-2973), junto con las señalas de los óxidos precursores, de Gd_2O_3 (d_{hlk}(Å): 2.961x,2.820_7,2.752_7, JCPDS 00-012-0474) y Eu_2O_3 (d_{hlk}(Å): 2.976_8,2.843_8,2.778x; JCPDS 00-034-0072), figura 2.

El difractograma del $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ se identificó con $ErAlO_3$ (d_{hlk}(Å):3.710_5,2.611_x,2.581_3; JCPDS 00-024-

0396), y la mezcla de las fases de los óxidos precursores de gadolinio y erbio: (d_{hlk}(Å): 2.961$_x$;2.820$_7$;2.752$_7$; JCPDS 00-012-0474) y (d_{hlk}(Å): 2.637$_4$,3.045x,1.864$_4$; JCPDS00-008-0050), respectivamente.

Los cuatro pigmentos estudiados presentaron las señales características de una fase de estructura de tipo perovskita; sólo las composiciones $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, estuvieron acompañadas de los óxidos precursores, que, al ser sometidas a temperatura, de 900°C, por 12 h, sus señales mostraron por DRX una disminución, indicativas de que, la temperatura no fue suficiente.

La metodología empleada se mejoró, por medio del uso de un 100% y 150% más de la cantidad de urea calculada teóricamente; debido a las pérdidas de la misma, debido a que las reacciones se llevaron a cabo de forma abierta por medio de un mechero Bunsen en una campana de seguridad. El cambio de reactivo al nitrato de aluminio ayudó en la solubilidad y dispersión homogénea en la formación del gel, lo que ayudó en la disminución de la energía de activación de la combustión, en vez de usar alúmina como precursor que es una sustancia refractaria difícil de reaccionar.



◊Gd_2O_3;☆ es Eu_2O_3; ⇩ es Er_2O_3

Figura 2. Difractogramas de rayos X de los pigmentos sintetizados después de la calcinación 900°C, 12 h.

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

El análisis FTIR para $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ y $Pr_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ con alúmina y nitrato de aluminio, como precursores, con 10g de urea, figura 3(c-f), mostró señales entre 650 cm^{-1} y 700 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones de estiramiento, relacionadas a los enlaces M-O; las bandas en 498 y 512cm^{-1} se correlacionaron al enlace debidas a Eu-O, 400cm^{-1} al Gd-O y 423cm^{-1} al Pr-O (Upadhyay et al., 2015). Por medio de los espectros se comprobó que la síntesis, con el nitrato de aluminio tuvo un desempeño mejor, que con la alúmina.

Los $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, por FTIR, figura 3(a y b), preparados con el nitrato de aluminio y 10g de urea, mostró señales a 535 y 587 cm^{-1} atribuidas a las vibración de los enlaces Gd-O; a 435 cm^{-1} del Eu-O; en 552 cm^{-1} del Er-O y a 437 cm^{-1} para Gd-O. Así como, las bandas situadas a menos de 600 cm^{-1} se relacionaron a las interacciones M-O, (M = Gd^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+} y Eu^{3+} (Saine & Husson, 1984). En cuanto a las señales múltiples se atribuyeron a los precursores, debido a que la temperatura de cristalización no fue suficiente.

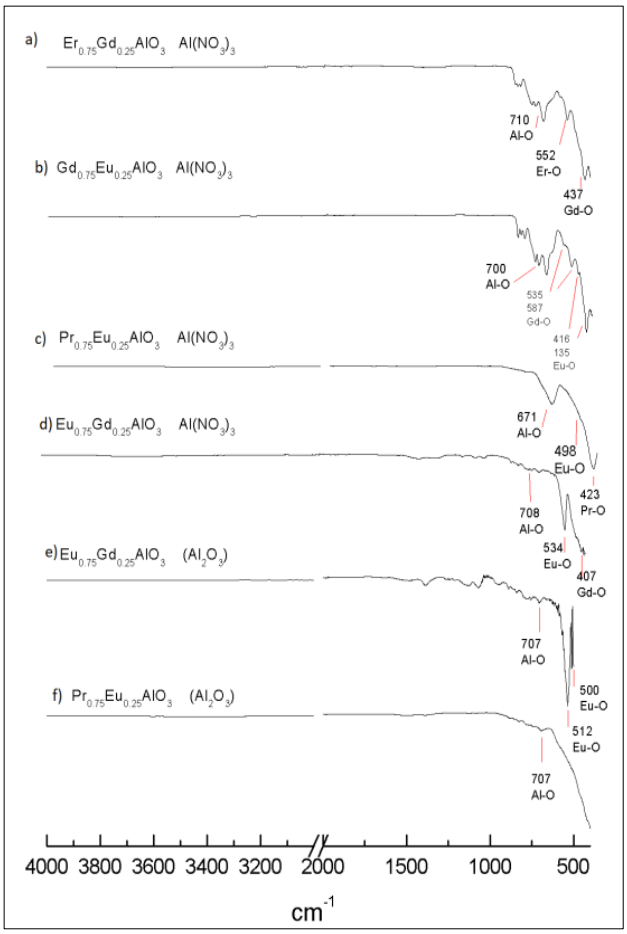


Figura 3. Espectros FTIR para los pigmentos a 900°C, 12h, con 10 g de urea.

Coloración y luminiscencia

Las propiedades de los pigmentos cambiaron con relación a las condiciones experimentales de síntesis, según se observa en la tabla 1. En el caso del pigmento de $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ la coloración y la luminiscencia presentó un color marrón, junto con la ausencia de luminiscencia, cuando se usó alúmina tanto con 4 g, como con 8 g de urea. Al cambiar de alúmina al nitrato de aluminio como

precursor, junto con un aumento de la urea a 10 g, su coloración se tornó de marrón a amarillo y presentó luminiscencia, expuesto a luz UV de 254 nm.

En cuanto al pigmento $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, tuvo una coloración blanca, con luminiscencia a 254 nm, independiente de las condiciones de reacción, tabla 1. El $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ presentó una coloración blanca y el $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ rosa, ambos fueron luminiscentes a 365 nm, tabla 2.

Tabla 1. Características de coloración y luminiscencia para $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$.

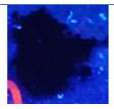
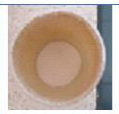
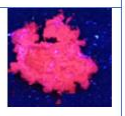
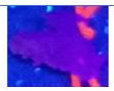
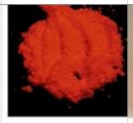
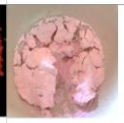
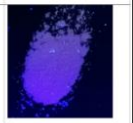
Pigmento / Metodología	Pigmento $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$	Luminiscencia a λ=254nm.	Pigmento $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$	Luminiscencia a λ=254nm.
4g Urea y Al_2O_3		No presenta.		
8g Urea y Al_2O_3				
10g Urea y $Al(NO_3)_3$				

Tabla 2. Características de coloración y luminiscencia para $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ y $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$.

Pigmento / Metodología	$Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$	Luminiscencia λ=365nm.	$Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$	Luminiscencia λ=254nm.
10g Urea y $Al(NO_3)_3$				

Aplicación sobre cerámica

Los pigmentos de $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$, $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ se aplicaron en piezas cerámicas sin vidriar, a 900°C, por 48 h, con el objetivo de probar su termoestabilidad, una de las características de los pigmentos cerámicos.

Figura 4. Pigmentos sobre cerámica, a 900°C.

El estudio de los pigmentos sobre las superficies cerámicas fue exitoso, debido a que su color es estable térmicamente hasta la temperatura máxima del estudio presente a los 900°C, figura 4; lo que indicó que no se dio una reacción sobre el medio utilizado, estas dos características son importantes en un pigmento.

Conclusiones

Se sintetizaron nuevas composiciones de perovskitas cúbicas: $Pr_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, por el método de combustión de geles. Confirmadas por sus análisis de DRX y FTIR.

El color de los pigmentos de $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ amarillo, $Eu_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ blanco, $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ blanco $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$ rosa, fue estable hasta los 900°C, temperatura máxima de este trabajo. En cuanto a la coloración del $Pr_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ cambió de marrón a amarillo, en función de las condiciones de reacción. Los cuatro pigmentos a longitudes de onda 254 nm y 365 nm mostaron comportamiento fotoluminiscente Las perovskitas se aplicadaron como pigmentos sobre piezas cerámicas sin vidriar, soportando la temperatura máxima de este trabajo de 900°C, sin cambio de color, ni reacción superficial en el medio, lo que comprobó su termoestabilidad.

Las perovskitas $Gd_{0.75}Eu_{0.25}AlO_3$ y $Er_{0.75}Gd_{0.25}AlO_3$, por DRX y FTIR, presentaron señales adicionales de los óxidos precursores, por lo que se sugiere aumentar la temperatura y el tiempo de cristalización hasta la obtención de una fase.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del Proyecto PAPIME (DGAPA PE2077189) y del Proyecto PAIP (5000-9038) de la Facultad de Química ambos de la UNAM. Los autores agradecen a la M. en C. Salcedo y a la Q. Gutiérrez, de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

Referencias

ANIQ - Anuario Estadístico de la Industria Química, Volumen y producción Pigmentos y cerámicos. (n.d.). Retrieved July 1. (2019). from http://www.aniq.org.mx/webpublico/notas/anuarioesta disticoiq.asp

ANIQ-Estadísticas de la IQ. (n.d.). Retrieved July 1. (2019). From ttp://www.aniq.org.mx/webpublico/InformacionIQ.asp#home. *Coordinación de Innovación y Desarrollo* - UNAM. (n.d.). Retrieved July 1, 2019, from http://www .innovacion.unam.mx/comunicado_114.html

Chavarriaga Miranda, E. A., & Restrepo Baena, O. J. (2017). Obtención de Pigmentos Inorgánicos para la Industria Cerámica por Síntesis Alternativa de Combustión en Solución. *Scientia et Technica*, 20, 3, 234.

Chen Q., Li J., & Wang W. (2018). Synthesis and luminescence properties of Tb^{3+}/Eu^{3+} co-doped $GdAlO_3$ phosphors with enhanced red emission. *Journal of Rare Earths*, 36, (9), 924–930. https://doi.org/10.1016/J.JRE.2018.01.014

Coordinación de Innovación y Desarrollo-UNAM. (Accesed: 1st July 2019). Available at http://innovacion.unam.mx/comunicado_114.html.

Costa C., Ribeiro M.J., Hajjaji W., Seabra M.P., Labrincha J.A., Dondi M., Cruciani G. (2009) Ni-doped hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$): A new turquoise blue ceramic pigment, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2671-2678.

Droseros N., Dänekamp B., Tsokkou D., Boix P. P., Banerji N. (2019). Charge injection and trapping at perovskite interfaces with organic hole transporting materials of different ionization energies. *APL Materials*, 7 (4).

Grazenaite E., Jasulaitiene V., Ramanauskas R., Kareiva A. (2018). Sol–gel synthesis, characterization and application of lanthanide-doped cobalt chromites (CoCr2–xLnxO4; Ln = Tm3+ and Yb3+). *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (9), 3361–3368.

Lojpur V., Ćulubrk S., Medić M., Dramicanin M. (2016). Luminescence thermometry with Eu^{3+} doped $GdAlO_3$. *Journal of Luminescence*, 170, 467–471.

Matos M.G., Calefi P.S., Ciuffi K.J., Nassar E.J. (2011). Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorganica Chimica Acta, 375*, (1), 63–69.

Saine M. C., Husson E. (1984). Etude vibrationnelle d'aluminates et de gallates de terres rares-IV. Aluminates de samarium et d'europium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 40 (8), 733–738.

Upadhyay K., Tamrakar R. K., Dubey V. (2015). High temperature solid state synthesis and photoluminescence behavior of Eu3+ doped $GdAlO_3$ nanophosphor. *Superlattices and Microstructures,* 78, 116–124.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Obtención de compositos con propiedades cementantes mediante la adición de fibras capilares

Carreto Cortés José Martín Enrique[1*], García Mejía Tania Ariadna[2], Monroy Córdova Luís Felipe[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad nacional Autónoma de México, Ciudad de México. C.P. 04510. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Coordinación Estructuras. Av. Universidad 3000, Col. Universidad nacional Autónoma de México, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: zacatelco@yahoo.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
Compositos, fibras naturales, tepetate

Keywords:
Composites, natural fibers, tepetate

RESUMEN

El interés del presente trabajo fue encontrar las condiciones que permitieran desarrollar y potencializar, de manera accesible, compositos con propiedades cementantes a partir de una matriz de tepetate reforzada con fibras capilares, para incrementar significativamente su resistencia a la compresión. La fibra capilar imparte propiedades mecánicas aceptables al material compuesto, especialmente resistencia a la compresión, que es superior a la del testigo, sin adición de fibra capilar La incorporación de 8 % en peso de CaO como material de refuerzo a la matriz de tepetate incrementa significativamente la resistencia a la compresión de las muestras. Los resultados obtenidos muestran que la resistencia a la carga de los compositos generados se incrementa significativamente con respecto a la matriz de tepetate, 2.68 Kg/m^2, siendo más significativa en los compositos que contienen 5% en peso de fibras capilares y 8% de CaO, 49.83 Kg/m^2.

ABSTRACT

The aim of the present work was to find the conditions that allowed developing and potentializing, in an accessible way, composites with cementing properties from a matrix of tepetate reinforced with capillary fibers, to significantly increase their resistance to compression. The hair fiber imparts acceptable mechanical properties to the composite material, especially compressive strength, which is superior to that of the control, without the addition of hair fiber The incorporation of 8% wt of CaO as a reinforcing material to the tepetate matrix increases significantly The compressive strength of the samples. The results obtained show that the load resistance of the generated composites is significantly increased with respect to the tepetate matrix, 2.68 Kg/m^2, being more significant in composites containing 5% wt of hair fibers and 8% wt of CaO, 49.83 Kg/m^2.

Introducción

En la actualidad el principal problema que afecta a la industria del cemento Pórtland son las repercusiones medio ambientales que tiene la fabricación de dicho material. La producción de este conglomerante genera grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera debido a la descomposición de las calizas empleadas en su manufactura, así como al consumo de combustibles fósiles necesarios para llevar a cabo dicho proceso, lo que sitúa a esta industria como una de las principales emisoras de gases de efecto invernadero (Rendón et al., 2015). Desde que el uso de las fibras de asbesto fue relacionado con riesgos potenciales para la salud, en los últimos años se ha intensificado el estudio para desarrollar materiales más sostenibles empleando fibras vegetales como refuerzo del cemento con el objetivo de mejorar su resistencia y rigidez. El interés de los compuestos reforzados con fibras naturales se ha incrementado significativamente en los últimos años, debido a sus numerosas ventajas, como bajo costo, biodegradabilidad, naturaleza ecológica y buenas propiedades mecánicas de los materiales obtenidos (Begum K. and Islam M.A., 2013). A pesar de que la mayoría de las investigaciones realizadas muestran resultados alentadores, el uso de las fibras vegetales y animales dispersas en matrices de cemento presenta deficiencias en cuanto a su durabilidad (Nkem, 2015). La principal causa es la pérdida de resistencia de las fibras por la alcalinidad de la matriz, cambios volumétricos de las fibras, además del ataque de microorganismos en ambientes húmedos (Pacheco y Jalali, 2011).

Actualmente, el campo de aplicación de materiales compuestos es muy amplio, incluyen la industria automotriz, artículos deportivos, ingeniería, defensa, marina y aeroespacial (Sanjay y Yogesha, 2016). Investigaciones recientes en el campo de los materiales compuestos, muestran que existe la tendencia hacia el cambio de fibras sintéticas, como vidrio, carbono y aramida, por fibras naturales, vegetales y animales, como sisal, cáñamo, fibra de coco, algodón, bambú, yute, cáscaras de arroz, lino, pelo de llama, caballo y plumas de ganso (Diaz, 2016). El uso de fibras naturales como materiales de refuerzo existe desde hace más de 2000 años. Los egipcios fabricaron ladrillos de barro reforzados con paja seca y juncos de papiro entre 1200-1400 a. c. El pelo de caballo también se usó en algunos casos para mejorar las propiedades mecánicas de los morteros (Wycliff et al., 2018). En los últimos 20 años se ha presentado gran interés en el desarrollo y estudio de compositos, a base de arcillas reforzadas con diferentes fibras naturales y sintéticas (Vettorelo and Clariá, 2014), con aplicaciones estructurales, que generalmente son empleados en la industria de la construcción.

El desarrollo tecnológico, la demanda de nuevos productos y la necesidad de materiales que puedan ser reciclados, han influenciado el estudio y desarrollo de materiales con mejores propiedades mecánicas a base de arcillas reforzadas con diversas fibras. El tepetate es uno de los materiales más antiguos y ampliamente usado para la construcción (Vettorelo y Clariá). El término tepetate incluye materiales que tienen diferentes grados de cementación o compactación, los cuales pueden ser desde muy débiles hasta extremadamente fuertes; es considerado un material de origen volcánico, inerte al no variar su volumen por cambios de humedad, ampliamente usado en la industria de la construcción como terraplenes para pavimentos o como material de sustitución bajo las cimentaciones; es económico, con buenas propiedades térmicas y no requiere procesos de sinterizado, por lo que su uso permite un ahorro de energía y preserva el medio ambiente (Zebrowski, 1992). En general están compuestos aproximadamente de 70% de arena, de 20 a 30% de material fino y 10% de grava, con una distribución granulométrica uniforme, con poca o nula plasticidad y una resistencia mecánica promedio de 0.9 Kg/cm^2.

En la actualidad los diferentes estudios sobre este material se orientan a incrementar sus propiedades mecánicas mediante, la formación de materiales compuestos, los cuales pueden ser reforzados con cal así como con fibras vegetales o sintéticas

El interés del presente trabajo fue encontrar las condiciones que permitieran desarrollar y potencializar, de manera accesible, compositos a partir de una matriz de tepetate reforzada con fibras capilares, para incrementar significativamente su resistencia a la compresión.

Metodología

Se realizó la formación de materiales compuestos a partir de tepetate (malla 20) como matriz, empleando diferentes porcentajes cal, 0-12% en peso, así como de fibras vegetales y capilares, con una longitud aproximada de 2cm, en el intervalo de 0 a 10 % en peso, como material reforzante. Para determinar la resistencia a la carga (RC) de los compositos generados, cada composición fue homogenizada en seco, posteriormente se adicionó agua hasta formar una pasta manejable con la que se formaron probetas cilíndricas de 2.5 cm de diámetro, 5.1 cm de longitud y un volumen de 25.03 cm^2, aplicando una presión de 0.2 Ton. Se dio un tiempo de curado de 240 horas a temperatura ambiente y posteriormente se sometieron a carga vertical (prensa universal) hasta que se presentó la falla, figura 1. Cada composición fue realizada por triplicado para obtener un valor representativo de cada uno de los compositos generados.

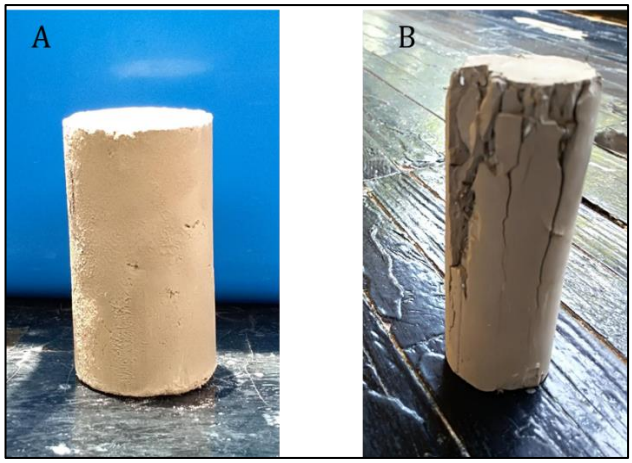


Figura 1. A. Probetas generadas, **B.** Probetas con falla después de aplicarle la carga vertical aplicada.

Resultados y discusión

Compositos tepetate-fibras naturales

Para determinar el efecto que tiene la adición de fibras capilares respecto a una fibra vegetal, dispersas en una matriz de tepetate, se generaron compositos con fibras de maguey y fibras capilares, como fase dispersa, en el intervalo de 0 a 10% en peso de cada fibra. Los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión se muestran en la tabla 1. Se observa que, en general, las probetas que contienen fibra capilar presentan un incremento del 12%, en el valor de resistencia a la carga, comparadas con las muestras con fibras de maguey, siendo el 7.5% en peso de fibras capilares el valor máximo de RC (17.08 Kg/cm^2), figura 2.

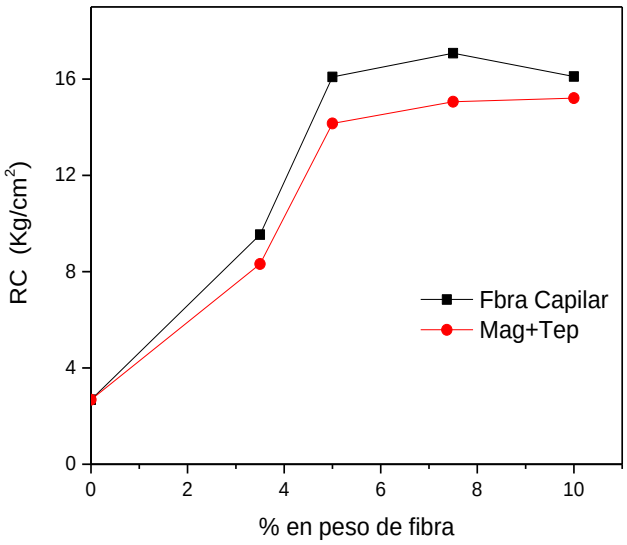


Figura 2. Resistencia a la carga de los compositos de tepetate en función del contenido de fibras de maguey y capilares.

Tabla 1. Resistencia a la carga de compositos con fibras naturales.

% en peso de fibra	RC Kg/cm^2 (fibra de maguey)	RC Kg/cm^2 (fibra capilar)
0.0	2.68	2.68
3.5	8.32	9.54
5.0	14.16	16.09
7.5	15.06	17.08
10.0	15.21	16.11

Compositos tepetate-CaO

Con la finalidad de incrementar resistencia a la carga de los compositos cementantes con matriz de tepetate, se adicionaron diferentes porcentajes de CaO al tepetate. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2. Como puede observarse, el valor máximo de resistencia a la carga (31.95 kg/cm^2), para este tipo de compositos se presenta en muestras que contienen un 8% en peso de CaO.

Tabla 2. Porcentaje de CaO adicionado a la matriz de tepetate y resistencia a la carga con 240 h de curado.

% en peso de CaO	RC Kg/cm^2
0.0	2.68
2.0	3.07
4.0	15.30
6.0	22.02
8.0	31.95
10.0	30.5
12.0	29.52

Compositos tepetate-CaO-fibras naturales

Para la elaboración de todos los compositos de tepetate con fibras capilares, se adicionó 8% en peso de CaO para incrementar las propiedades cementantes de las muestras. La tabla 3 muestra los diferentes porcentajes de fibra capilar que se adicionaron a cada una de las composiciones realizadas, así como la magnitud de la RC observada.

Tabla 3. Resistencia a la carga de compositos con 8% en peso de CaO con fibras de maguey capilares.

% en peso de fibra	RC Kg/cm^2 (fibra de maguey)	RC Kg/cm^2 (fibra capilar)
0.0	31.02	31.02
3.5	33.04	37.45
5.0	43.10	49.83
7.5	35.02	36.57
10.0	35.45	36.13

Como puede apreciarse en la figura 3, los compositos adquieren su valor máximo de RC a una concentración de 5% en peso de fibra natural, siendo mayor en las muestras que contienen fibras capilares.

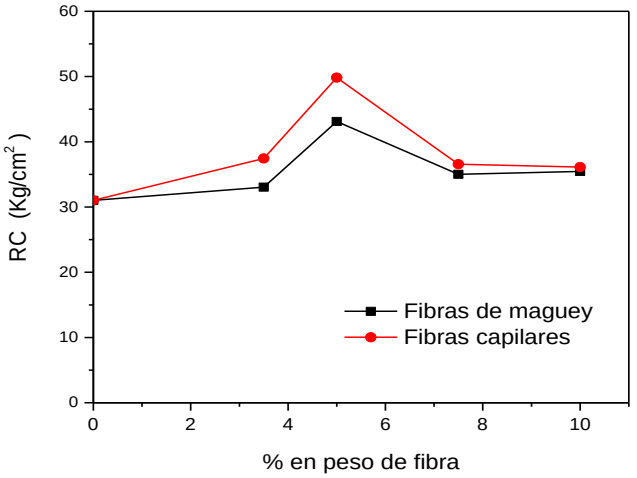


Figura 3. Variación de la resistencia a la carga el contenido de fibras en compositos con 8% en peso de CaO.

Los resultados obtenidos muestran que la resistencia a la carga de los compositos generados se incrementa con respecto a la matriz de tepetate (2.68 Kg/m^2), siendo más significativa en los compositos que contienen %5 en peso de fibras capilares y 8% de CaO (49.83 Kg/m^2), figura 4.

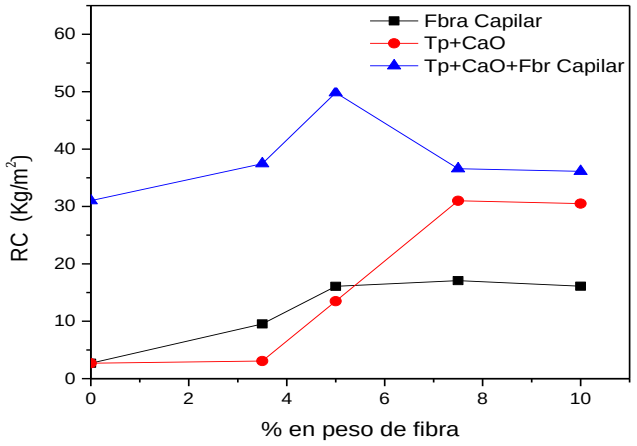


Figura 4. Resistencia a la carga de los compositos generados en función del contenido de CaO y fibra capilar.

Conclusiones

Se desarrollaron compositos, con propiedades cementantes, de tepetate reforzados con fibras naturales vegetales y capilares. La incorporación de 8% en peso de CaO como material de refuerzo a la matriz de tepetate incrementa significativamente la resistencia a la compresión de las muestras. Los compositos de tepetate con CaO y 5% en peso de fibras capilares presentan mayor resistencia a la carga que las fibras vegetales.

La fibra capilar imparte propiedades mecánicas aceptables al material compuesto, especialmente resistencia a la compresión, que es superior a la correspondiente al testigo, sin adición de fibra capilar.

El sistema en estudio permitió desarrollar, de manera accesible una serie de nuevos compositos, siendo una opción para abordar la formación de materiales compuestos en el área docente.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido por la Facultad de Química, UNAM, mediante el proyecto PAPIME, DGPA, PE207718.

Referencias

Begum K., Islam M.A. (2013). Natural Fiber as a substitute to Synthetic Fiber in Polymer Composites: A *Review. Res. J. Engineering Sci.,* 2: 46-53.

Diaz P. (2016). Concreto reforzado con fibra natural de origen animal (plumas de aves). Ingeniería: *Ciencia, tecnología e innovación.,* 3(2) 92-95.

Lotfi A., Li H., Dzung P., Gangadhara P. (2019). Natural fiber–reinforcedcomposites: A review on material, manufacturing and machinability. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 5:1-47.

Nkem A., Olaoluwa J. (2015). Use of Coconut Husk Fiber for Improved Compressive and Flexural Strength of Con-crete. International *Journal of Scientific & Engineering Research,* 6(2) 968-974.

Pacheco-Torgal F., Jalali S. (2010). Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. *Constr. Build Mater.,* 25: 575-581.

Rendón M., Fernández A., Palomo A., Martínez M., Torres A., Pérez J. (2015). Desarrollo de nuevos cementos: Cementos alcalinos y cementos híbridos. Instituto Mexicano del Transporte, No. 444, Sanfandila, Qro.

Vettorelo P. y Clariá J. (2014). Suelos reforzados con fibras: El estado del arte y aplicaciones. *Rev. FCEFYN.,* 1: 27-34

Wycliff O. Ondiek, Harrison T. Ngetha, James N. Keraita, Jean B. Byiringiro. (2018). Investigating the Effect of Fiber Concentration and Fiber Size on Mechanical Properties of Rice Husk Fiber Reinforced Polyester Composites. *International Journal of Composite Materials,* 8(5) 105-115.

Zebrowski Claude. (1992). Los suelos volcánicos endurecidos en América Latina: *Terra*, 10, 15-23.

Sanjay M. y Yogesha B. (2016). Studies on Mechanical Properties of Jute/E-Glass Fiber Reinforced Epoxy Hybrid Composites. *J. Miner. Mater. Charact Eng.,* 4(1) 15-25.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Uso de residuos industriales y metacaolinita para la síntesis de geopolímeros

De la Rosa Montiel Johan Samuel, Suárez Meneses Jesús Valerio, Carreto Cortés José Martín Enrique, Chávez García María de Lourdes, García Mejía Tania Ariadna*

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Av. Universidad No. 3000, UNAM, Ciudad de México. Coyoacán. C.P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: mctaniagm@comunidad.unam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
31/agosto/2019

Palabras clave:
Geopolímero, metacaolinita, residuos industriales

Keywords:
Geopolymer, metakaolinite, industrial waste

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto del reemplazo de metacaolinita por residuos industriales de vidrio (0, 10, 20, 30, 40 y 50%) en geopolímeros basados en metacaolinita, sobre su resistencia a la compresión. La composición química de los residuos industriales basada en SiO_2, CaO y Na_2O, los clasifica como sódico-cálcico. Las técnicas de caracterización empleadas (DRX y FT-IR) permitieron corroborar la geopolimerización. Los geopolímeros de metacaolinita sustituidos con 10 y 20% por residuos industriales mostraron, respectivamente, una resistencia a la compresión de 21.21 y 18.04 MPa después de 3 días de curado. La sustitución de un 50% de metacaolinita por residuos industriales disminuyó significativamente su resistencia de 20.92 a 3.42 MPa, lo que representa una disminución del 83.65%. Debido a lo anterior, los residuos industriales tienen el potencial para reemplazar un 20% de la metacaolinita en la síntesis de geopolímeros.

ABSTRACT

In the present work was evaluated the effect of the replacement of metakaolin by industrial glass waste (0, 10, 20, 30, 40 y 50%), of metakaolin-based geopolymers, on compressive strength. The chemistry composition of industrial waste based in SiO_2, CaO and Na_2O, classifies them as sodium-calcium. The characterization techniques (XDR and FT-IR) allowed to corroborate the geopolymerization. The geopolymers of metakaolin substituted with 10 and 20% by industrial waste showed, respectively, a compression strength of 21.21 and 18.04 MPa after of 3 day of curing. The substituted of a 50% of metakaolin by industrial waste decrease significative its strength of 20.92 and 3.42 MPa that representative a decrease of 83.65%. Due to the above, industrial waste have the potential from replaced 20% of the metakaolin in the synthesis of geopolymers.

Introducción

Los geopolímeros (GP) son materiales cementantes de tercera generación, que han recibido particular interés en últimos diez años, en el reemplazo parcial o total del cemento Portland ordinario (CPO) en concretos y morteros (Asim et al., 2019). La producción de CPO es la responsable del consumo de 3.2 GJ de energía por tonelada de cemento, derivadas de la extracción de materias primas, la calcinación de la roca caliza, la molienda y el transporte, además de las emisiones de aproximadamente 810 kg de CO_2, 1 kg de SO_2 y 2 kg de NO_x por tonelada de cemento (Wu et al., 2019). Por lo tanto, se han estudiado diferentes alternativas al CPO, de las cuales, los geopolímeros se perfilan como una alternativa prometedora. Debido, a su resistencia mecánica, química y térmica, durabilidad, contracción y permeabilidad bajas, además de que se obtienen a partir residuos industriales, ricos en sílice y alúmina, a temperaturas entre 25-90°C (Gartner y Sui, 2018; Wu et al., 2019).

La activación de aluminosilicatos en un medio altamente alcalino produce un material mecánicamente resistente, llamado geopolímero. El cual, se forma a través de una serie de reacciones de disolución, polimerización por condensación y precipitación, para formar una red tridimensional basada en unidades SiO_4 y AlO_4 (Ji y Pei, 2019). Diferentes aluminosilicatos son empleados como precursores: arcillas, arcillas calcinadas, desechos agrícolas, industriales y mineros. De los cuales, metacaolinita (MC), ceniza volante (CV) y escoria de hierro (EH) se han utilizado ampliamente. La reactividad, composición química y la disponibilidad local de la metacaolinita han permitido que sea considerada como uno de los principales precursores en la síntesis de GP (Wang et al., 2015; Wu et al., 2019). Donde los GP a base de MC han demostrado estabilidad térmica (> 900°C) y densidad baja. No obstante, el uso de caolinitas comerciales incrementa su costo, lo que limita su producción a gran escala. Así también, la demanda de agua de las caolinitas naturales conduce a una porosidad mayor, formación de grietas y contracción por secado en comparación con los GP basados en CV o EH (Ogundiran y Kumar, 2016). La adición de CV y EH a la MC ha demostrado incrementar la resistencia mecánica, disminuir la permeabilidad y la demanda de agua.

Existe un interés continuo por utilizar diversos residuos industriales susceptibles de ser activados alcalinamente para la síntesis de GP. El alto contenido de silicio y aluminio amorfo presentes en el vidrio, además de su alta solubilidad en medio alcalino (pH> 9), representa un área de oportunidad (Puertas y Carrasco, 2014). Es por ello, que el uso de residuos de vidrio en los países sub y desarrollados es cada vez más frecuente, lo que está asociado con las políticas ambientales, ya que tanto el sector industrial, comercial y urbano generan grandes cantidades de desechos. Tan solo en el año 2014, México, tuvo a una producción de 2.6 millones de toneladas de este desecho, de los cuales, solo el 12% se recicla (Butler y Hooper, 2011). Y del 10 al 30 % del vidrio reciclado se utiliza como materia prima para la fabricación de nuevos materiales de vidrio; lo que deja un excedente para otras alternativas (Rivera et al., 2018).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la viabilidad del uso de residuos de industriales (vidrio) como fuente de silicio en la producción de geopolímeros, así como el efecto del reemplazo de metacaolinita por los residuos industriales (0, 10, 20, 30, 40 y 50%) en geopolímeros basados en metacaolinita, sobre su resistencia a la compresión.

Metodología

Materiales

Para la síntesis de los geopolímeros se emplearon como precursores: metacaolinita (MK) y un residuo industrial (RI) (compuesto por una mezcla de vidrios transparentes de diferente procedencia) (Figura 1). El RI fue previamente lavado y secado (80°C, 24 h) para ser triturado en un molido a bolas de acero hasta obtener un tamaño de partícula ≤ 0.38 µm. La metacaolinita se obtuvo por calcinación de una caolinita mineral, a 800°C por 6 h. El tratamiento térmico permitió obtener un precursor reactivo, mediante la destrucción de la estructura cristalina de la caolinita por deshidroxilación, lo que da lugar a un compuesto amorfo soluble en condiciones alcalinas pH≥13. La composición química de MK y del RI se determinó de fluorescencia de rayos X, FRX (Rigaku Primus II), los resultados se presentan en la tabla 1. Los RI están constituidos en mayor proporción por SiO_2, Na_2O y CaO, clasificándolos como sódico-cálcico. Su composición es similar a la observada para otros residuos de vidrio urbanos e industriales: SiO_2 (65-75%), CaO (6-12 %), Na_2O (12-15 %), Al_2O_3 (0.5-5 %) y Fe_2O_3 (0.1-3 %) (Torres-Carrasco et al., 2015).

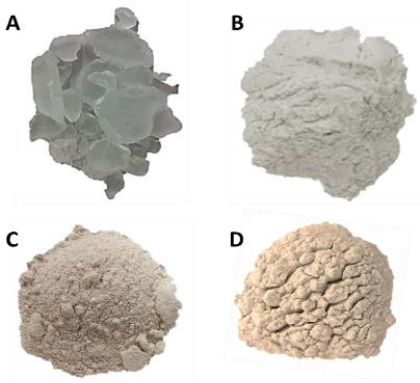


Figura 1. **A**. Residuos industriales de vidrio, **B.** RI molido y tamizado ≤ 38 µm, **C.** Caolinita, **D.** Metacaolinita.

Tabla 1. Composición química de la MK y del RI.

%[a]	Residuo industral	Metacaolinita
SiO_2	71.6	48.5
TiO_2	0.12	0.35
Al_2O_3	1.75	35.85
Fe_2O_3	0.38	0.45
MnO	0.01	0.04
MgO	1.06	0.10
CaO	9.34	0.11
Na_2O	15.01	0.03
K_2O	0.56	1.92
P_2O_5	0.04	0.42
PXC[b]	0.13	12.28

[a]% peso, [b]Pérdida por calcinación

En la figura 2 se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) obtenido para la MK y RI. La MK está constituida predominantemente por una fase amorfa, lo que se corrobora por el halo amplio y difuso de 15 a 35° de 2θ, además de una disminución en las reflexiones características de microclina, cuarzo e illita, presentes en la caolinita. El patrón de DRX del residuo confirma su naturaleza amorfa, sin presencia de material cristalino.

Como activadores alcalinos se emplearon silicato de sodio (Na_2O = 9.16%, SiO_2 = 29.85% y H_2O = 60.9%) y una disolución alcalina de hidróxido de sodio NaOH (Meyer, ≥98%), la cual se preparó disolviendo las lentejas de NaOH en agua destilada.

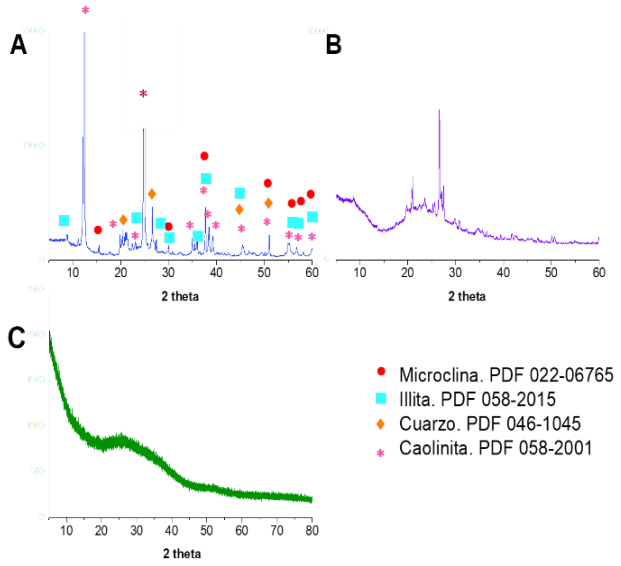


Figura 2. Patrones de DRX de: **A.** Caolinita, **B.** metacaolinita, **C.** RI.

Síntesis de los geopolímeros MK/RI

Para la fabricación de los geopolímeros se requiere de una disolución activadora o alcalina, la cual se preparó mezclando el silicato de sodio y una disolución de hidróxido de sodio, en cantidades adecuadas para obtener una relación SiO_2/Al_2O_3 = 4, Na_2O/SiO_2 = 0.28 y H_2O/Na_2O = 10. La mezcla de MK y RI (0, 10, 20, 30, 40 y 50%) con la disolución alcalina permitió obtener una pasta homogénea, que posteriormente se colocó en moldes cilíndricos de plástico (ø13 mm, h = 36 mm). La pasta se compactó por vibración de los moldes durante 10 min para eliminar el aire atrapado y evitar la formación de burbujas. Los moldes mantuvieron a 60±2°C y una humedad relativa (HR) del 95±3% por 6 h, para llevar a cabo el proceso de pre curado. Esto, permitió desmoldar las probetas, las cuales finalmente se colocaron a 25±2°C y 95±3% de HR durante 3 días (proceso de curado).

Resistencia mecánica a la compresión

Las probetas obtenidas se sometieron a ensayos de resistencia mecánica a la compresión (RMC) en una maquina universal de velocidad variable HUMBOLDT HM-2800, aplicando una carga constante a una velocidad de 1 mm/min. Los resultados de los ensayos corresponden al valor medio de tres probetas para cada experimento. Los fragmentos obtenidos después de los ensayos se lavaron con etanol y se secaron a 120°C por 24 h, posteriormente se colocaron en vacío en un desecador hasta su caracterización por DRX y espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).

Técnicas de caracterización

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo 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, con una configuración vertical θ-θ, un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 1°/min. Para la adquisición de estos 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 equipado con una unidad de reflectancia total atenuada (ATR), una resolución de 2 cm^{-1} y 64 barridos a una velocidad de 5Hz.

Resultados y discusión

Resistencia mecánica a la compresión

En la tabla 2 se presentan los valores de resistencia a la compresión (3 días) de los geopolímeros de metacaolinita (GP-MK) y metacaolinita con residuos industriales (GP-MK/RI). Los resultados indicaron que la sustitución de los RI por MK hasta un 20 % no modifica significativamente la resistencia a la compresión del geopolímero. No obstante, cuando se sustituye un 50% de la MK por RI la resistencia disminuye significativamente de 20.92 a 3.42 MPa. Lo que representa una disminución del 83.65%.

Tabla 2. Resistencia a la compresión de los GP-MK y GP-MK/RI.

Probetas de Geopolímero	MK %	RI %	RMC [MPa]
GP-MK	100	0	20.92
GP-MK/90 RI	90	10	21.21
GP-MK/80 RI	80	20	18.04
GP-MK/70 RI	70	30	5.96
GP-MK/60 RI	60	40	3.65
GP-MK/50 RI	50	50	3.42

En la figura 3 se muestran las probetas del GP-MK y el GP-MK/50 RI, en donde se observó únicamente un cambio en el color, de blanco-rosado a gris, como consecuencia de la sustitución del RI por la MK. Todas las probetas fueron homogéneas sin la presencia de poros o grietas en su superficie.

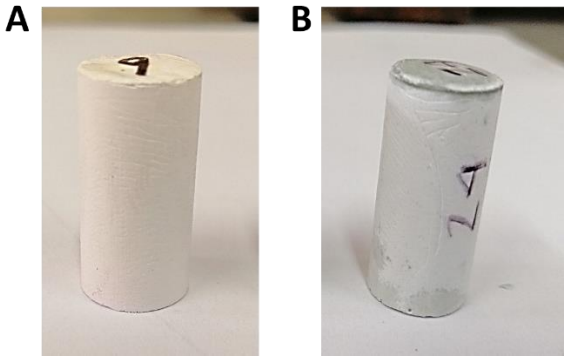


Figura 3. A. Probeta de gepolímero de MK, **B.** Probeta de geopolímero de MK/50 RI.

Difracción de rayos X

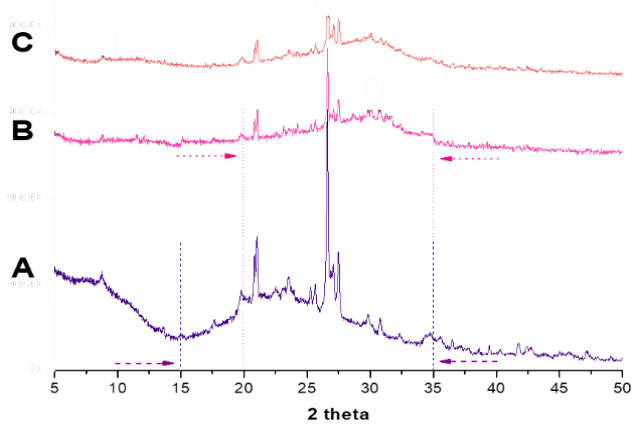


Figura 4. Patrones de DRX de: **A.** Metacaolinita, **B.** GP-MK, **C.** GP-MK/50 RI.

En la figura 4 se presentan los patrones de DRX de la MK, y de los GP-MK y GP-MK/50 RI. El desplazamiento del halo amplio y difuso de 15-35° a 20-35° (2θ) corrobora la formación de una nueva fase amorfa, que es característica de los geopolímeros (Zhang et al., 2011). Después del proceso de geopolimerización se observó una disminución significativa en los máximos de difracción debidas a cuarzo. A diferencia del GP-MK, el GP-MK/50 RI mostró un mayor levantamiento de la línea base como consecuencia de un aumento en la cantidad de material amorfo.

Espectroscopia de absorción infrarroja

La figura 5 muestra los espectros FT-IR de la caolinita, la metacaolinita y los geopolímeros. Esta técnica mostró los cambios en las bandas características de caolinita y metacaolinita después del proceso de calcinación y geopolimerización, que corrobora la formación de los geopolímeros. La pérdida de moléculas de agua y grupos OH confirmaron la obtención de la metacaolinita, después del tratamiento térmico a 800°C. Las bandas asociadas a 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} desaparecen. Otras bandas características de la caolinita se encuentran la región de bajas frecuencias, y corresponden a los estiramientos asimétricos de Si-O en 1100 cm^{-1}, la deformación del enlace Al(VI)-OH en 912 cm^{-1}, el estiramiento asimétrico de Si-O asociadas a cuarzo en 791, 750 y 641 cm^{-1} (Prud´homme et al., 2013, Liew et al., 2012), y la flexión de los Si(IV)-O en 460-420 cm^{-1} (Madejová, 2003). En el RI se observaron las señales correspondientes a la vibración de tensión del enlace Si-O en 428 cm^{-1}, en 760 cm^{-1} una señal aguda como consecuencia de la vibración asimétrica de tensión del enlace O-Si-O y en 962 cm^{-1} la vibración de los oxígenos no puente, y además un pequeño hombro localizado en 1047 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-O en silicatos con oxígenos puente (Rivera et al., 2018).

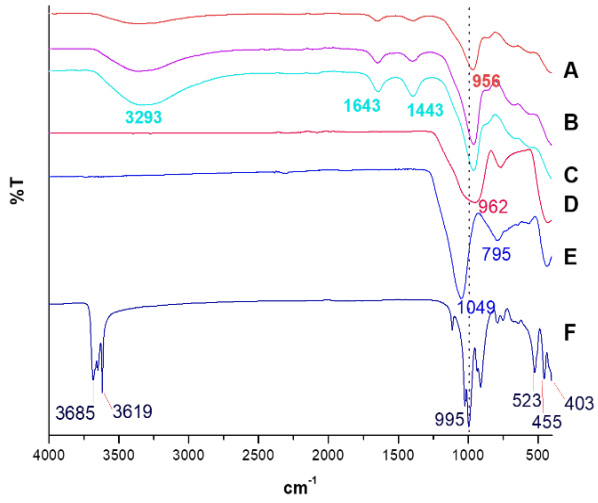


Figura 5. Espectros de FTIR de: **A.** GP-MK/50 RI, **B.** GP-MK/90 RI, **C.** GP-MK, **D.** RI, **E.** MK **F.** K.

La formación de los geopolímeros se corroboró por el desplazamiento a bajas frecuencias de la banda

correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T (T= Si, Al), de 1100-962 a 956- 950 cm^{-1}, que es indicativo de la formación de gel de aluminosilicato alcalino (Boririca et al., 2015). Siendo el esplazamiento mayor para el GP-MK (952 cm^{-1}) y el GP-MK/90 RI (950 cm^{-1}) en comparación con el GP-MK/50 RI (956 cm^{-1}). El aumento en la cantidad de RI cambia la relación Si/Al del geopolímero y, por tanto, el grado de polimerización; un desplazamiento a bajas sugiere la disminución del grado de polimerización (Boririca et al., 2015; Lin et al., 2012).

La ruptura de los enlaces Si-O-T, debido a la geopolimerización, modifica el ambiente químico local de Si-O, por lo que la banda localizada en 956-950 cm^{-1}, se ha relacionado con el estiramiento de oxígenos no puente NBO (Zhang et al., 2011). Las bandas en 1440-1443 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento de O-C-O, que indican la presencia de carbonato. Así también, las bandas cercanas en 3200 cm^{-1} y 1640-1650 cm^{-1} están relacionadas con la vibración -OH y flexión de H-O-H, respetivamente (Madejová, 2003).

Conclusiones

La composición química de los residuos industriales basada en SiO_2, CaO y Na_2O, los hace viables en el reemplazo de metacaolinita para síntesis de geopolímeros.

La sustitución de metacaolinita por residuos industriales de hasta el 20% no disminuye la resistencia a la compresión de los geopolímeros.

La sustitución de un 50% de metacaolinita por residuos industriales disminuye significativamente la resistencia a la compresión de los geopolímeros de 20.92 a 3.42 MPa, lo que representa una disminución del 83.65%.

La caracterización de los geopolímeros, por las técnicas de DRX y FT-IR, confirmaron la geopolimerización de la metacaolinita y los residuos industriales en medio alcalino.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por el proyecto PAPIME PE207718, DGAPA UNAM. El trabajo analítico de M en I. Ma. Cecilia Salcedo Luna y Q. Marisela Gutiérrez Franco (FTIR) de la Facultad de Química, USAII.

Referencias

Asim N., Alghoul M., Mohammadm M., Amin M. H., Akhtaruzzaman M., Amin N., Sopian K. (2019). Emerging sustainable solutions for depollution: Geopolymers. *Construct Build Mater*. 199, 540-548.

Butler J. H., Hooper P. D. (2019). Waste. A Handbook for Management. 2ª Ed. Academic Press, 307-315.

Gartner E., Sui T. (2018). Alternative cement clinkers. *Cement Concrete Res*., 114, 27–39.

Ji Z., Pei Y. (2019). Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. *J Environ Manage*. 231, 256–267.

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. *Construct Build Mater.,* 30, 794–802.

Lin K-L., Shiu H-S., Shie J-L., Cheng T-W., Hwang Ch-L. (2012). Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers. *Construct Build Mater.* 36, 501–507.

Madejová J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc*., 31, 1-10.

Ogundiran M. B. (2016). Synthesis of fly ash-calcined clay geopolymers: Reactivity, mechanical strength, structural and microstructural characteristics. *Construct Build Mater.* 125, 450-457.

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.

Puertas F. and Torres-Carrasco M. (2014). Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cement Concrete Res*., 57, 95–104.

Puertas F., Torres-Carrasco M. (2015). Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructu-ral characterization. *J. Clean. Prod.*, 90, 397-408.

Rivera J. F., Cuarán-Cuarán Z. I., Nathalie Vanegas-Bonilla N., Mejía de Gutiérrez R. (2018). Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles. *Adv Powder Technol.,* 29. 12, 3448-3454.

Wang H., Li H., Wang Y., Yan F. (2015). Preparation of macroporous ceramic from metakaolinite-based geopolymer by calcination. *Ceram Int*., 41, 11177–11183.

Wu Y., Lu B., Bai T., Wang H., Du F., Zhang Y., Cai L., Jiang C., Wang W. (2019). Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construct Build Mater*. 224, 930–949.

Zhang H. Y., Kodur V., Qui S. L., Wu B. (2011). Characterizing the bond strength of geopolymers at ambient and elevated temperatures. *Cement Concrete Comp*., 58, 40-49.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de pigmentos cerámicos fosforescentes de $ZnAl_2O_4$: Eu^{2+}, Gd^{3+}

Carreto Cortés José Martín Enrique*, Salcedo Luna María Cecilia, Gaytan Vargas Fabian Pastor

Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Cerámica, Facultad de Química. Av. Universidad 3000, Col. Universidad nacional Autónoma de México, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: zacatelco@yahoo.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
14/octubre/2019

Palabras clave:
espinela, fosforos, nanopatículas

Keywords:
Spinel, phosphors, nanoparticles

RESUMEN

El propósito de este estudio fue encontrar las condiciones de síntesis para la obtención de pigmentos cerámicos fosforescentes nanoestructurados con estructura tipo espinela, de composición $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$, mediante métodos no convencionales. El análisis por DRX de polvos mostró que la adición de boro genera la formación de una fase secundaria con zinc, cambiando la estequiometría planteada inicialmente. El método de combustión genera tamaño de partícula pequeño, 20.5 nm, poco luminiscente. El método de coprecipitación da lugar a partículas con tamaño promedio de 31.3 nm, a temperaturas, cercanas a los 900°C, presentando la emisión de una luz roja más intensa que el observado en los métodos por estado sólido y combustión.

ABSTRACT

The aim of this study was to find the synthesis conditions to obtain nanostructured phosphorescent ceramic pigments with spinel structure, of composition $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$, by unconventional metho ds. DRX analysis showed that the addition of boron generates the formation of a secondary phase with zinc, changing the stoichiometry initially raised. The combustion method generates small particle size, about 20.5 nm, low luminescent. The co-precipitation method gives rise to particles with an average size about 31.3 nm, at temperatures close to 900°C, showing a red light emission more intense than that observed by the solid state and combustion methods.

Introducción

El estudio de materiales fosforescentes de larga duración ha sido de gran interés debido su amplio campo de aplicaciones estéticas y prácticas que tienen en pantallas de televisión, monitores para computadoras, osciloscopios, lámparas fluorescentes, centelladores (Carda et al., 2004). Pantallas de plasma y electroluminiscentes, LEDs, almacenamiento óptico y tomografía (Gómez et al., 2009). Hasta ahora, se han desarrollado una gran cantidad de materiales luminiscentes para diversas aplicaciones, como las proteínas fluorescentes, los pigmentos orgánicos (Kobayashi et al., 2010), complejos metálicos (Bünzli J. 2005; Stouwdam et al., 2003), materiales semiconductores y los fósforos inorgánicos (Shen L. et al. 2004). Sin embargo, a pesar de los avances logrados en este tipo de materiales, la investigación para una posible mejora y aumento en su rendimiento sigue siendo un reto tecnológico. Los materiales fosforescentes a base de ZnS impurificados con ciertos metales de transición como Co, Cu, Ag y Mn, entre otros, presentan el inconveniente de generar una fosforescencia intensa y duradera con la adición de sustancias radiactivas, lo que conlleva a problemas de seguridad y medioambientales (Carda et al., 2004). La búsqueda de nuevos materiales condujo en la década de los años 60 a desarrollar aluminatos de metales divalentes (Mg, Ca, Sr, Ba) impurificados con óxidos de tierras raras, las cuales son emisoras de luz roja luminiscente. Los resultados obtenidos mostraron que las mejores propiedades fosforescentes se presentaban en aquellos materiales que contenían estroncio dentro de su composición (Nag and Kutty 2003; Kominami 2003; Carda et al., 2004; Gómez et al., 2009). La adición de una segunda impureza tal como Dy, Nd, Er, Gd o Ce mejoró la intensidad y duración de la fosforescencia en los nuevos materiales sintetizados. Dentro de ellos los óxidos de gadolineo activados con europio han sido empleados para generar nuevos materiales con propiedades fosforescentes, los cuales son ampliamente usados en pinturas y plásticos (Carda et al. 2004; Wang et alt. 2006). Aunque los fósforos fosforescentes basados en aluminatos de metales divalentes presentan una gran estabilidad en sus propiedades físicas y químicas, su uso no es muy amplio en la industria cerámica ya que sus condiciones de síntesis requieren temperaturas superiores a los 1200°C.

La síntesis de sistemas a escala nanométrica constituye una alternativa para la obtención de materiales a temperaturas más bajas y con propiedades controlables (Zeming and Chaoshu 2002; Zhang et alt. 2002), lo que es de gran importancia para el desarrollo de nuevos materiales con tecnología de punta con aplicaciones médicas, catalíticas, ópticas, magnéticas, etc. (BolCerVid Hgo, 2009; Dong y col., 2002; Gómez-García et al., 2007; Kelly y Denry, 2008).

El interés de este trabajo fue realizarla síntesis, por diferentes métodos, de pigmentos cerámicos nanoestructurados fosforescentes, de composición $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$.

Metodología

Se realizó la síntesis de aluminatos fosforescentes de $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$, (x=0-0.8, y=0-0.3, z=0-0.3 mol), por estado sólido, coprecipitación y por el método de combustión expontánea. Para la síntesis por estado sólido, se pesaron las cantidades requeridas de Zn NO_3 (Aldrich 99%), Al_2O_3 (Aldrich 99%), H_3BO_3 (Aldrich 99%), Gd_2O_3 (Aldrich 99%) y Eu_2O_3, (Aldrich 99%), las cuales se mezclaron con acetona en un mortero de ágata con el de objetivo reducir el tamaño de partícula y aumentar el área de contacto entre los componentes. Para la síntesis por combustión se emplearon como precursores de los óxidos los siguientes reactivos, $SrCO_3$ (Aldrich 99.9%), $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (Aldrich 99%), H_3BO_3 (Aldrich 99%), Gd_2O_3 (Aldrich 99%) y Eu_2O_3 (Aldrich 99%). Con la finalidad de formar una mezcla homogénea los precursores, nitratos, fueron disueltos en 80 ml de agua desionizada a 80°C en un vaso de precipitados con agitación vigorosa, posteriormente. Para la síntesis por coprecipitación, se adicionó NH_4OH a la solución de nitratos para generar el precipitado, el cual fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a 80°C por 24 horas. En la síntesis por combustión expontánea, se adicionó y urea $(CO(NH_2)_2)$ (Aldrich 98%) como combustible la solución de nitratos, y se mantuvo el calentamiento hasta obtener un tercio del volumen original. Para garantizar un mayor contacto con el oxígeno del aire y favorecer la combustión, la mezcla obtenida fue colocada en una capsula de porcelana y calentada a 350°C hasta que se presentó la ignición de forma expontánea. El producto obtenido fue molturado en un mortero de ágata, colocado en crisoles de platino y sometido, al igual que la mezcla de reactivos por estado sólido, a diferentes tratamientos térmicos en el intervalo de temperatura comprendido entre 500 y 1050°C.

Difracción de rayos X de polvos (DRX)

El proceso de síntesis y caracterización de fases se realizó por difracción de rayos X de polvos (DRX), en un difractómetro Bruker D8 Advance, empleando un filtro de niquel, con radiación Kα de Cu (λ=1.5406 Å) en el intervalo 2θ de 10 a 70°, con un paso de 1°/min, a 30 Kv y 25 mA,. La determinación del tamaño promedio de cristalito se calculó a partir de la anchura de los principales máximos de difracción de rayos X aplicando la fórmula de Scherrer.

Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR)

La identificación de los modos de vibración, de los compuestos, se efectuó en un equipo Perkin Elmer, Spectrum two FTIR, en el intervalo 4000 a 400 cm^{-1}.

Espectroscopía de emisión de fluorescencia

El espectro de fotoluminiscencia de los compuestos, fue obtenido a temperatura ambiente, con un espectrofotómetro Horiba, Fluoro Max-4, en el intervalo de 510-750 nm, con excitación a 250 nm, empleando una lámpara de xenón con una rejilla de 3 nm.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X (DRX)

Síntesis por estado sólido

En la figura 1 se presenta el difractograma de la composición $Zn_{0.92}Eu_{0.2}Gd_{0.6}Al_{1.8}B_{0.2}O_4$ característico de las muestras obtenidas por estado sólido, con 12 horas de tratamiento térmico a 1050 °C. Como puede observarse, cualitativamente se tiene la presencia de la espinela de $ZnAl_2O_4$ (PDF 04-007-6610) como fase mayoritaria, así como pequeñas cantidades de ZnO y Al_2O_3 que no reaccionaron en las condiciones de síntesis empleadas. También se observa la presencia una fase secundaria que corresponde a la fase $Zn_3(BO_3)_2$.

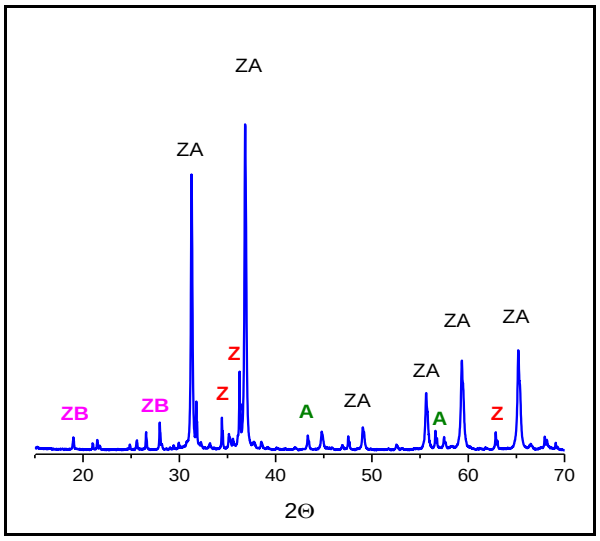


Figura 1. Difractograma de rayos X de la muestra $Zn_{0.92}Eu_{0.2}Gd_{0.6}Al_{1.8}B_{0.2}O_4$, a 1050°C, representativo de las espinelas obtenidas por estado sólido; ZA=$ZnAl_2O_4$, Z=ZnO, A=Al_2O_3, ZB=$Zn_3(BO_3)_2$.

Síntesis por coprecipitación

Las figuras 2 se muestran los difractogramas correspondientes a las síntesis por el método de coprecipitación para las composiciones $Zn_{0.92}Eu_{0.02}Gd_{0.06}Al_{1.8}B_{0.2}O_4$ y $Zn_{0.92}Eu_{0.02}Gd_{0.06}Al_2O_4$, con 9 horas de tratamiento térmico a 900°C.

Se observa que, en general, las composiciones que tienen boro en su composición generan la formación de pequeñas cantidades de $Zn_3(BO_3)_2$, figura 2A, lo que origina un cambio en la estequiometria planteada. En los difractogramas de las muestras que no contienen boro en su composición, figura 2B, solo se observa la presencia de la fase espinela de $ZnAl_2O_4$.

De acuerdo a lo registrado en los difractogramas se concluye que, en las condiciones de síntesis empleadas, la presencia de boro no disminuye la temperatura para la formación de la espinela, y genera la formación de pequeñas cantidades de fase $Zn_3(BO_3)_2$. En general, los difractogramas de las muestras sintetizadas por el método de coprecipitación presentaron picos de difracción más anchos que los observados en las muestras obtenidas por el estado sólido, indicando que se tiene un tamaño de partícula más pequeño, lo que se corroboró con lo observado en la tabla 1.

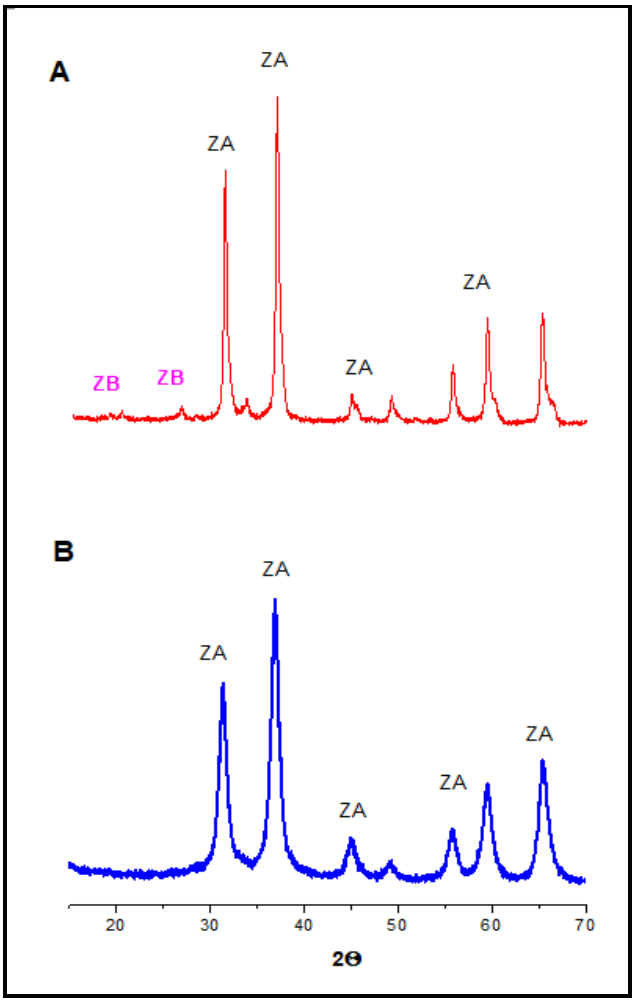


Figura 2. A, difractograma de la muestra $Zn_{0.92}Eu_{0.02}Gd_{0.06}Al_{1.8}B_{0.2}O_4$; **B**, muestra de composición $Zn_{0.92}Eu_{0.02}Gd_{0.06}Al_2O_4$, obtenidas por coprecipitación y sinterizadas a 900 °C. ZA=$ZnAl_2O_4$, ZB=$Zn_3(BO_3)_2$.

Síntesis por combustión

Los patrones de difracción de las muestras obtenidas mediante combustión expontánea solo muestraron la presencia de la fase espinela, $ZnAl_2O_4$, mostrando picos anchos, indicando la posible formación de partículas con tamaño nanométrico.

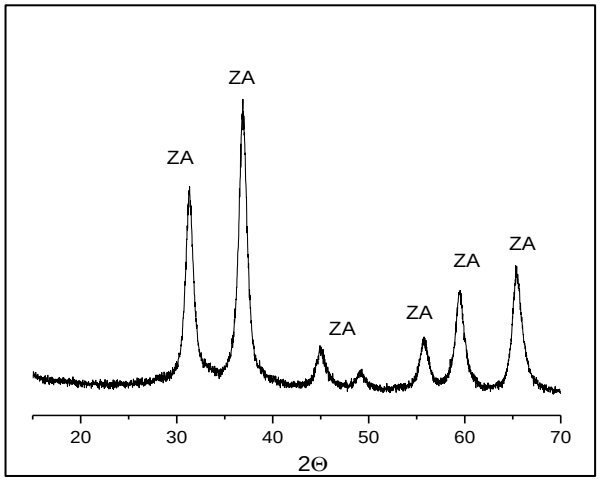


Figura 3. Difractograma característico de las muestras obtenidas por combustión espontánea. ZA=$ZnAl_2O_4$.

Tamaño de partícula por DRX

En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos del parámetro de celda a así como del tamaño promedio de cristalito, calculado a partir de la anchura de los principales máximos de difracción de rayos X aplicando la fórmula de Scherrer, para la última temperatura a la que se sometieron las muestras sintetizadas, por los diferentes métodos empleados. Como puede observarse, la síntesis por combustión genera la formación de partículas con un menor tamaño cristalito que el obtenido por estado sólido, lo que origina un cambio en la fosforescencia del sistema.

Tabla 1. Tamaño de cristalito observado por difracción de rayos X por los diferentes métodos empleados para la síntesis de las espinelas.

Método de síntesis	Parámetro de celda (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
Estado sólido	8.082	91.7
Coprecipitación	8.081	31.3
Combustión	8.079	20.5

Las muestras sintetizadas fueron analizadas con una lámpara de luz ultravioleta, ambas presentan la emisión de luz roja, siendo más intensa en las composiciones obtenidas por el método de combustión espontánea, donde se presentó un tamaño de partícula menor que el observado en la síntesis por estado sólido.

Espectroscopía de absorción infrarroja, FTIR

En la figura 4, se presenta el espectro característico de IR de las muestras analizadas. Las bandas de absorción a 856, 778, 663 y 656 cm^{-1} están asociadas con los modos de vibración de tensión del tetraedro de aluminio (AlO_4) del $ZnAl_2O_4$. La señal a 538 cm^{-1} es atribuida al enlace Eu-O (Schroeder, 1996).

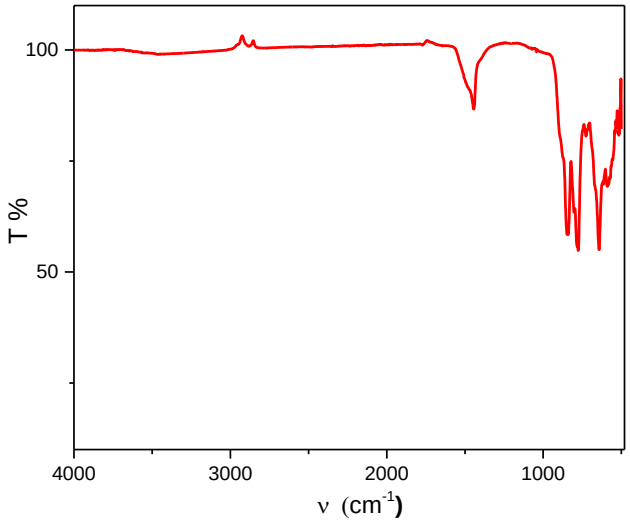


Figura 4. Espectro FTIR característico de las muestras calcinadas.

Luminiscencia

La figura 5 muestra el espectro de emisión de $Zn_{0.92}Eu_{0.02}Gd_{0.06}Al_2O_4$, característico de los compuestos fosforecentes sintetizados. El espectro presenta bandas a 589, 612 y 701 nm, las cuales son atribuidas a diferentes transiciones en iones de Eu^{3+}. La señal observada alrededor de los 589 nm se atribuyó a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; las bandas alrededor de los 612 nm se atribuyen a las transformaciones energéticas del Eu^{3+} hacia la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Finalmente, la señal a 701 nm se atribuyó a la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. (Lee S. and Cho S., 2014).

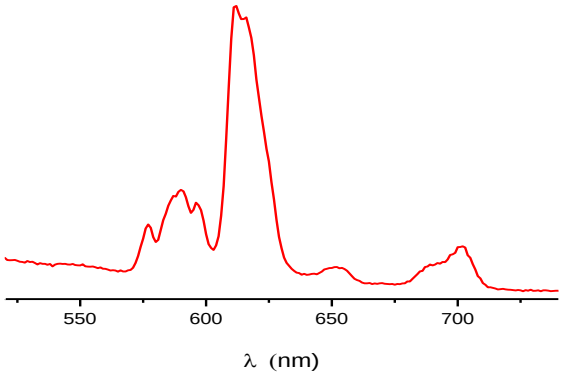


Figura 5. Espectro de emisión de fluorescencia pertenecientes a los aluminatos sintetizados.

Conclusiones

El sistema estudiado, $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$, generó pigmentos cerámicos fosforescentes con pequeñas cantidades de europio como elemento activo, con emisión de luz roja de diferente intensidad.

La adición de boro, en las composiciones preparadas, no disminuyó de forma significativa la temperatura de síntesis de la espinela de $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$.

La presencia de boro en el sistema generó la formación de $Zn_3(BO_3)_2$ como fase secundaria, que cambió la estequiometría inicialmente propuesta.

Se logró la síntesis por combustión de un material cerámico fosforescente de composición $Zn_{(1-y-z)}Eu_yGd_zAl_{2-x}B_xO_4$, a temperaturas, cercanas a los 900 °C, con tiempos de reacción más cortos que los empleados por estado sólido

La síntesis por combustión permite obtener nanopartículas con un tamaño promedio de cristalito de 22.5 nm, menor al observado en las partículas obtenidas por los métodos de estado sólido y coprecipitación.

El método de coprecipitación genera un tamaño de partícula promedio 31.3 nm, presentando una emisión de luz roja más intensa que el observado en los métodos por estado sólido y combustión, lo que las hace adecuadas para aplicarse como materiales fosforescentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo proporcionado para el análisis de las muestras al M. en C. Fabián Ruíz y al Dr. David Díaz, DEPg, de la Facultad de Química de la UNAM.

Referencias

Carda J., Jeovani M., Sereni S. (2004). Pigmento fosforescente, procedimiento para su obtención y sus aplicaciones. Pat. ES 2186 499 B2.

Bünzli J. and Piguet C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society reviews*. 34, 1048–1077.

Gómez L., Marinkovic K., Martín M., Mena I., Milosevic O. and Ravanal M. (2009). Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas de óxidos de tierras raras dopados con Eu para propiedades luminiscentes obtenidas mediante técnicas de aerosol. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. V. 48 33-38.

Kobayashi H., Ogawa M., Alford R., Choyke P., and Urano Y. (2010). New strategies for fluorescent probe design in medical diagnostic imaging. *Chemical Reviews.* 110(1), 2620–2640.

Kominami H., Eguchi C., Kottaisamy M. (2003). Long-Lasting Phosphorescent Pigments of the Type $SrAl_2O_4$: Eu^{2+},R^{3+}(R = Dy, Nd) Synthesized by the Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26, 989–992.

Lee S., Cho S., (2014). Synthesis and luminiscence properties of $ZnAl2O_4$:RE^{3+} (RE = Eu, Sm) Phosphors. Journal of the *Korean Physical Society,* 64(1) 135-139.

Nag A., Kutty T. (2003). Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $SrAl_2O_4$:Eu, Dy. *Journal of Alloys and Compounds*. 354, 221-231.

Schroeder R. and Lyons L. (1996). Infrared spectra of the crystalline inorganic aluminates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1155–1163.

Shen L., Wang L. (2004). Preparation and luminescent properties of Eu^{3+}-doped zinc sulfide nanocrystals. *Materials Letters*, 58, 1172–1175.

Stouwdam J., Hebbink G., Huskens J., Van Veggel F. (2003). Lanthanide-Doped Nanoparticles with Excellent Luminescent Properties in Organic Media. *Chemistry of Materials.* 15, 4604–4616.

Wang Y., Milosevic O., Gómez L., Rabanal M., Torralba J., Yang B. (2006). Thermoluminiscence responses from europium doped gadolinium oxide. J*ournal of Physics-Condensed Matter.* 18, 9257-9272.

Zeming J. and chaoshu S. (2002). Local structure and luminiscence of nanocrystalline Y_2O_3:Eu. *Applied Physics Letters.* 81, 2857-2860.

Zhang J., Yang Z., Zhang Z., Wang J. Lin Y. (2002). Synthesis of nanometer Y_2O_3:Eu phosphor and luminescence property. *Materials Science and Engineering.* A, 246-249.

Cristaloquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de dos nuevos cristales multicomponentes derivados de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona con posibles aplicaciones electromagnéticas

Torres Salcedo Yolanda[1], Sánchez-Guadarrama María Obdulia[1], Varela Caselis Jenaro[2], Bernès Fluoriot Sylvain Jean[3], Höpfl Herbert [4], Sosa-Rivadeneyra Martha Virginia[1]*

[1]Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). 14 sur esquina San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, México.
[2]Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.U., C.P, 72001, Puebla Pue. México.
[3]Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP). 14 sur esquina San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, México.
[4]Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62209 Cuernavaca, Morelos, México.

*Autor para correspondencia: martha.sosa@correo.buap.mx

Recibido:
20/julio/2019

Aceptado:
18/agosto/2019

Palabras clave:
Cristal molecular, 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona, propiedades electromagnéticas

Keywords:
Molecular crystal, 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, electromagnetic properties

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de dos nuevos cristales multicomponentes derivados de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H_2DHB) con bases nitrogenadas tales como el 1,4-diazabiciclo-[2.2.2]-octano (DABCO) y piridina (py). Los compuestos se obtuvieron a través de las técnicas de molienda y cristalización por evaporación lenta del disolvente. La caracterización por difracción de rayos-X de polvos y de monocristal permitió concluir que se obtuvieron 2 nuevas fases cristalinas con posibles aplicaciones electromagnéticas: **DHB1**, el cual cristalizó en un sistema cristalino monoclínico cuya unidad asimétrica está constituida de una media-molécula de H_2DHB, una de DABCO y dos de agua, para formar el compuesto $[HDABCO^+]_2(DHB^{2-}).4H_2O$; **DHB2**, cristalizó en un sistema cristalino triclínico y con unidad asimétrica compuesta por una molécula de H_2DHB y una de piridina, para formar el compuesto $[Hpy^+](HDHB^-)$. Estos nuevos productos también se caracterizaron por espectroscopía IR.

ABSTRACT

In this work we report the synthesis and characterization of two new multicomponent crystals derived from 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (H_2DHB) with nitrogenous bases such as 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO) and pyridine (py). Both compounds were obtained through the techniques of grinding and crystallization by slow evaporation of the solvent. Powder and single-crystal X-ray diffraction characterization allowed us to conclude that two new crystalline phases with possible electromagnetic applications were obtained: **DHB1**, which crystallized in a monoclinic system whose asymmetric unit consists of one-half of H_2DHB, one DABCO and two lattice water molecules, affording a new compound with formula $[HDABCO^+]_2(DHB^{2-}).4H_2O$; **DHB2** crystallized in a triclinic system with an asymmetric unit composed of one H_2DHB molecule and one pyridine molecule, to form the new compound $[HPy^+](HDHB^-)$. These new products were also characterized by IR spectroscopy.

Introducción

La unión no covalente juega un papel clave en la formación de estructuras de estado sólido basadas en moléculas orgánicas. Los materiales orgánicos cristalinos están constituidos por uno o varios compuestos químicos los cuales dan lugar a cristales moleculares de múltiples componentes. En este contexto, el diseño de cristales multicomponentes, tales como sales, solvatos o cocristales (Grothe et al., 2016), ofrece la posibilidad de cambiar las propiedades fisicoquímicas del cristal sin cambiar las propiedades químicas de una molécula de interés. Para ello se puede proponer un diseño racional de sólidos moleculares funcionales en la ingeniería de cristales (Desiraju, 1995, 2010) lo que permite comprender las interacciones intermoleculares que prevalecen en el cristal molecular. Por lo tanto, el cristal molecular multicomponente se ensambla considerando interacciones heteromoleculares, frecuentemente enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno y/o interacciones de tipo π-π (Aitipamula et al., 2012). Tales interacciones a menudo controlan aspectos estructuralmente notables del material cristalino que son responsables de posibles propiedades funcionales que se pueden emplear para diseñar materiales con características deseadas y específicas, desde compuestos farmacéuticos (Babu y Nangia, 2011; Félix-sonda et al., 2014) hasta materiales de aplicaciones tecnológicas tales como (semi) conductividad, ferroelectricidad y magnetismo (Li et al., 2013).

Por su parte, los ferroeléctricos orgánicos de baja masa molecular son candidatos multifuncionales como dispositivos orgánicos electrónicos y ópticos futuros (Lines y Glass, 1977; Uchino, 2000). El estudio formal de los materiales ferroeléctricos comenzó hace más de un siglo al observar constantes piezoeléctricas inusualmente altas en el material conocido como la sal de La Rochelle (sal de potasio y sodio del ácido tartárico). En las décadas posteriores, se reportó histéresis en la polarización, función dieléctrica y la deformación de este material, y emergieron teorías para explicar su comportamiento dieléctrico, piezoeléctrico, elástico y transiciones de fase anómalas.

En los años 30 se descubrió ferroelectricidad en otro grupo de materiales, basados en KH_2PO_4, y se desarrolló una teoría sobre la transición de fase ferroeléctrica. La ferroelectricidad se observó en los años 40 en el $BaTiO_3$ y óxidos relacionados con estructuras perovskitas, estimulando la investigación orientada al descubrimiento y caracterización de materiales ferroeléctricos.

Desde la década de los 90 ha habido un gran avance en la comprensión de la física fundamental de los ferroeléctricos, lo que a su vez ha contribuido a la optimización de materiales para elaborar dispositivos destinados a aplicaciones específicas. Hoy los ferroeléctricos son utilizados en una variedad de aplicaciones que incluyen transductores y actuadores (debido a sus propiedades piezoeléctricas), capacitores (debido a su alta permitividad eléctrica) y dispositivos de memorias (dado que las propiedades de histéresis resultan en dos estados de polarización opuesta).

En los últimos años, se han implementado nuevas estrategias para el desarrollo de ferroeléctricos orgánicos combinado sistemas multi-componente de tipo D-A y el enlace de hidrógeno, donde las moléculas de donante de protones (ácido de Brønsted) y de aceptor (base) se combinan con enlaces de hidrógeno intermoleculares. Entre los compuestos orgánicos unidos por enlace de hidrógeno (H) (Horiuchi et al., 2005, 2008) se encuentran aductos neutros que se componen por la fenazina (Phz) como base (A) y las 2,5-dihalo-3,6-dihidroxi-p-benzoquinonas (o ácido anílico, abreviado H_2Xa) (Kitagawa y Kawata, 2002) como los ácidos (D), donde tanto el ácido como la base son moléculas π-conjugadas. Un compuesto cristalino molecular derivado de la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona lo reportó Yamashita y colaboradores (Zaman et al., 2001). En este caso, se obtuvo entre otros, un complejo formado entre esta benzoquinona y el 4,4'-dipiridil.

Una característica del fragmento conjugado es la tautomerización ceto-enol (Sugawara y Takasu, 1999) denominado resonancia asistida por enlace de hidrógeno (RAHB), que es responsable de fuertes interacciones intramoleculares o intermoleculares (Gilli et al., 1989). Así, los átomos de oxígeno pueden enlazarse estrechamente con las moléculas a través de enlaces bifurcados N–H···O, varían desde la forma neutra hasta la forma iónica (Fig. 1)

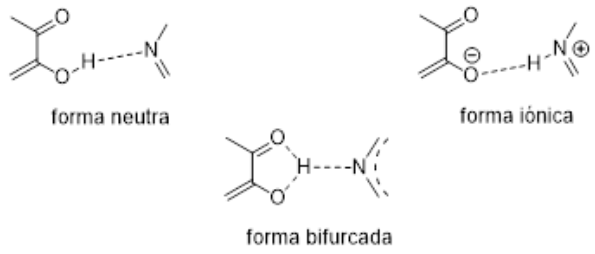


Figura 1. Tipos de enlazamiento de hidrógeno entre fragmentos π-conjugados y bases nitrogenadas.

Considerando las características de las benzoquinonas, enfocamos este estudio en la preparación y caracterización de nuevos cristales moleculares derivados de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinona con compuestos nitrogenados (DABCO y piridina) utilizando las técnicas de cristalización por evaporación del disolvente y por molienda.

Metodología

Reactivos

Los compuestos: piridina, 1,4-diazabiciclo-[2.2.2]-octano (DABCO), 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H_2DHB), son reactivos comerciales de la compañía Sigma-Aldrich Co., y se utilizaron sin previa purificación.

Instrumentación

El análisis por difracción de rayos-X de polvos se llevó a cabo en el modo de transmisión en un equipo de difracción Bruker D8-Advance equipado con un detector LynxEye (λCu-Kα = 1.5406 Å, monocromador: germanio). El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA y los datos fueron colectados a temperatura ambiente en el rango de 2θ = 5-50° (tamaño de paso 0.011°, tiempo de paso 10 s).

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22FT y se midieron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} directamente del material sintetizado.

Experimentación

Molienda

La 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H_2DHB) y la base nitrogenada correspondiente se hicieron reaccionar en una relación equimolar 1:1 mediante las técnicas de molienda en un mortero de ágata durante 20 minutos.

Cristalización

Se usaron relaciones estequiométricas 1:1 para obtener 0.015 g de producto. Se pesaron la 2,5-dihidroxi-1,4-benzoquinona (H_2DHB) y el correspondiente co-formador y se colocaron en un frasco con una barra magnética.

Se hicieron reaccionar en agua y se llevó a calentamiento hasta llegar al punto de ebullición. Se mantuvo en agitación hasta que ambos reactivos se disolvieron, la solución se filtró con ayuda de una pipeta Pasteur provista de algodón y se dejó a evaporación lenta del disolvente a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

Análisis por difracción de rayos X de monocristal

La difracción de Rayos X de monocristal se llevó a cabo en un equipo de difracción Stoe Stadivari equipado con una microfuente Axo (λAg-Kα = 0.56083 Å; 65 kV, 0.6 mA) y un detector Dectris Pilatus-100K. El montaje de la muestra del monocristal se exhibe en la figura 1.

Figura 1. Montaje de monocristales DHB1 y DHB2.

Las intensidades de difracción se midieron a temperatura ambiente, hasta una resolución $(\boldsymbol{sen\theta/\lambda})_{max} = \mathbf{0.64}$ Å^{-1}. Los datos cristalográficos para los compuestos DHB1 y DHB2 se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos DHB1 y DHB2

Datos[a] cristalográficos	DHB1	DHB2
Fórmula	$C_{18}H_{36}N_4O_8$	$C_{11}H_9N_1O_4$
PM (g mol^{-1})	436.51	219.19
Sistema	monoclínico	triclínico
Grupo	$P2_1/c$	P-1
Tamaño del cristal/mm^3	0.451 x 0.192 x 0.072	0.400 x 0.200 x 0.080
Forma/color	Prisma/naranja	Lamina/naranja
Temp. (K)	295 K	295 K
a (Å)	6.4795(8)	7.0531(10)
b (Å)	23.154(3)	7.3311(11)
c (Å)	7.8428(10)	10.3077(13)
α (°)	90	90.998(11)
β (°)	100.330(11)	91.845(11)
γ (°)	90	116.595(11)
V (Å^3)	1157.6(2)	476.04(12)
Z	2	2
μ (mm^{-1})	0.060	0.072
ρ_{calcd} (g cm^{-3})	1.252	1.529
Datos/ parámetros	2440/167	2082/172
R_1[b, c]	0.0517	0.0357
wR_2[d, e]	0.1426	0.0839
GOF	0.903	0.837

[a]$\lambda_{AgK\alpha}$ = 0.56083 Å. [b]$I > 2\sigma(I)$. [c]$R = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$. [d]Todos los datos. [e]$wR = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$

El análisis de la estructura cristalina de **DHB1** nos reveló que cristalizó en un sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1/c$. La unidad asimétrica está compuesta por una media molécula de H_2DHB situada cerca de un centro de inversión, una de DABCO y dos moléculas de agua, una de las cuales está desordenada sobre dos sitios. La fórmula del compuesto, una vez ubicados los átomos de hidrógeno en la estructura, es entonces $[HDABCO^+]_2(DHB^{2-})\cdot 4H_2O$, resultando de la desprotonación de los dos grupos ácidos en H_2DHB, mientras la base DABCO se protona. Cada molécula de

DABCO se une a la molécula de DHB mediante interacciones bifurcadas puente de hidrógeno [N^+–H···O^- y N^+–H···O]. Las dos moléculas de DABCO se enlazan por cada lado de una molécula de DHB formando enlaces N^+2–H2···O^-1 y N^+2–H2···O2 (H2···O1, 1.717 Å y H2···O2, 2.246 Å). Por otro lado, DABCO forma un puente de hidrógeno con una molécula de agua a través del enlace N1···H31–O3 (2.010 Å) y DHB con dos moléculas de agua mediante enlaces del tipo O1···H4AA–O4A (1.879 Å). Tabla 2, Figura 3.

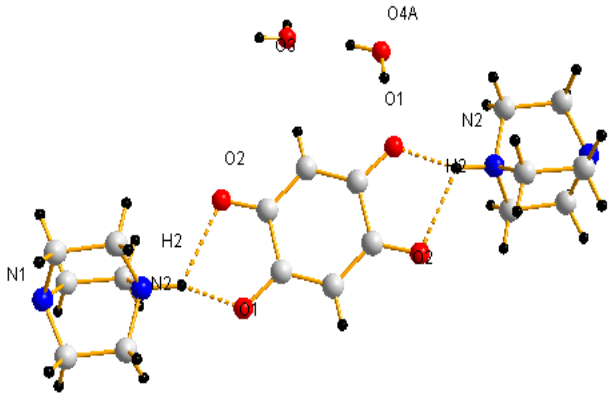


Figura 3. Estructura cristalina para **DHB1.**

Tabla 2. Enlaces de hidrógeno para **DHB1** [Å y °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)-H(2)...O(1)	1.02(2)	1.72(2)	2.666(2)	152(2)
N(2)-H(2)...O(2)#1	1.02(2)	2.25(2)	2.916(3)	121.6(16)
O(3)-H(31)...N(1)#2	0.82(4)	2.01(4)	2.822(3)	171(4)
O(3)-H(32)...O(4A)	0.79(5)	1.95(5)	2.729(11)	170(5)
O(3)-H(32)...O(4B)	0.79(5)	1.80(5)	2.562(13)	163(5)
O(4A)-H(4AA)...O(1)#3	0.849(19)	1.88(2)	2.719(5)	170(6)
O(4A)-H(4AB)...O(3)#3	0.854(19)	1.84(2)	2.686(4)	170(5)
O(4B)-H(4BA)...O(3)#3	0.85(2)	1.85(4)	2.668(9)	160(11)
O(4B)-H(4BB)...O(1)#3	0.85(2)	1.85(3)	2.694(11)	169(12)

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:
#1-x+1,-y+1,-z+1 #2 x+1,y,z-1 #3 x,-y+3/2,z-1/2

La estructura cristalina de **DHB2** nos reveló que cristalizó en un sistema cristalino triclínico con grupo espacial *P*-1. La unidad asimétrica está compuesta por una molécula de H_2DHB y una de piridina (py). La ubicación de los átomos de hidrógeno en la estructura permite definir la fórmula del compuesto como [Hpy^+]($HDHB^-$), resultando de la transferencia de un protón del ácido H_2DHB a la piridina. Cada molécula de piridina se conecta a una de DABCO a través interacciones bifurcadas puente de hidrógeno [N^+–H···O^- y N^+–H···O]. La piridina se enlaza a DHB formando enlaces N^+1–H1···O^-9 y N^+1–H1···O8 (H1···O9, 1.857 Å y H1···O8, 2.352 Å). Por otro lado, dos moléculas de DHB se enlazan entre si formando un enlace de hidrógeno O6–H6···O^-9 (1.604 Å) tabla 3, Figura 4. Esta última interacción es posible en el caso de **DHB2**, debido a que el ácido se queda con una función O–H usada como grupo donador para la formación de un puente de hidrógeno. En cambio, tal interacción no ocurre en **DHB1**, donde al ácido forma el dianión DHB^{2-}, el cual carece de grupo donador para los puentes de hidrógeno.

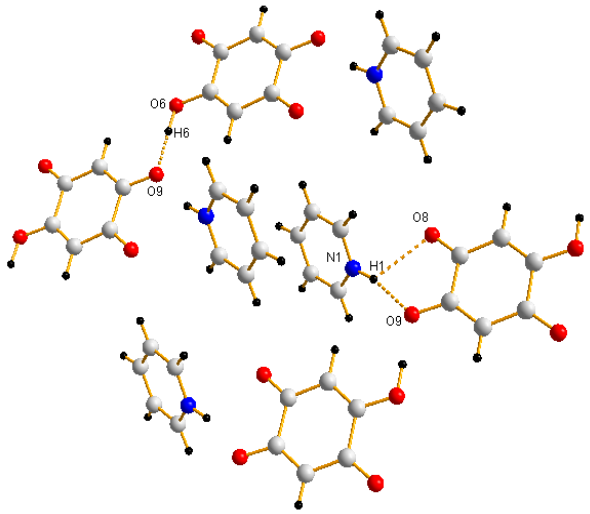


Figura 4. Estructura cristalina para **DHB2.**

Table 3. Enlaces de hidrógeno para DHB2 [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(8)#1	0.911(18)	2.35(2)	2.8479(19)	114.0(14)
N(1)-H(1)...O(9)#1	0.911(18)	1.857(18)	2.7513(17)	166.6(18)
C(1)-H(1A)...O(11)#2	0.96(2)	2.358(18)	3.126(2)	136.8(15)
C(2)-H(2A)...O(8)#3	0.94(2)	2.41(2)	3.326(3)	163.9(17)
C(4)-H(4A)...O(8)#4	0.92(2)	2.613(19)	3.254(2)	127.5(15)
C(5)-H(5A)...O(11)#5	0.973(19)	2.29(2)	3.194(3)	153.2(15)
O(6)-H(6)...O(9)#6	1.02(2)	1.60(2)	2.6165(16)	175.1(18)

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:
#1 x,y,z+1, #2 -x+1,-y+2,-z+2, #3 -x+1,-y+2,-z+1, #4 -x+1,-y+1,-z+1, #5 -x+1,-y+1,-z+2, #6 x-1,y,z.

Análisis por difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD) de los productos resultantes **DHB1** (DHB/DABCO) y **DHB2** (DHB/Piridina) se compararon con los patrones de difracción de rayos X de polvos simulados obtenidos a partir del estudio de Rayos X de monocristal (Figura 5). Se pudo observar que para **DHB1**, la molienda y la cristalización generan la misma fase cristalina. Cuando se realizó el análisis para **DHB2**, se observó que en los polvos obtenidos por molienda se logró obtener la misma fase cristalina que por cristalización, sin embargo, en este caso no se obtiene de forma pura.

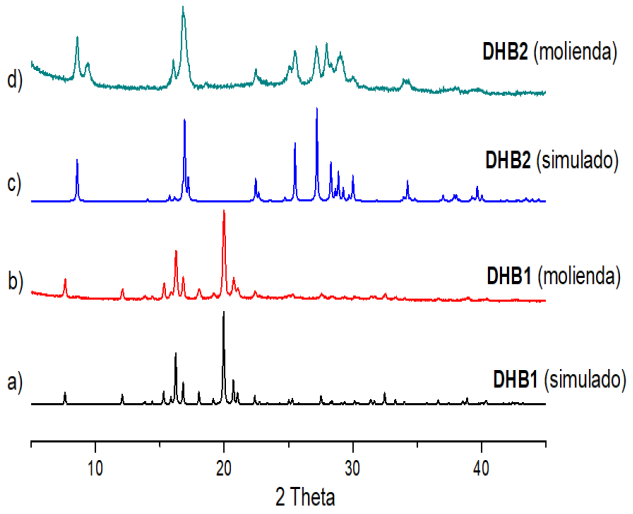
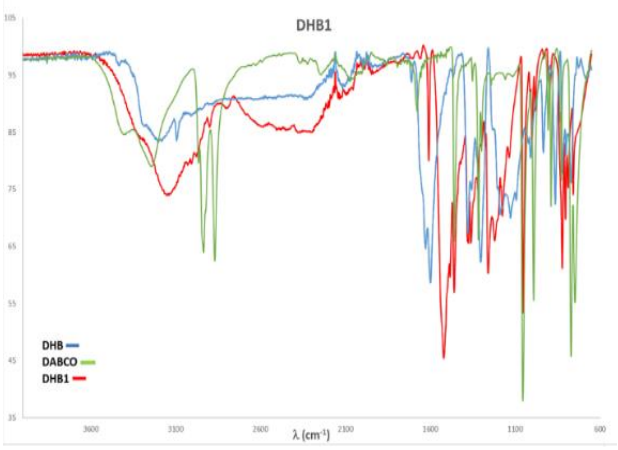


Figura 5. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de polvos de los productos de molienda **DHB1** y **DHB2** con los patrones de DRXP simulados a partir de la DRXS de los monocristales.

Análisis por espectroscopía IR

Los compuestos obtenidos de las moliendas se estudiaron por espectroscopía IR. Para los compuestos **DHB1** y **DHB2** se observan bandas que indican la presencia de un nuevo compuesto. En estos casos se pueden observar bandas anchas en el rango 2116-2839 cm^{-1} y entre 2968-3135 cm^{-1} que indican vibraciones de tensión de un sistema de enlace de hidrógeno intermolecular $N^+–H\cdots O^-$ y $N^+–H\cdots O$. En los dos casos se observan bandas que hacen proponer la formación de sales formadas por la transferencia de protones por parte del ácido H_2DHB hacia los nitrógenos de las aminas correspondientes. Estas bandas se encuentran situadas entre 1458-1488 cm^{-1} (simétrica) y 1618-1635 cm^{-1} (asimétrica) que indican la presencia del grupo enolato, (Tabla 4, Figura 6).



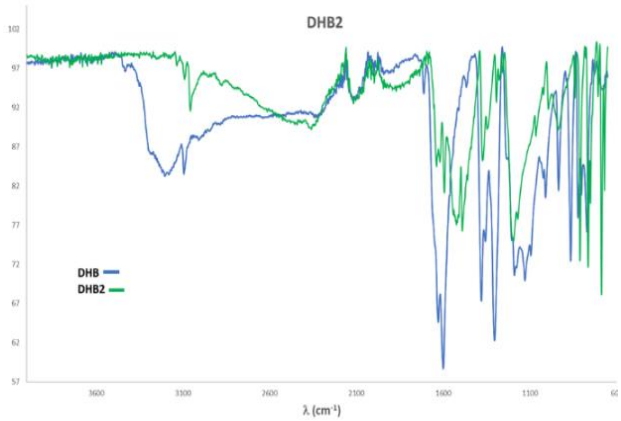


Figura 6. Comparación de los espectros de IR de los reactivos y los cristales moleculares **DHB1** y **DHB2**.

Tabla 4. Asignación de las bandas características en el IR para los compuestos DHB1, DHB2 y sus correspondientes reactivos de partida.

$\nu(cm^{-1})$	H_2DHB	DABCO	piridina	DHB1	DHB2
C-H	3093	2867 2938	3001- 3147	2811	2880
C-N		1055		1053	
C=C, C=N	1303- 1376		1574- 1598		1345- 1372
N-H, O-H	3228				
C=O	1600		1633		
$N^+H\cdots O^-$				2130- 2811	2116- 2839
N^+- $H\cdots O$				2968	2999- 3135
$C\text{-}O^-$				1523- 1635 1458	1522- 1618 1488

Conclusiones

Se lograron obtener y caracterizar dos nuevos cristales moleculares multicomponentes con posibles aplicaciones electromagnéticas. En ambos casos, se comprobó que existe una transferencia de protón del ácido hacía la base nitrogenada. Su reproducción por molienda permitió obtener estos compuestos con mayor facilidad y en buenos rendimientos, contribuyendo así a la química verde para la obtención de materiales cristalinos multicomponentes.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Químicas y al Dr. Jesús Sandoval Ramírez por las facilidades prestadas para la realización de los análisis de IR. El proyecto CONACyT 268178 permitió el estudio de monocristales.

Referencias

Aitipamula S., Banerjee R., Bansal A. K. (2012). Polymorphs, Salts, and Cocrystals: What's in a Name? *Crystal Growth Design*, 12, 2147-2152.

Babu N. H., Nangia A. (2011). Solubility Advantage of Amorphous Drugs and Pharmaceutical Cocrystals. *Cryst. Growth Des*. 11, 2662-2679.

Desiraju G. R. (1995). Supramolecular Synthons in crystal Engineering- A new organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 34, 2311-2327.

Desiraju G. R. (2010). Crystal engineering: A brief overview *J. Chem. Sci*., 122, 667-675.

Félix-Sonda B. C., Rivera-Islas, J., Herrera-Ruiz D., Morales-Rojas H., Höpfl H. (2014). Nitazoxanide cocrystals in combination with succinic, glutaric, and 2,5-dihydroxybenzoic acid. *Cryst. Growth Des*. 14, 1086-1102.

Gilli G., Bellucci F., Ferretti V., Bertolasi, V. (1989). Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding from crystal-structure correlations on the enol form of the β-diketone fragment. *J. Am. Chem. Soc*. 111, 1023-1028.

Grothe E., Meekes H., Vlieg E., ter Horst J. H., de Gelder R. (2016). Solvates, salts, and cocrystals: A proposal for a feasible classification system. *Cryst. Growth Des.* 16, 3237-3243.

Horiuchi S., Kumai R., Tokura Y. (2005). Room-Temperature Ferroelectricity and Gigantic Dielectric Susceptibility on a Supramolecular Architecture of Phenazine and Deuterated Chloranilic Acid. *J. Am. Chem. Soc*., 127, 5010-5011.

Horiuchi S., Ishii F. Kumai R., Okimoto Y., Tachibana H., Nagaosa N., Tokura Y. (2008). Organic ferroelectrics. *Nat. Mater*., 7, 357-366.

Kitagawa S., Kawata S. (2002). Coordination compounds of 1,4-dihydroxybenzoquinone and its homologues. Structures and properties. *Coord. Chem. Rev*., 224, 11-34.

Li J., Liu Y., Zhang Y. (2013). Molecular ferroelectrics: where electronics meet biology. *Phys. Chem. Chem. Phys*., 15, 20786-20796.

Lines M. E., Glass A. M. (1977). Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford University Press, New York.

Sugawara T., Takasu I. (1999). Tautomerism in the Solid State. *Adv. Phys. Org. Chem*., 32, 219-265.

Uchino K. (2000). *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, New York.

Zaman M. B., Tomura M., Yamashita Y. (2001). Crystal engineering using anilic acids and dipyridyl compounds through a new supramolecular synthon *J. Org. Chem.,* 66, 5987-5995.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de dos cocristales derivados del ácido gálico y metilxantinas con posibles aplicaciones farmacéuticas

Barrios Alfaro Gema[1], Bernès Fluoriot Sylvain Jean[2], Varela Caselis Jenaro[3], Cerón Rivera Margarita[4]
Percino Zacarías María Judith[4], Sosa Rivadeneyra Martha Virginia [1]*

[1]Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). 14 Sur Esquina San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, México.
[2]Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFBUAP). Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur, Col. San Manuel 72570, Puebla, México.
[3]Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.U., C.P, 72001, Puebla Pue. México.
[4]Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Val3-Ecocampus Valsequillo, Independencia O2 Sur 50, San Pedro Zacachimalpa, C.P. 72960 Puebla, México.

*Autor para correspondencia: martha.sosa@correo.buap.mx

Recibido:
20/julio/2019

Aceptado:
07/agosto/2019

Palabras clave:
Cocristales, ácido gálico, metilxantinas

Keywords:
Cocrystals, gallic acid, methylxanthines

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de dos cocristales derivados del ácido gálico y metilxantinas (teobromina y teofilina) que fueron preparados y caracterizados por difracción de rayos X de polvos y de monocristal, espectroscopía IR y mediciones TGA/DSC. Este estudio contempló aplicar dos metodologías de síntesis: cristalización por evaporación y *slurry*. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal nos revelaron que obtuvimos dos cristales moleculares con posibles aplicaciones farmacéuticas: **GA1** (teobromina/ácido gálico/H_2O) que cristalizó en un sistema monoclínico y grupo espacial $C2/c$ y **GA2** (teofilina/ácido gálico) que cristalizó en un sistema triclínico con grupo espacial P-1. La síntesis de estos compuestos fue fácilmente reproducible por el método de *slurry*.

ABSTRACT

This paper presents the study of two cocrystals derived from gallic acid and methylxanthines (theobromine and theophylline) that were prepared and characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, IR spectroscopy and TGA/DSC measurements. This study contemplated applying two synthesis methodologies: crystallization by evaporation and from the slurry. The single crystal X-ray crystallographic study revealed that we obtained two molecular crystals with possible pharmaceutical applications: **GA1** (theobromine/gallic acid/H_2O) that crystallized in a monoclinic system and space group $C2/c$ and **GA2** (theophylline/gallic acid) which crystallized in a triclinic system with space group P-1. The synthesis of these compounds was easily reproducible by the slurry method.

Introducción

En la industria farmacéutica los cocristales juegan un papel importante en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas como medida para mejorar las propiedades de diferentes principios activos como la solubilidad, la estabilidad y la biodisponibilidad sin alterar la composición química de los mismos.

Diferentes metodologías se han usado para la formación de cocristales, siendo las más comunes en solución y molienda (Prasad et al., 2012). Generalmente los cocristales son preparados por evaporación lenta del disolvente, sin embargo, se tiene como limitación la baja solubilidad de los componentes en un disolvente dado o mezcla de disolventes. De esta forma, técnicas alternativas utilizadas en la industria farmacéutica para la obtención de cocristales son la molienda, la molienda asistida (cantidades catalíticas de disolvente) y el *slurry*, las cuales se caracterizan por ser metodologías limpias y verdes (Braga et al., 2013).

Por otro lado, las metilxantinas son compuestos que se encuentran en una gran variedad de productos que se consumen a diario, como té, café, chocolate; sin embargo, existen mitos sobre los posibles efectos tóxicos que se presentan por el consumo excesivo de estos productos, lo que ha llevado a la sociedad a disminuir la ingesta de estos. Diversas investigaciones se han enfocado en estudiar las diferentes propiedades farmacológicas de estas metilxantinas, por ejemplo, la teobromina ha mostrado significativamente menos actividad en el SNC (sistema nervioso central) que la cafeína y la teofilina, posiblemente debido a las propiedades fisicoquímicas que dificultan su distribución en el SNC. En cuanto a la teofilina, se mostró prometedora como estimulante del SNC, aunque actualmente se utiliza en la terapia de enfermedades respiratorias como el asma (Monteiro et al., 2016).

Fischer y colaboradores realizaron un estudio de un cocristal formado por teobromina y ácido oxálico (Fischer et al., 2015). Debido a la baja solubilidad de la teobromina, el cocristal no pudo obtenerse por cristalización en solución por lo que el estudio realizado en este reporte fue a partir de los polvos obtenidos de la molienda de ambos componentes. La resolución de la estructura se realizó a través del análisis de los datos obtenidos de la difracción de rayos X en polvos. A partir de este trabajo, los autores concluyeron que estos datos experimentales proveen una herramienta factible para la caracterización de reacciones mecanoquímicas. Por otra parte, Lu y Rohani realizaron un estudio de un cocristal obtenido a partir de la teofilina y la nicotinamida (Lu y Rohani, 2009; Ervasti et al., 2015). En este caso, los autores demostraron que la teofilina y la nicotinamida pueden formar un cocristal en una relación molar de 1:1 mediante molienda en estado sólido y por solución con la evaporación lenta de etanol. Encontraron que, en comparación con la teofilina anhidra, el cocristal es más soluble y tiene una mayor higroscopicidad.

Debido a nuestro interés para las propiedades farmacológicas de las metilxantinas y a los antecedentes encontrados en la literatura nos dimos a la tarea de sintetizar, caracterizar y estudiar nuevas fases cristalinas derivadas de ácido gálico con la teobromina y la teofilina, las cuales pueden tener posibles aplicaciones farmacéuticas. Después de realizar un *screening* de cristalizaciones por evaporación lenta del disolvente (acetona, metanol, etanol, acetonitrilo y agua) obtuvimos dos nuevos cocristales los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvos y de monocristal, espectroscopia IR y análisis térmico TGA/DSC.

Metodología

Reactivos

Los reactivos y disolventes se adquirieron de la compañía Sigma-Aldrich Co., y se utilizaron sin previa purificación.

Instrumentación

El análisis por difracción de rayos-X de polvos se llevó a cabo en el modo de transmisión en un equipo de difracción Bruker D8-Advance equipado con un detector LynxEye (λCu-Kα=1.5406 Å, monocromador: germanio). El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA y los datos fueron colectados a temperatura ambiente en el rango de 2θ=5-50° (tamaño de paso 0.011°, tiempo de paso 10 s). La difracción de Rayos X de monocristal (Tabla 1) se llevó a cabo en un equipo de difracción Stoe Stadivari equipado con una microfuente Axo (λAg-Kα=0.56083 Å; 65 kV, 0.6 mA) y un detector Dectris Pilatus-100K. Las intensidades de difracción se midieron a temperatura ambiente, hasta una resolución $(\text{sen}\theta/\lambda)_{max}$=0.64 Å^{-1}.

Los espectros de infrarrojo se midieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22FT y se midieron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} directamente del material sintetizado.

El análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) se realizó en un equipo NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter* y se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperatura de 20-600°C usando una corriente de nitrógeno (50mL/min).

Experimentación

En un vial provisto de barra magnética se pesaron el ácido gálico y la respectiva metilxantina en una relación molar 1:1. Con asistencia de algunas gotas del disolvente

seleccionado (metanol o acetona) se puso en agitación hasta formar una masa. Se tapó el vial y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante dos horas. Después de este lapso, se retiró la agitación y se dejó el vial abierto dejando evaporar el disolvente por completo hasta obtener los polvos.

Cristalización

En un vial se pesaron 10 mg de los polvos obtenidos en el *slurry* y 6 mL del disolvente seleccionado (agua o acetonitrilo). Con ayuda de una barra magnética se puso en agitación y calentamiento hasta solubilizar por completo la mezcla. Posteriormente la solución se filtró en un nuevo vial y se tapó con una tela porosa que permitiera una evaporación lenta del disolvente hasta la obtención de los sólidos cristalinos.

Resultados y discusión

Análisis por difracción de rayos X de monocristal

Los datos cristalográficos para ambos cocristales se encuentran resumidos en la Tabla 1.

El compuesto denominado **GA1** reportado previamente en la literatura (Clarke et al.), cristalizó de una solución de los polvos obtenidos en el *slurry* en agua. El análisis estructural del cocristal **GA1** permitió confirmar que cristaliza en un sistema monoclínico y grupo espacial *C*2/*c*. La unidad asimétrica se encuentra compuesta por el ácido gálico, la teobromina y agua en una relación 1:1:2, con una molécula de agua desordenada sobre dos sitios (Figura 1).

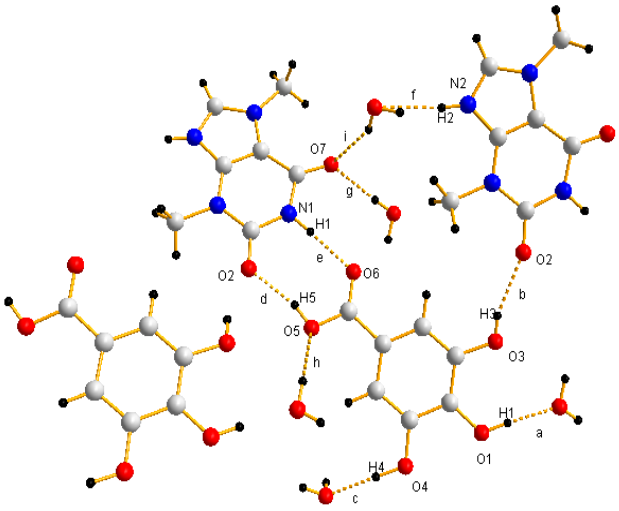


Figura 1. Estructura cristalina para **GA1.**

En este cocristal, una molécula de teobromina se encuentra unida a una molécula de ácido gálico mediante un doble puente formado por dos enlaces de hidrógeno: **e** (N1H1···O6, 1.877 Å) y **d** (O5H5···O2, 1.827 Å). A su vez, el ácido gálico se encuentra enlazado con otra molécula de teobromina por un enlace de hidrógeno de tipo **b** (O3H3···O2, 2.078 Å). A través de la red cristalina se pueden observar los diferentes enlaces de hidrógeno que forma el agua con los componentes del cocristal. Con el ácido gálico se encuentran los enlaces formados con agua: **a** (O1H1···OH_2, 1.808 Å), **c** (O4H4···OH_2, 1.783 Å) y **h** (O5···HOH, 2.350 Å). La teobromina forma los enlaces **f** (N2H2···OH_2, 2.154 Å), **g** (O7···HOH, 2.047 Å) e **i** (O7···HOH, 2.154 Å).

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **GA1** y **GA2.**

Datos[a] cristalográficos	GA1	GA2
Fórmula	C_{14} H_{19} N_4 O_9	C_{14} H_{14} N_4 O_7
PM (g mol^{-1})	387.225	350.29
Sistema	monoclínico	triclínico
Grupo	*C*2/c	*P*-1
Tamaño del cristal/mm^3	0.400 x 0.200 x 0.080	0.354 x 0.252 x 0.178
Forma/color	Prisma/amarillo	Lamina/incoloro
Temp. (K)	295 K	295 K
a (Å)	27.758(2)	7.4918(5)
b (Å)	6.7639(3)	7.9709(5)
c (Å)	17.4304(15)	12.6243(8)
α (°)	90	80.183(5)
β (°)	93.107(7)	84.708(5)
γ (°)	90	86.620(5)
V (Å^3)	3267.8(4)	738.95(8)
Z	8	2
μ (mm^{-1})	0.080	0.078
ρ_{calcd} (g cm^{-3})	1.575	1.574
Ratio Datos / parámetros	3654 / 309	3241 / 243
R_1[b, c]	0.0659	0.0470(2352)
wR_2[d, e]	0.2056	0.1393(3241)
GOF	1.060	1.010

[a]$\lambda_{AgK\alpha}$ = 0.56083 Å. [b]$I > 2\sigma(I)$. [c]$R = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F_0|$. [d]Todos los datos. [e]$wR = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$

Por otro lado, el análisis estructural del cocristal **GA2**, nos reveló que cristalizó en un sistema triclínico con grupo espacial *P*-1. La unidad asimétrica se encuentra compuesta por una molécula de teofilina y una de ácido gálico (Figura 2).

Se puede observar que dos moléculas de teofilina se encuentran unidas mediante un doble puente formado por enlaces de hidrógeno del tipo **a** (N1H1···O8, 1.845 Å).

De forma similar, dos moléculas de ácido gálico se encuentran unidas mediante un doble puente formado por los enlaces de tipo **b** (O14H14···O18, 1.847 Å). Las moléculas del ácido gálico se unen a las de la teobromina mediante los enlaces de tipo **c** (O16H16···O6, 1.808 Å) y tipo **d** (O19H19···N3, 1.711 Å).

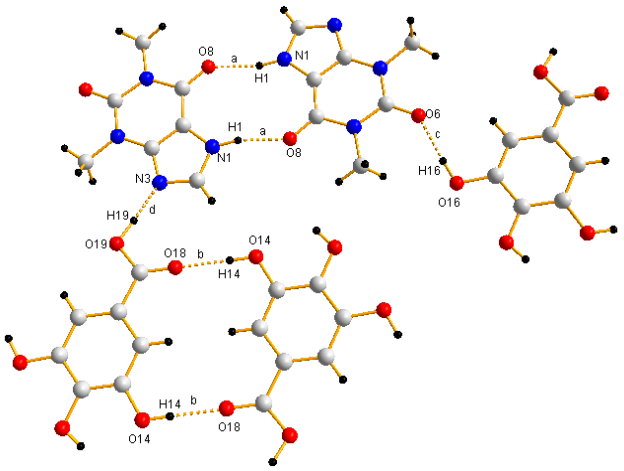


Figura 2. Estructura cristalina para **GA2.**

Análisis por difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD) de los productos resultantes **GA1** (ácido gálico/teobromina) y **GA2** (ácido gálico/teofilina) se compararon con los patrones de difracción de rayos X de polvos simulados obtenidos a partir del estudio de Rayos X de monocristal (Figura 3). Se pudo observar que por *slurry* tanto para **GA1** como para **GA2**, se lograron obtener las mismas fases cristalinas que por cristalización.

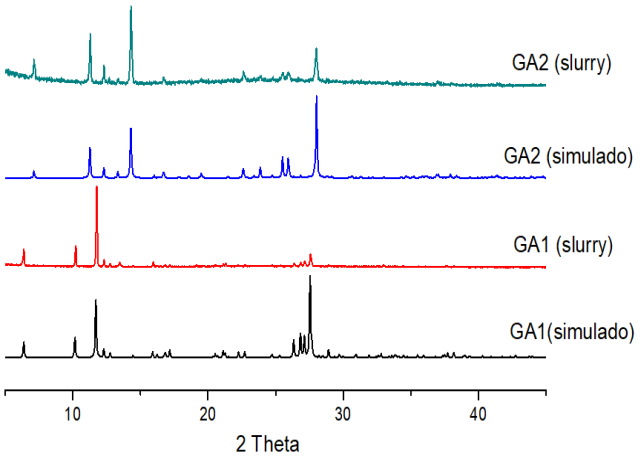


Figura 3. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de polvos de los productos de molienda **GA1** y **GA2** con los patrones de DRXP simulados a partir de la DRXS de los monocristales.

Análisis por espectroscopía IR

Los compuestos obtenidos de los *slurrys* se estudiaron por espectroscopía IR. Para los compuestos **GA1** y **GA2** se observan bandas que indican la presencia de un nuevo compuesto (Figura 4).

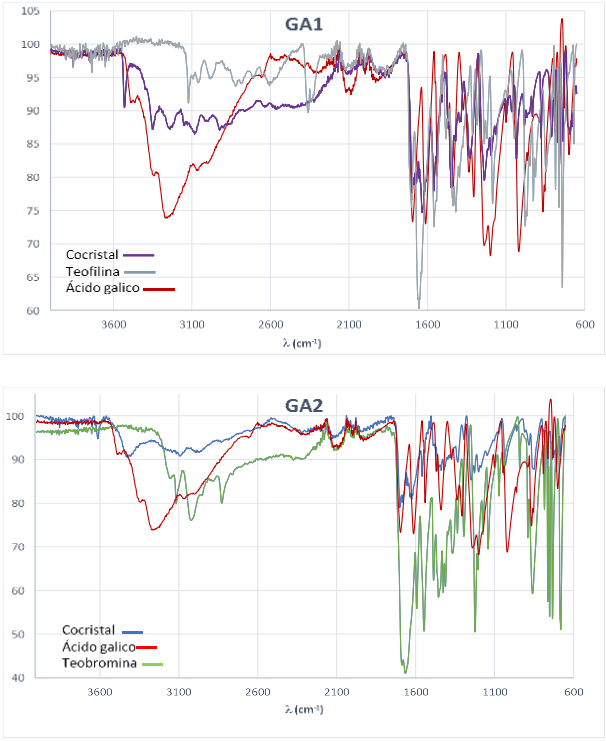


Figura 4. Comparación de los espectros de IR de los reactivos y de los cristales moleculares **GA1** y **GA2**.

Las bandas correspondientes a los grupos C=O de las amidas en la teofilina (1655 cm^{-1}), la teobromina (1665 cm^{-1}) y el ácido gálico (1695 cm^{-1}, 1626 cm^{-1}) se encuentran desplazadas para los cocristales **GA1** (1700 cm^{-1}, 1635 cm^{-1}) y **GA2** (1680 cm^{-1}, 1625 cm^{-1}). Estos cambios pueden ser atribuidos a la participación del grupo carbonilo en la formación de los enlaces de hidrógeno en los cocristales.

El análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)

El comportamiento térmico para el cocristal **GA1** se muestra en la figura 5a. La gráfica DSC muestra un pico endotérmico a 100°C que corresponde al proceso de deshidratación y en la curva TGA se observa una pérdida de masa (9%) que es comparable a la perdida de dos moléculas de agua (calc. 9.3%). La subsecuente pérdida de masa puede ser atribuida al proceso de degradación de una molécula de ácido gálico (44.8%, calc. 44.04%). Ya que los puntos de sublimación ocurren a 261°C para el ácido gálico y a 344°C para la teobromina, se puede sugerir que estos procesos van acompañados de otros

procesos de transformación sólido-sólido (picos endotérmicos a 270ºC y 318ºC) atribuidos a la disociación del cocristal. La grafica TGA/DSC para **GA2** se muestra en la figura 5b.

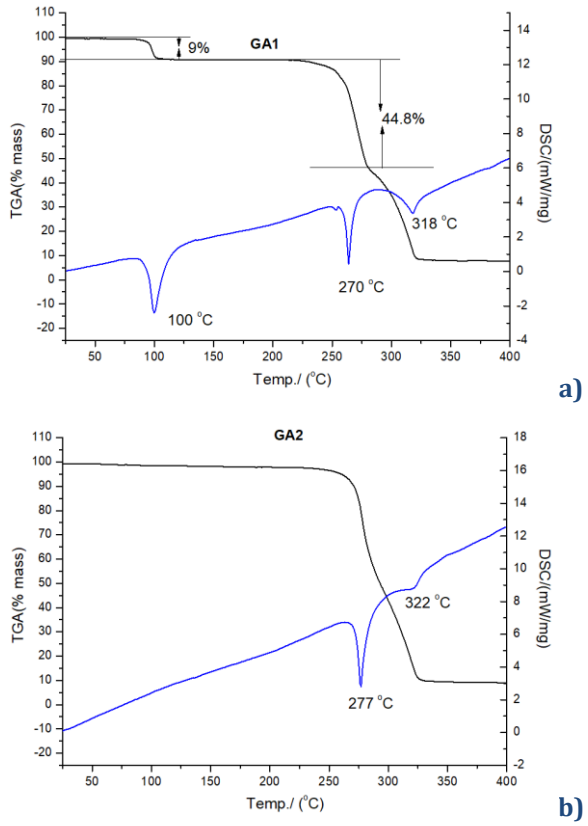


Figura 5. Termogramas TGA/DSC para los cocristales **GA1** y **GA2**.

En la curva TGA se empieza a observar pérdida de masa a aproximadamente 260ºC atribuido al proceso de degradación del cocristal. Debido a que los puntos de sublimación ocurren a 261ºC para el ácido gálico y a 270ºC para la teofilina, se puede proponer que estos procesos también van acompañados de otros procesos de transformación sólido-sólido (picos endotérmicos a 277ºC y 322ºC) atribuidos también a la disociación del cocristal.

Conclusiones

Se lograron obtener y caracterizar dos cocristales derivados del ácido gálico y las metilxantinas (teobromina y teofilina), uno nuevo y uno previamente reportado en la literatura. La síntesis de estos compuestos es fácilmente reproducible por la técnica de *slurry*, la cual ocupa una mínima cantidad de disolvente contribuyendo así a la síntesis verde de cocristales.

El siguiente objetivo es realizar las pruebas de solubilidad y actividad farmacológica de estos compuestos.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Químicas y al Dr. Jesús Sandoval Ramírez por las facilidades prestadas para la realización de los análisis de IR. El proyecto CONACyT 268178 permitió el estudio de monocristales.

Referencias

Braga D., Maini L., Grepioni F. (2013). Mechanochemical preparation of co-crystals. *Chem. Soc. Rev.* 42, 7638-7648.

Clarke H. D., Arora K. K., Bass H., Kavuru P., Ong T. T., Pujari T., Wojtas L., Zaworotko M. J. (2010). Structure-Stability Relationships in Cocrystal Hydrates: Does the Promiscuity of Water Make Crystalline Hydrates the Nemesis of Crystal Engineering? *Cryst. Growth Des.* 10, 2152-2167.

Cherukuvada S., Kaur R., N. Guru Row T. (2016). Co-crystallization and small molecule crystal form diversity: from pharmaceutical to materials applications. *CrystEngComm*. 18, 8528-8555.

Ervasti T., Aaltonen J., Ketolainen J. (2015). Theophylline–nicotinamide cocrystal formation in physical mixture during storage. *International Journal of Pharmaceutics* 486, 121-130

Fischer F., Scholz G., Batzdorf L., Wilkeab M. and Emmerling F. (2015). Synthesis, structure determination, and formation of a theobromine: oxalic acid 2:1 cocrystal. *CrystEngCom.* 17, 824-829.

Lu J., Rohani S. (2009). Preparation and Characterization of Theophylline-Nicotinamide Cocrystal. *Org. Process. Res. Dev*. 13, 1269-1275.

Monteiro J. P., Alves M. G., Oliveira P. F., Silva B. M. (2016) Structure-Bioactivity Relationships of Methylxanthines: Trying to Make Sense of All the Promises and the Drawbacks. *Molecules* 974, 1-32.

Prasad R. V., Rakesh M. G., Jyotsna R. M., Mangesh S. T., Anita P. S., Mayur P. K. (2012). Pharmaceutical cocrystallization: a review. *IJPCS*. 1, 725-736.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Cristales moleculares derivados del ácido gálico y pirimidinas con posibles aplicaciones farmacéuticas

Flores Manuel Fermín[1], Barrios Alfaro Gema[1], Bernès Fluoriot Sylvain Jean[2], Varela-Caselis Jenaro[3], Percino Zacarías María Judith[4], Sosa-Rivadeneyra Martha Virginia[1]*

[1]Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). 14 Sur Esquina San Claudio, San Manuel, 72570, Puebla, México.
[2]Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFBUAP). Av. San Claudio y Blvd. 18 Sur, Col. San Manuel 72570, Puebla, México.
[3]Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, C.U., C.P, 72001, Puebla Pue. México.
[4]Unidad de Polímeros y Electrónica Orgánica, Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Val3-Ecocampus Valsequillo, Independencia O2 Sur 50, San Pedro Zacachimalpa, C.P. 72960 Puebla, México.

*Autor para correspondencia: martha.sosa@correo.buap.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
08/agosto/2019

Palabras clave:
Cristal molecular, ácido gálico, pirimidinas

Keywords:
Molecular cristal, gallic acid, pyrimidines

RESUMEN

El siguiente trabajo presenta el estudio de dos nuevos cristales moleculares derivados del ácido gálico y pirimidinas (timina y citosina). Los compuestos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos y de monocristal, espectroscopía IR y mediciones TGA/DSC. La síntesis de los cristales moleculares se experimentó por medio de cristalización por evaporación del disolvente y por *slurry*. Los estudios de difracción de rayos X de monocristal nos revelaron que obtuvimos dos nuevos cristales moleculares con posibles aplicaciones farmacéuticas: **PY1** (timina/ácido gálico/H_2O) que cristalizó en un sistema monoclínico y grupo espacial $P2_1/c$ y **PY2** (citosina/ácido gálico) que cristalizó en un sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1$. La síntesis del compuesto **PY2** fue fácilmente reproducible por el método de *slurry*.

ABSTRACT

This paper presents the study of two new molecular crystals derived from gallic acid and pyrimidines (thymine and cytosine). The compounds obtained were characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, IR spectroscopy and TGA/DSC measurements. The synthesis of molecular crystals was realized by crystallization by evaporation of the solvent and by *slurry*. The single crystal X-ray crystallographic study revealed that we obtained two new molecular crystals with possible pharmaceutical applications: **PY1** (thymine/gallic acid/H_2O) that crystallized in a monoclinic system and space group $P2_1/c$ and **PY2** (cytosine/gallic acid) which crystallized in a monoclinic system with space group $P2_1$. The synthesis of the compound **PY2** was easily reproducible by the *slurry* method.

Introducción

Los análogos y derivados de pirimidinas o nucleósidos tienen actividad citotóxica debido a su capacidad de incorporarse en el ARN/ADN e inhibir la proliferación celular y son una clase de medicamentos con actividad antitumoral que se usan comúnmente para tratar el cáncer (Peters, 2014). En la industria farmacéutica, son las propiedades biofarmacéuticas y no la toxicidad o la falta de eficacia las principales razones por las que menos del 1% de los compuestos farmacéuticamente activos salen al mercado (Aakeröy et al., 2009; Ramanathan, 2009).

Entre estas propiedades biofarmacéuticas, la solubilidad sigue siendo un tema clave (Blagden et al., 2007), y los medicamentos a menudo se descartan durante la producción comercial debido a esto. Mejorar la solubilidad de los medicamentos es actualmente uno de los principales desafíos para la industria farmacéutica, por ello, durante la última década ha surgido un creciente interés en el diseño de cocristales farmacéuticos, que es un método potencial para mejorar la biodisponibilidad de los medicamentos con baja solubilidad acuosa. Un co-cristal se define como un cristal que se construye a partir de dos o más componentes orgánicos, que son, en sus formas puras, sólidos en condiciones ambientales. Para el diseño de estos co-cristales debe tomarse en cuenta que los grupos funcionales del IFA (Ingrediente Farmaceuticamente Activo) permitan el reconocimiento molecular por parte del agente co-cristalizante (Mirza, 2008). Los agentes formadores de co-cristales farmacéuticos más comunes son: ácidos, amidas, carbohidratos, alcoholes y aminoácidos.

Por otro lado, Sridhar y colaboradores, realizaron un estudio de cocristalización de la timina con diferentes coformadores fenólicos (catecol, resorcinol, hidroquinona y pirogalol. En este estudio hacen un análisis estructural de los diferentes cocristales obtenidos, concluyendo que los diferentes átomos donadores y aceptores presentes en la timina se comportan de diferente manera dependiendo del tipo de coformador utilizado (Sridhar et al., 2015).

En el presente trabajo, nos dimos a la tarea de investigar, analizar, y obtener cocristales derivados de pirimidinas (timina y citosina) utilizando ácido gálico como coformador, los cuales tendrían una posible aplicación farmacéutica como agentes antitumorales. Después de realizar un screening de cristalizaciones por evaporación lenta del disolvente (acetona, metanol, etanol, acetonitrilo y agua) obtuvimos dos nuevos cocristales los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X de polvos y de monocristal, espectroscopia IR y análisis DSC/TGA.

Metodología

Reactivos

Los reactivos y disolventes se adquirieron de la compañía Sigma-Aldrich Co., y se utilizaron sin previa purificación.

Instrumentación

El análisis por difracción de rayos-X de polvos se llevó a cabo en el modo de transmisión en un equipo de difracción Bruker D8-Advance equipado con un detector LynxEye (λCu-Kα=1.5406 Å, monocromador: germanio). El equipo fue operado a 40 kV y 40 mA y los datos fueron colectados a temperatura ambiente en el rango de 2θ=5-50° (tamaño de paso 0.011°, tiempo de paso 10 s). La difracción de Rayos X de monocristal (Tabla 1) se llevó a cabo en un equipo de difracción Stoe Stadivari equipado con una microfuente Axo (λAg-Kα=0.56083 Å; 65 kV, 0.6 mA) y un detector Dectris Pilatus-100K. Las intensidades de difracción se midieron a temperatura ambiente, hasta una resolución $(\text{sen}\theta/\lambda)_{max}$=0.64 Å^{-1}.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22FT y se midieron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} directamente del material sintetizado.

El análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) se realizó en un equipo NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter* y se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un rango de temperatura de 20-600°C usando una corriente de nitrógeno (50mL/min).

Experimentación

En un vial provisto de barra magnética se pesaron el ácido gálico y la respectiva pirimidina (timina, citosina) en una relación 1:1. Con asistencia de algunas gotas acetona se puso en agitación hasta formar una masa. Se tapó el vial y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante dos horas. Después de este lapso, se retiró la agitación y se dejó el vial abierto dejando evaporar el disolvente por completo hasta obtener los polvos.

Cristalización

En un vial se pesaron 10 mg de los polvos obtenidos en el *slurry* y 6 mL de metanol. Con ayuda de una barra magnética se puso en agitación y calentamiento hasta solubilizar por completo la mezcla. Posteriormente la solución se filtró en un nuevo vial y se tapó con una tela porosa que permitiera una evaporación lenta del disolvente hasta la obtención de los sólidos cristalinos.

Resultados y discusión

Análisis por difracción de rayos X de monocristal

Los datos cristalográficos para ambos cristales moleculares se encuentran resumidos en la Tabla 1.

El cocristal denominado **PY1**, se formó a partir de la cristalización del producto de *slurry*. El análisis estructural del cristal molecular denominado **PY1** nos permitió observar que este compuesto cristalizó en un sistema monoclínico y grupo espacial $P2_1/c$.

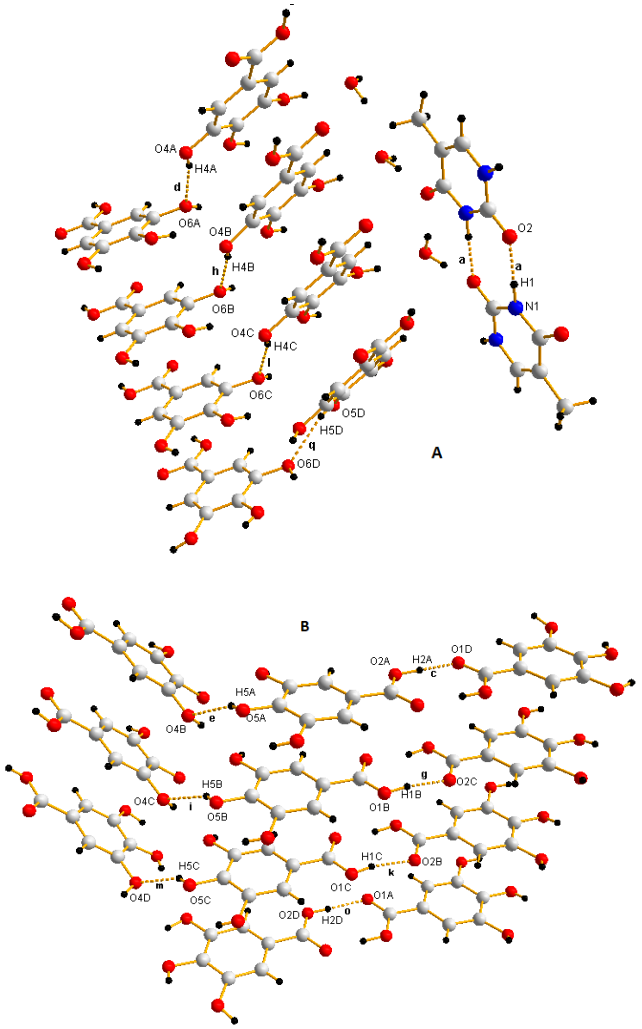


Figura 1. Estructura cristalina para **PY1.**

La unidad asimétrica se encuentra compuesta por una molécula de timina, 4 de ácido gálico y 4 de agua. Como se puede observar en la Figura 1, es una estructura compleja de un nuevo compuesto cocristalino. Analizando el conjunto de gráficos, hay 26 descriptores de primer orden: **a** (N1H1···O2,1.830 Å), **d** (O4AH4A···O6A, 2.011 Å), **h** (O4BH4B···O6B, 2.057 Å), **l** (O4CH4C···O6C, 2.206 Å), Figura 1A y **c** (O2AH2A···O1D, 1.603 Å), **e**(O5AH5A···O4B, 2.053 Å), **g** (O1BH1B···O2C, 1.719 Å), **i** (O5BH5B···O4C, 2.123 Å), **k** (O1CH1C···O2B, 1.796 Å), **m** (O5CH5C···O4D, 2.045 Å), **o** (O2DH2D···O1A, 1.782 Å), **q** (O5DH5D···O6D, 2.379 Å), **r** (O6DH6D···O4A, 2.310 Å) Figura 1B; los descriptores restantes corresponden a los enlaces de hidrógeno formados con el agua y que se omitieron para mayor claridad. Además de 105 descriptores de segundo orden.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **PY1** y **PY2.**

Datos[a] cristalográficos	PY1	PY2
Fórmula	C_{33} H_{38} N_2 O_{26}	C_{11} H_{11} N_3 O_6
PM (g mol^{-1})	878.65	281.23
Sistema	Monoclínico	Monoclínico
Grupo	$P2_1/c$	$P2_1$
Tamaño del cristal/mm^3	0.224 x 0.159 x 0.076	0.476 x 0.078 x 0.052
Forma/color	Laminas/Incoloro	Laminas/Incoloro
Temp. (K)	295	295
a (Å)	13.6036(11)	7.6934(10)
b (Å)	27.9094(13)	6.4967(5)
c (Å)	10.2970(8)	12.0162(14)
α (°)	90	90
β (°)	106.130(6)	107.395(9)
γ (°)	90	90
V (Å^3)	3755.5(5)	573.12(11)
Z	4	2
μ (mm^{-1})	0.082	0.081
ρ_{calcd} (g cm^{-3})	1.554	1.630
F(000)	1832	292
R_1[b, c]	0.0459	0.0366
wR_2[d, e]	0.1189	0.0900
GOF	0.693	0.878

[a]$\lambda_{MoK\alpha}$ = 0.71073 Å. [b]$F_0 > 4\,\sigma(F_0)$. [c]$R = \Sigma||F_0| - |F_c||/\Sigma|F0|$. [d]All data. [e]$R_w = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^{1/2}$

El compuesto denominado **PY2** cristalizó de una solución de los polvos obtenidos en el *slurry* en acetona. El análisis estructural de **PY2** permitió conocer que cristalizó en un sistema monoclínico y grupo espacial $P2_1$. La unidad asimétrica se encuentra compuesta por el ácido gálico y la citosina en una relación 1:1 (Figura 2). Se puede observar que una molécula de citosina se encuentra unida por un lado a una molécula de ácido gálico mediante un enlace tipo **b** (O5H5···O8, 2.146 Å) y una molécula de citosina por medio del enlace de hidrógeno tipo **c** (N1H1···O8, 1.985 Å) y por el otro lado, a otra molécula de ácido gálico formando un enlace de hidrógeno tipo **e** ($N3^+H3A$···O1, 1.888 Å). En este caso, el enlace formado incluye la transferencia de un hidrógeno de ácido gálico al nitrógeno N3 de la citosina.

También se puede notar que otra molécula de citosina se enlaza de la misma forma al ácido gálico formando un enlace de tipo **f** (N3⁺H3B···O1, 1.816 Å). En este caso, se forma un doble puente con un segundo enlace de hidrógeno de tipo **d** (N2H2A···O2, 1.916 Å). Finalmente, dos moléculas de ácido gálico se unen entre sí, mediante un enlace de tipo **a** (O4H4···O2, 1.697 Å).

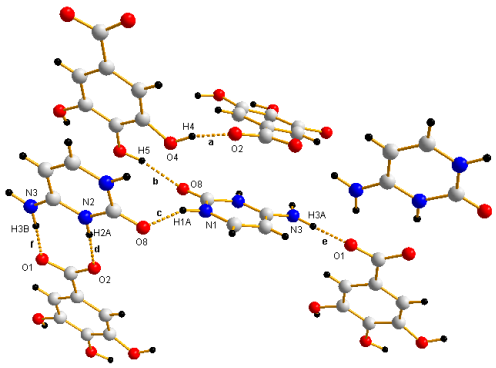


Figura 2. Estructura cristalina para **PY2.**

Análisis por difracción de rayos X de polvos

Los patrones de difracción de rayos X de polvos (PXRD) de los productos resultantes **PY1** (ácido gálico/timina) y **PY2** (ácido gálico/citosina) se compararon con los patrones de difracción de rayos X de polvos simulados obtenidos a partir del estudio de Rayos X de monocristal (Figura 3). Se pudo observar que para el producto **PY2** obtenido por *slurry* se logró obtener la misma fase cristalina del monocristal. Sin embargo, la fase cristalina observada en el patrón de rayos X de polvos obtenido del producto del experimento por *slurry* de **PY1** no coincide con la fase cristalina del patrón simulado generado a partir del monocristal **PY1**.

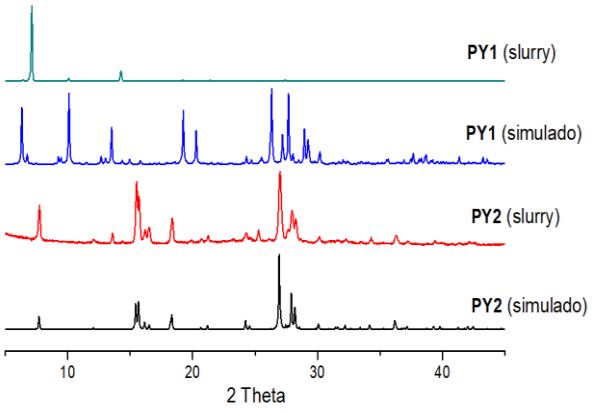


Figura 3. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de polvos de los productos de *slurry* **PY1** y **PY2** con los patrones de DRXP simulados a partir de la DRXS de los monocristales.

Análisis por espectroscopía IR

Los compuestos obtenidos de los *slurrys* se estudiaron por espectroscopía IR. Para los compuestos **PY1** y **PY2** se observan bandas que indican la presencia de un nuevo compuesto. (Figura 4). En el caso del compuesto **PY1** Las bandas correspondientes a los grupos C=O de amida en la timina (1653 cm-$^{-1}$) y del ácido gálico (1695 cm^{-1}, 1626 cm^{-1}) se encuentran desplazadas (1698 cm^{-1}, 1685 cm^{-1}, 1610 cm^{-1}) sin embargo, al igual que en el análisis de difracción de rayos X de polvos, no corresponde a la misma estructura obtenida del monocristal. Para el caso de **PY2** las bandas correspondientes a los grupos C=O de amida en la citosina (1648 cm-$^{-1}$, 1611 cm-$^{-1}$) y del ácido gálico (1695 cm^{-1}, 1626 cm^{-1}) también se encuentran desplazadas en el nuevo compuesto (1715 cm^{-1}, 1670 cm^{-1}, 1631 cm^{-1}). En este caso se pueden observar bandas anchas en el rango 2203-2970 cm^{-1} y entre 2970-3292 cm^{-1} que indican vibraciones de tensión de un sistema de enlace de hidrógeno intermolecular N^{+}–H···O^{-} y N^{+}–H···O. Además, se presentan bandas que hacen proponer la formación de sales formadas por la transferencia de protones por parte del ácido gálico el nitrógeno del grupo amino presente en la citosina. Estas bandas se encuentran situadas entre 1435-1469 cm^{-1} (simétrica) y 1600-1670 cm^{-1} (asimétrica) que indican la presencia de aniones.

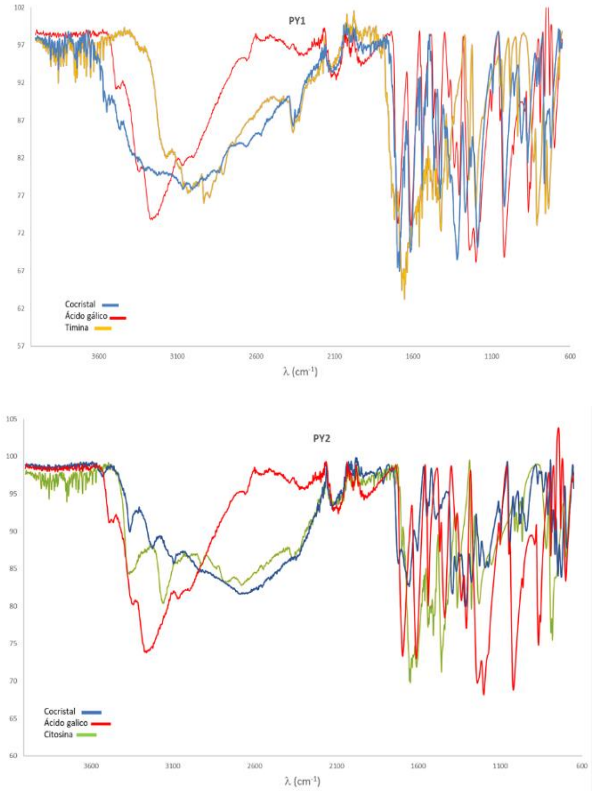


Figura 4. Comparación de los espectros de IR de los reactivos y los cristales moleculares **PY1** y **PY2**.

El análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)

La grafica TGA/DSC para **PY2** se muestra en la Figura 5. En la curva TGA se empieza a observar pérdida de masa a aproximadamente 230°C atribuido al proceso de degradación del cristal molecular. Debido a que los puntos de sublimación ocurren a 261°C para el ácido gálico y a 316°C para la citosina, se puede proponer que estos van acompañados de otro proceso de transformación solido-solido (pico endotérmico a 238°C) atribuido a la disociación del cristal molecular.

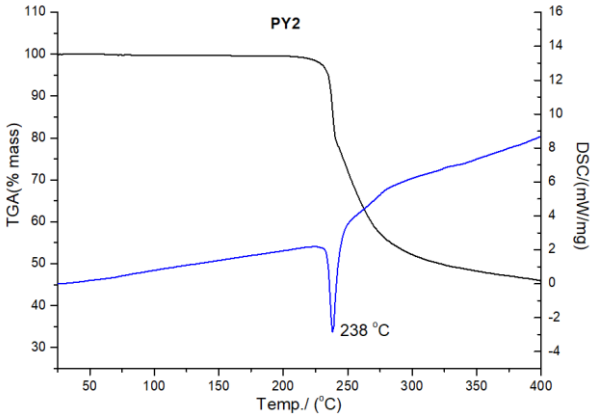


Figura 5. Termograma TGA/DSC para el producto **PY2**.

Conclusiones

Se lograron obtener 2 cristales moleculares derivados del ácido gálico con la timina y la citosina de forma reproducible y en buenos rendimientos mediante las técnicas de cristalización por evaporación de disolvente y de *slurry* para el caso de **PY2**. A pesar de realizar varios intentos para la obtención de **PY1** por *slurry* no se logró por lo que se continuará con su experimentación.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Químicas y al Dr. Jesús Sandoval Ramírez por las facilidades prestadas para la realización de los análisis de IR. El proyecto CONACyT 268178 permitió el estudio de monocristales.

Referencias

Aakero¨y C. B., Forbes S., Desper J. (2009). Using Cocrystals to Systematically Modulate Aqueous Solubility and Melting Behavior of an Anticancer Drug. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17048-17049.

Blagden N., de Matas M., Gavan P. T., York P. (2007). Crystal engineering of active pharmaceutical ingredients to improve solubility and dissolution rates. *Adv Drug Deliv Rev.* 59, 617-630.

Mirza S., Miroshnyk I., Heinamaki, J., Yliruusi, J. (2008). Co-crystals: an emerging approach for enhancing properties of pharmaceutical solids. *Dosis* 24, 90-96.

Peters G. J. (2014). Novel developments in the use of antimetabolites. *Nucleos Nucleot Nucl*. 33, 358-374.

Ramanathan R. (2009). Mass Spectrometry in Drug Metabolism and Pharmacokinetics. 1ª Ed. Wiley & Sons.

Sridhar B., Babu Nanubolu J., Ravikumar K. (2015). Four cocrystals of thymine with phenolic coformers: influence of the coformer on hydrogen bonding. *Acta Cryst.* C, 71, 602-609.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estructura cristalina y molecular de diacuo-bis-{μ2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado

Guillén Guillén Marilia*, Mora Rodriguez Asiloé Jasmina, Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de cristalografía. Av. Alberto Carnevali Mérida. C.P. 5101. Venezuela.

*Autor para correspondencia: marilia@ula.ve

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
30/septiembre/2019

Palabras clave:
Polímero de coordinación,
Difracción de Rayos-X,
Enlace de hidrógeno

Keywords:
Coordination polymer,
X-ray diffraction,
Hydrogen bond

RESUMEN

Se presenta la síntesis y caracterización estructural del polímero de coordinación: diacuo-bis-{μ²-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado ($C_{60}H_{66}N_6Na_2O_{20}$*$2H_2O$). La reacción se llevó a cabo en proporción 2:1 de N-(4-metilbenzoil)glicina con Hidróxido de Sodio en una mezcla etanol:agua 1:1. Los cristales obtenidos se caracterizaron por espectroscopia FT-IR, difracción de Rayos-X de cristal único. El compuesto cristaliza en una celda triclínica con grupo espacial $P\bar{1}$ (N°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)° y γ=75.535(9)°. El sodio coordina con dos moléculas de N-(4-metilbenzoil)glicina, dos iones N-(4-metilbenzoil)glicinato y una molécula de agua, por ello exhibe una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. El compuesto forma cadenas infinitas a lo largo del eje *b* las cuales se unen por interacciones de enlace de hidrógeno N—H···O y O—H···O. Las cadenas se apilan entre sí en la dirección [001] y se estabilizan por interacciones C—H···π y π···π.

ABSTRACT

The synthesis and structural characterization of the coordination polymer: disodiumdiaqua-bis-{N-(4-methylbenzoyl)glycin-O,O}-bis-{N-(4ethylbenzoyl)glycinate-O,O'} dihydrate ($C_{60}H_{66}N_6Na_2O_{20}$*$2H_2O$) is presented. The reaction was carried out in a 2:1 ratio of N-(4-methylbenzoyl)glycine with Sodium Hydroxide in an ethanol:water 1:1 mixture. The crystals obtained were characterized by FT-IR spectroscopy and single crystal X-Ray. The compound crystallizes in a triclinic cell with space group $P\bar{1}$ (N°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)° and γ=75.535(9)°. Sodium coordinates with two N-(4-methylbenzoyl)glycine molecules, two N-(4-methylbenzoyl)glycinate ions and a water molecule, thus exhibiting distorted trigonal bipyramid geometry. The compound forms infinite chains along the b-axis which are joined by interactions N—H···O and O—H···O hydrogen bond type. The chains are stacked together in the direction [001] and stabilized by interactions C—H···π and π···π.

Introducción

Uno de los objetivos de la química de coordinación es la síntesis y estudio de compuestos organometálicos que involucren aminoácidos y sus derivados como ligandos con el fin de encontrar modelos que permitan comprender y explicar de forma sencilla la reactividad de numerosos sistemas biológicos que involucran iones metálicos (Refat, *et al*. 2008).

Un grupo de compuestos derivados del aminoácido glicina son las N-acilglicinas (NAGs), que se caracterizan por tener en su estructura molecular un grupo benzoilo unido al grupo amido que a su vez, está acoplado al carbono-α del ácido carboxílico (Burstein, 2017; Kumar y Kiremire, 2007), algunos de estos compuestos son la N-benzoilglicina, o ácido hipúrico y la N-(4-metilbenzoil)glicina o ácido 4-metilhipúrico, cuyo diagrama molecular de cada uno se muestra en la figura 1; estos compuestos son metabolitos específicos del tolueno y *p*-xileno, respectivamente, y se encuentran en la orina humana, razón por la cual su estudio y cuantificación determina el nivel de contaminación por estos solventes en el organismo (Aspey, *et al.* 2006).

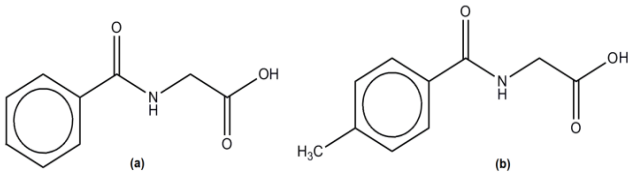


Figura 1. Diagrama molecular de (a) N-benzoilglicina y (b) N-(4-metilbenzoil)glicina.

En general, la estructura molecular de los compuestos NAGs es de especial interés en la preparación de compuestos organometálicos ya que presentan tres sitios donadores: los átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo amida (CONH) y el grupo ácido carboxílico (COOH), ya sea como donador monodentado o bidentado. Esto los hace potencialmente capaces de formar una variedad de enlaces covalente coordinado.

En una búsqueda realizada en la base de datos de Cambridge *Crystal Structure Database* (CSD Version 5.40, May 2019; Allen, 2002) de compuestos de coordinación donde las N-acilglicinas participan como ligando, se encontraron 27 reportes de estos compuestos en los cuales el cobre(II), hierro(II), cobalto(II), oro(I), cadmio(II), niquel(II), manganeso(II) y zinc(II) actuan como centros metálicos, cabe destacar que en la mayoria de las estructuras reportadas, las NAGs coordinan a través del grupo carboxilato (COO^-) tanto de forma monodentada como bidentada con el metal. Hasta la fecha no se han reportado compuestos de coordinaciòn de las NAGs donde el sodio actue como centro metálico, tampoco se encontraron reportes de la N-(4-metilbenzoil)glicina como ligando, por esta razón el complejo diacuo-bis-{μ^2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado (en adelante $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$) es una estructura novedosa y además, abre un nuevo campo de investigación en la comprensión de propiedades ácido-base de las NAGs a través de la teoría de ácidos y bases de Pearson (Pearson, 1997).

En este trabajo se presenta la caracterización por espectroscopia FT-IR y caracterización estructural por difracción de Rayos-X de cristal único del polímero de coordinación diacuo-bis-{μ^2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado ($Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$). Se detallan caracteristicas de la esfera de coordinación y del empaquetamiento cristalino.

Metodología

Síntesis y cristalización del $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$)

La reacción se llevó a cabo en proporción 2:1 (4mH:NaOH). Se pesaron 0.0790g (0.40mmol) de N-(4-metilbenzoil) glicina (Sigma-Aldrich co. 98% de pureza) y se disolvieron en 10mL de una mezcla etanol:agua 1:1 en caliente, a la mezcla se agregaron 2mL de una solución de Hidróxido de sodio 0.1M (0.2mmol) y se colocó en reflujo durante 1 hora a 70°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 del material cristalino obtenido fue de 150-152°C.

Caracterización del $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$) por Espectroscopia FT-IR y Difracción de Rayos-X

Espectroscopia FT-IR

El espectro se midió en un rango de 400-4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1600 en pastillas de KBr, la cual contiene aproximadamente 1% de la muestra.

Difracción de rayos-X de cristal único

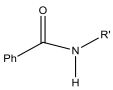
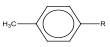
La toma de datos de intensidad se realizó en un equipo Bruker AXS con detector CCD usando radiación de MoKα (λ=0.71073 Å) en un rango de 2.7-26.4° a temperatura ambiente (293K). Se midieron 20824 reflexiones totales de las cuales 4303 son reflexiones únicas con un valor de R_{int}=0.317 en el siguiente rango *hkl:* $-8 \le h \le 8$; $-9 \le k \le 9$; $-25 \le l \le 24$. La data fue corregida por efectos de absorción y polarización.

Resultados y discusión

Espectroscopía de Infrarrojo

En la tabla 1 se encuentra la asignación de las bandas de absorción en el IR que describen el esqueleto molecular del $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$), y además se compara con las señales en el IR de la N-(4-metilbenzoil)glicina de partida (4mH). Es importante resaltar la aparición de una banda ancha en la región de 3650-3150cm^{-1} indicativo de la presencia de moléculas de agua en la red cristalina (Socrates, 2001). Por otro lado, la señal correspondiente a los enlaces O—H y C=O del grupo ácido carboxílico se desplaza a menor número de onda, mientras que la señal correspondiente al enlace C—O se desplaza a mayor número de onda con respecto a estas mismas señales en el espectro FT-IR del reactivo de partida, debido a la formación de enlaces covalentes coordinado del grupo ácido carboxílico con el sodio.

Tabla 1. Asignación de las bandas de absorción de IR del compuesto $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$).

Grupo funcional	Tipo de enlace	Tipo de vibración	Número de onda, υ (cm^{-1})	
			$Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$	4mH
H_2O	O—H	Tensión	3650-3150	
	O—H	Tensión	3020-2850	3200-2750
		Flexión	1417	1418
	C=O	Tensión	1683	1741
	C—O	Tensión	1278	1218
	N—H	Tensión	3378	3354
		Deformación	750	756
	C=O	Tensión	1636	1636
	C—N	Tensión	1450	1457
	H − C_{sp^2}	Tensión	3070	3048
		Flexión	834	832
	C=C	Tensión	1565	1559
	H − C_{sp^3}	Tensión	2987	2987

Difracción de Rayos-X

La estructura del complejo diacuo-bis-{μ$_2$-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil) glicinato-O,O'} de disodio dihidratado se resolvió a través de una rutina de métodos de Patterson con el programa *SHELXT* (Sheldrick, 2015), mientras que el refinamiento estructural se realizó con el método de mínimos cuadrados con el programa *SHELXL* (Sheldrick, 2018). Las posiciones atómicas de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua, así como de los grupos O-H y N-H se obtuvieron del mapa de diferencias de Fourier; los átomos de hidrógeno restantes, sus posiciones atómicas de calcularon por el método de *Rinding Model*, con distancias fijas y factor térmico para CH de 0.93Å y $U_{iso}(H)=1.3U_{eq}(C)$, CH_2 0.97Å y $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$ y CH_3 0.96Å y $U_{iso}(H)=1.5U_{eq}(C)$.

En la tabla 2 se describen detalladamente los parámetros de la celda unidad, condiciones de la toma de los de intensidad y figuras de mérito del refinamiento.

Tabla 2. Data cristalográfica y figuras de mérito del refinamiento del $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$) obtenidos a partir de difracción de rayos-X de monocristal.

Data cristalográfica	
Fórmula química	$C_{60}H_{66}N_6Na_2O_{20}*2H_2O$
M_r	1273
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinic, *P*-1
Temperatura (K)	293
a, *b*, *c* (Å)	6.947 (3), 7.857 (3), 20.114 (7)
α, β, γ (°)	89.948 (9), 83.351 (10), 75.535 (9)
V (Å^3)	1055.5 (7)
Z	2
Tipo de radiación (λ)	Mo *K*α (0.71073 Å)
μ (mm^{-1})	0.13
Toma de datos	
No. de reflexiones medidas, independientes y observadas [$I > 2\sigma(I)$]	20824, 4303, 1604
R_{int}	0.317
Refinamiento	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.094, 0.232, 1.01
No. de reflexiones	4303
No. de parámetros	307
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	0.37, −0.37

El compuesto cristaliza con un sistema triclínico con grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº2), en la figura 2 se muestra la unidad asimétrica de $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$), esta se relaciona con la estructura molecular completa a través de un centro de inversión, propio de la simetría del cristal. En la figura 3 se muestra la estructura molecular del complejo diacuo-bis-{μ$_2$-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado.

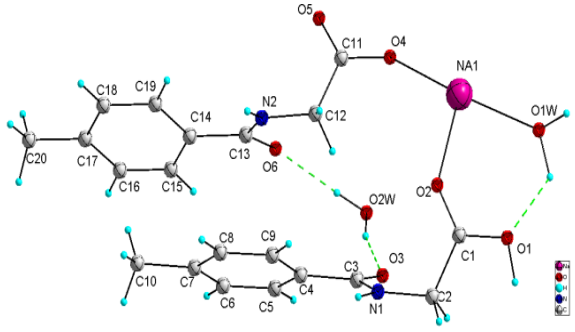


Figura 2. Unidad asimétrica del compuesto diacuo-bis-{μ$_2$-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado.

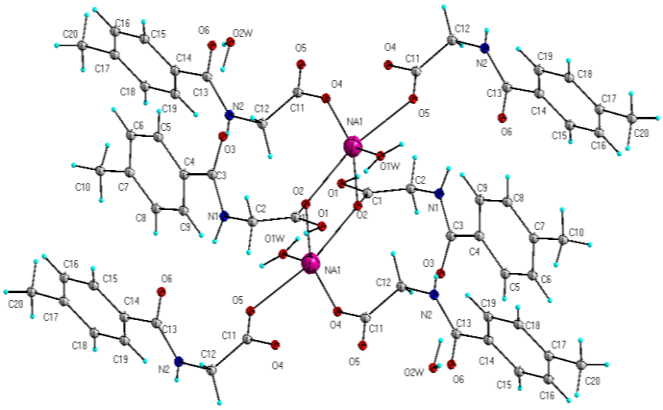


Figura 3. Estructura molecular del polímero de coordinación diacuo-bis-{μ_2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metil-benzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado.

El análisis de parámetros geométricos de la estructura molecular del complejo $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$ se realizó con el programa *PLATON v1.19* (Spek, 2009), en la tabla 3 se describen las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del sodio. Cabe destacar que el compuesto cristaliza de forma neutra y los átomos de sodio están coordinados por una molécula de agua, los átomos O4 y O5 del ion N-(4-metilbenzoil) glicinato de forma monodentada y dos moléculas de N-(4-metil-benzoil)glicina a través de O2 el cual actúa como puente entre los átomos de sodio. Por otro lado, la esfera de coordinación exhibe una geometría de bipirámide trigonal distorsionada en O5 y la distancia promedio Na—O es de 2.393Å.

Tabla 3. Geometría de enlaces del compuesto $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$.

Enlace	**Distancia (Å)**	**Enlace**	**Distancia (Å)**
Na1—Ow1	2.233(7)	Na1—O2	2.382(5)
Na1—O2_a	2.448(5)	Na1—O4	2.373(5)
Na1—O5	2.529(5)	C1—O1	1.299(7)
C1—O2	1.232(7)	C11—O4	1.301(7)
C11—O5	1.221(7)		
Enlace	Ángulo (ª)	Enlace	Ángulo (º)
O2-Na1-O5	168.2(2)	O4-Na1-O2_a	83.3(2)
O2_a-Na1-Ow1	123.5(2)	O4-Na1-Ow1	151.8(2)
O4-Na1-O2	111.9(2)	O4-Na1-O5	77,6(4)

El ion N-(4-metilbenzoil) glicinato juega un papel fundamental en la polimerización del complejo, ya que a través de este se forma cadenas infinitas del monómero $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$ a lo largo del eje *b*.En la tabla 4 se describen los parámetros geométricos de las interacciones de enlace de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, así como interacciones $\pi\cdots\pi$ y C—H$\cdots\pi$ que intervienen en la estabilización del empaqueta-miento cristalino.

Tabla 4. Geometría de los enlaces de hidrógeno e interacciones $\pi\cdots\pi$ y C—H$\cdots\pi$ en el compuesto $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$.

Enlace de hidrógeno				
D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D—H···A(Å)	D—H—A(°)
O1w-H1w···O1	1.080(9)	2.150(9)	2.895 (7)	124.0(6)
O2w-H3w···O6	0.890(8)	1.880(8)	2.769 (7)	177.0(9)
O2w-H4w···O3	0.850(7)	2.020(8)	2.836(7)	163.0(8)
N1-H4···O5[a]	0,860	2.550	3.175 (7)	131.0
N1-H4···O6[a]	0,860	2.280	3.003 (6)	142.0
Interacción π···π				
Cg···Cg	Cg···Cg(Å)	da (°)	d/perp (Å)	Desplazamiento (Å)
Cg2···Cg1[b]	4.400(4)	18.7(3)	3.763(2)	2.279
Cg1···Cg2[c]	4.399(4)	18.7(3)	3.763(2)	3.237
Interacción D—H···π				
D—H···Cg	H···Cg (Å)	D···Cg(Å)	D—H—Cg(°)	D—H, Pi (°)
C10-H10···Cg2 [c]	2.810	3.727(7)	160.0	69.0

Códigos de simetría: [a] x,-1+y,z; [b] x,1+y,z ; [c] x, y ,z

Los patrones de enlace de hidrógeno formados se muestran en la figura 4. El enlace de hidrógeno intramolecular Ow1—Hw1···O1 (azul) forma un ciclo que puede ser descrito con el grafo **S(6)**, por otro lado la molécula de agua de critalización forma enlaces de hidrógeno del tipo O2w-H4w···O3 y O2w-H3w···O3 (naranja) los cuales forman cadenas infinitas a lo largo del eje *b* descritas con el grafo de segundo orden $\mathbf{C_3^3(8)}$.

Adicional a esto, las moléculas de ácido y anión están unidas entre si por enlaces de hidrógeno del tipo N1-H4···O5 y N1-H4···O6 (verde) con código de simetría *x,-1+y,z,* este se describe con el grafo $\mathbf{R_1^2(7)}$ (Etter, 1990; Etter *et al.,* 1990).

Por otro lado, una vista tridimensional del empaquetamiento cristalino, observado en la figura 5, muestra un arreglo de cadenas infinitas del complejo a lo largo del eje *b*, las cuales se apilan entre si a lo largo del eje *c* mostrando regiones hidrofílicas, estabilizadas por enlaces de hidrógeno y regiones hidrofóbicas estabili-zadas por interacciones $\pi\cdots\pi$ y C—H$\cdots\pi$.

El apilamiento es altamente eficiente con un indice de empaquetamiento KPI es de 73.1%.

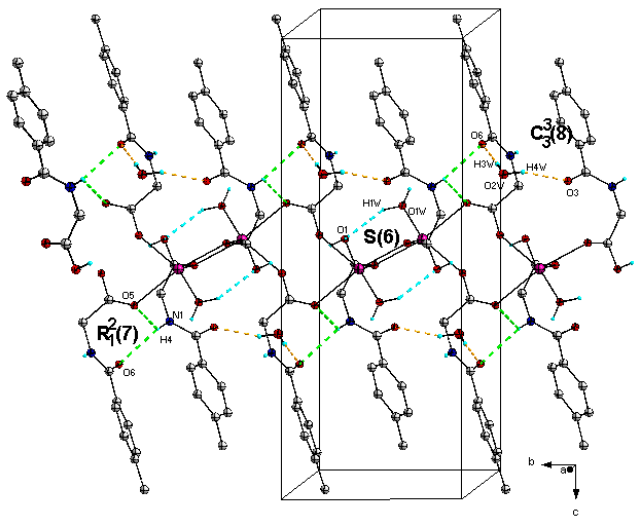


Figura 4. Patrones de enlaces de hidrógeno que unen las moléculas de diacuo-bis-{μ2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado. En el empaquetamiento cristalino generando cadenas infinitas a lo largo del eje *b*.

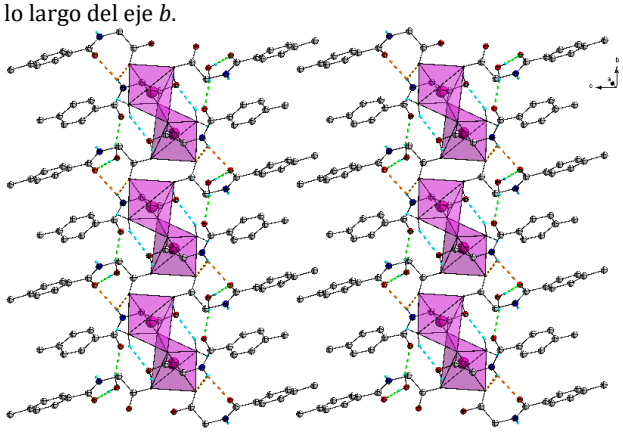


Figura 5. Vista tridimensional del empaquetamiento cristalino del diacuo-bis-{μ2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado, se observa el apilamiento de las cadenas infinitas del complejo a lo largo del eje *c.*

Conclusiones

Se sintetizó el polímero de coordinación diacuo-bis-{μ2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil) glicinato-O,O'} de disodio dihidratado, vía reflujo en medio alcalino, el compuesto se caracterizó por espectroscopia FT-IR y la determinación de la estructura cristalina y molecular se obtuvo por difracción de rayos-X de cristal único.

El compuesto diacuo-bis-{μ2-N-(4-metilbenzoil)glicina-O,O}-bis{N-(4-metilbenzoil)glicinato-O,O'} de disodio dihidratado cristaliza en una celda triclínica con grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº2).

La esfera de coordinación del átomo de sodio en el compuesto $Na_2(4mH)_2(4mH^-)_4(H_2O)_4$ exhibe una geometría de bipirámide trigonal distorsionada en O5.

El empaquetamiento cristalino está estabilizado por interacciones de enlace de hidrógeno intra e intermoleculares del tipo N—H···O y O—H···O formando cadenas hidrofílicas del complejo a lo largo del eje *b* y separadas entre sí por regiones hidrofóbicas estabilizadas por interacciones $\pi\cdots\pi$ y C—H$\cdots\pi$.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del CDCHTA-ULA (C-1973-16-08-B) y el FONACIT (LAB- 97000821).

Referencias

Allen F. H. (2002). The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica*, B, 58, 380.

Aspey, S. M., Pereira, L., Milton, D., (2006). Determination of Occupational Exposure to Aromatic Solvents Through Metabolite Monitoring Using Isocratic HPLC. *Thermo Fisher Scientific.* Application Note: AN-GSC, 1008.

Burstein, S. (2017). N-Acyl amino acids (Elmiric Acids): endogenous signaling molecules with therapeutic potential, *Molecular Pharmacology,* 93(3), 117-131.

Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre.Version 5.40 May (2019).

Etter M.C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds, *Acc. Chem. Res,* 23, 120.

Etter, M. C., MacDonald, J. C., Bernstein, J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Crystallographica B*, B46: 256.

Kumar G., Kiremire E. (2007). Synthesis, coordination and structure of mixed ligand copper (II) complexes of iminoacetic acid and hippuric acid. *Chemistry*, 16, 386-393.

Pearson, R. (1997). Chemical Hardness – Application from molecules to solids. Wiley-VCH, Weinheim, 198.

Refat, M., El-Korashy, S., Ahmed, A. (2008). Synthesis and characterization of Mn(II), Au(III) and Zr(IV) hippurates complexes. *Spectrochimica Acta*, 70, 840–849.

Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Crystallographica,* A71, 3–8.

Sheldrick G.M. (2018). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* C71, 3–8.

Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies. 3° Edition, Jhon Wiley & Sons. New York.

Spek A.L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica*, D65, 148-155.

Electroquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Propiedades electroquímicas y de interrupción en monocapas moleculares de ferroceno en líquido iónico

Aguilar Sánchez Rocío*, 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:
04/agosto/2019

Aceptado:
09/septiembre/2019

Palabras clave:
SAMs ferroceno,
Au(111)-(1×1),
liquido iónico

Keywords:
SAMs ferrocene,
Au(111)-(1×1),
ionic liquid

RESUMEN

La preparación de dispositivos moleculares híbridos a partir de monocapas autoensambladas (SAMs por sus siglas en inglés), ofrece una plataforma muy conveniente y reproducible para fabricar superficies hibridas con diversas propiedades físicas químicas, ópticas y/o eléctricas. Las SAMs son sistemas formados a partir de la adsorción química espontánea de un grupo ancla sobre superficies sólidas las cuales se pueden fabricar en solución y tener diversas propiedades dependiendo del grupo funcional. El uso de SAMs de moléculas electroactivas como interruptores y dispositivos electroquímicos requiere un conocimiento de las propiedades de moléculas redox como el ferroceno. Uno de los problemas por resolver es la preparación reproducible y la estabilidad de las monocapas a la aplicación de voltaje. En este trabajo se estudian las propiedades electroquímicas de ferrocenotiol en el líquido iónico 1-hexil-3-metilimidazolio tris(pentafluoroetil)-trifluorofosfato (HMImFEP).

ABSTRACT

The preparation of hybrid molecular devices from self-assembled monolayers (SAMs) offer a unique opportunity to fabricate hybrid surfaces with a wide range of physical, chemical, optical and electrical properties. SAMs are well-known systems formed from the spontaneous chemical adsorption of anchor functional groups on solid surfaces which can be fabricated in solution. The use of SAMs has been proposed for electrochemical switching, dye-sensitized solar cells and molecular devices. For all these possible applications is mandatory to have a solid knowledge of the electrochemical properties of redox molecules such as ferrocene. In this work, we studied the electrochemical properties of ferrocenethiol on gold surfaces in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate (HMIm FEP) assembled to a gold surface.

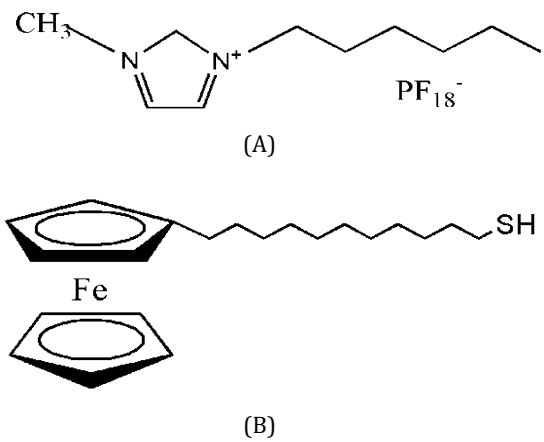
Introducción

La preparación de dispositivos moleculares híbridos a partir de monocapas autoensambladas (SAMs por sus siglas en inglés), ofrece una plataforma muy conveniente y reproducible para fabricar superficies hibridas con diversas propiedades físicas químicas, ópticas y/o eléctricas. Las SAMs son sistemas formados a partir de la adsorción química espontánea de un grupo ancla sobre superficies sólidas las cuales se pueden fabricar en solución y tener diversas propiedades dependiendo del grupo funcional (Ulman, 1996), por lo que son sistemas muy versátiles y poderosos de modificación de superficies a nivel molecular.

Las propiedades estructurales y de conductividad eléctrica superficial de las SAMs se pueden estudiar mediante técnicas complejas como microscopias electroquímicas de tunelamiento (STM) (Han et al., 2009), de fuerza atómica conductora (C-AFM) (Xu, Xiao and Tao, 2003) y técnicas de rompimiento mecánico de uniones moleculares (MCBJ) (Hong et al., 2012). Sin embargo, las propiedades eléctricas y de interrupción (un fenómeno directamente relacionado con cambios en una propiedad específica, como la conductancia y los estados de carga) pueden ser estudiadas empleando técnicas electroanalíticas como la voltamperometría cíclica.

Hace algunos años Liu y colaboradores (Liu et al., 2003) estudiaron SAMs de moléculas electroactivas como interruptores electroquímicos. Típicamente los estados de interrupción pueden ser medidos a través de la respuesta óptica o magnética (Ruiter and Boom, 2012). A pesar de los resultados tan interesantes hay dos desventajas muy grandes que impiden su progreso hacia campos reales de aplicación principalmente relacionados con: a) el proceso de lectura que se requiere para determinar la señal de salida el cual es difícil de integrar en dispositivos reales y b) la interrupción entre los diferentes estados redox accesibles en los sistemas moleculares, requiere de soluciones de electrolitos para estabilizar los estados de carga y asegurar la conductividad iónica en la celda electroquímica. Además, el uso de electrolitos acuosos tiene la gran desventaja de presentar una ventana corta de estabilidad electroquímica a la aplicación de potencial (electrolisis del solvente) y alta presión de vapor. A este respecto, se propone: 1) el uso de líquidos iónicos como una alternativa viable debido a propiedades tales como; baja presión de vapor, alta conductividad, y muy buena estabilidad química y electroquímica (aprox. 5V) y 2) el empleo de una SAM con propiedades electroactivas como el ferrocenetiol (Esquema 1).

Dispositivos electroquímicos tales como celdas solares sensibilizadas con tintas y circuitos moleculares (Hagfeldt et al. 2010) requieren un conocimiento de las propiedades electroquímicas de moleculas redox como el ferroceno.



Esquema 1. Estructura molecular de los sistemas empleados. (A) Líquido iónico 1-Hexil-3-metilimidazolio tris(pentafluoro etil)-trifluorofosfato (HMImFEP) y (B) 11-Ferrocenil-1-unde canothiol (FcC11).

Este sistema ha sido estudiado como un prototipo para determinar la relación entre las propiedades electroquímicas y estructura microscópica además de permitir el estudio de fenómenos de transferencia electrónica en moléculas redox. Uno de los problemas por resolver es la preparación reproducible de las monocapas por lo que los estudios acerca de los estados electrónicos y las propiedades electroquímicas están limitados.

En este trabajo proponemos la preparación de monocapas mixtas de 11-ferrocene-undecanothiol (FcC11) y decanotiol (C10) las cuales despliegan una respuesta electroquímica casi ideal con un solo par redox empleando voltamperometría cíclica.

Metodología

Sustancias

Decanotiol ($CH_3(CH_2)_9SH$, 96%) fue grado reactivo y se usó sin mayor purificación. El líquido iónico HMImFEP (≥99%) fue grado HPLC y previo a su uso, se secó a 90°C bajo vacío. El 11-ferrocene-undecanethiol se preparó de acuerdo a lo reportado en la literatura. El líquido iónico fue deareado con argón de ultra-alta pureza.

Preparación del electrodo

Como sustrato se empleó un electrodo monocristalino Au(111)-(1×1) el cual fue tratado térmicamente empleando una flama de butano. Se sabe que estas superficies sufren el fenómeno de reconstrucción (Han, 2009). La superficie reconstruida es inestable

termodinámicamente lo cual da lugar a defectos cuando se deposita la monocapa, por lo tanto, es necesario eliminarla previo a la deposición de ésta. La eliminación de la superficie reconstruida se realizó bajo control de potencial en una solución 10 mM HCl (Aguilar-Sanchez et al, 2007). A continuación, se lavó exhaustivamente empleando agua desionizada (Milli-Q 18.2 MΩ) que fue removida con etanol (Merck suprapuro) caliente. Para la formación de la monocapa, el electrodo fue inmerso en una solución etanolica de 1mM C10 durante 11 hrs a 60°C, removido, lavado con etanol y transferido a una solución que contenía 0.2 mM FcC11 en acetona seguido de un tratamiento térmico a 60°C durante 4 hrs.

Estudios electroquímicos

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos bajo una configuración de menisco colgante para asegurar que solo la superficie orientada del sustrato sea expuesta durante el experimento. Como electrodo de trabajo se empleó Au(111)-(1×1)/FcC11 y como contraelectrodo y electrodo de cuasi-referencia se emplearon alambres de Pt. Las mediciones voltamperométricas se llevaron a cabo con un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30 con el líquido iónico HMIFEP como electrolito. La celda electroquímica fue deareada con Argón (ultra-alta pureza) antes y durante las mediciones.

Resultados y discusión

Caracterización electroquímica de las SAMs de ferroceno

Las propiedades electroquímicas de las SAMs fueron investigadas usando el líquido iónico HMImFEP como electrolito. Las SAMs mixtas FcC11+C10 despliegan un comportamiento casi ideal a bajas concentraciones superficiales. Sí se incrementa esta concentración, la respuesta electroquímica muestra hombros o señales de corriente adicionales. La figura 1A muestra una serie de voltamperogramas cíclicos registrados empleando un electrodo Au(111)-(1×1) modificado con una SAM mixta de FcC11+C10, a varias velocidades de barrido. Por comparación se muestra la respuesta electroquímica de una monocapa preparada en Au(111)-(1×1) solo con FcC11 (Figura 1B) en la cual se observa un comportamiento no ideal.

En el caso de la SAM mixta, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} se despliega una respuesta típica de un proceso reversible que involucra la transferencia de un electrón. Se observa un pico correspondiente a la oxidación del ferroceno en aprox. 0.4 V y al revertir el voltaje se obtiene que la diferencia de voltajes entre el pico de oxidación y el de reducción es insignificante (varía solo alrededor de 4 mV). La posición de los picos y la forma refleja la naturaleza de interacciones laterales entre especies de ferroceno y los iones co-adsorbidos, así como de la estructura de la monocapa y propiedades superficiales del sustrato (Lee, 2010). Las corrientes correspondientes al par redox varían linealmente con la velocidad de barrido, lo cual es típico de especies confinadas a la superficie en dominios ordenados de Fc.

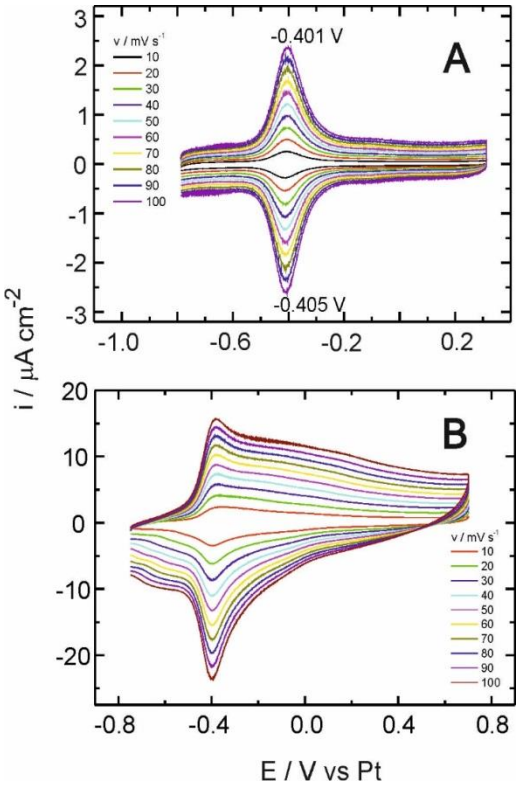


Figura 1. Voltamperogramas registrados en líquido iónico (HMImFEP) en un electrodo Au(111)-(1×1) modificado con (A) una SAM mixta FcC11+C10 y (B) una SAM sencilla FcC11.

Los potenciales de pico se mantienen casi constantes para las diferentes velocidades de barrido como se puede observar en la figura 2. A 100 mV s-1, el ancho de pico ($W_{1/2}$) a la mitad fue 0.110 ± 0.005 V, un valor cercano al teórico (0.091 V). La integración del área bajo la curva anódica y catódica arrojó valores iguales de carga, la cual representa contribuciones del ferroceno, así como de los iones co-adsorbidos en este caso los del HMImFEP.

A partir de la integración del área bajo los picos anódico y catódico resulta una carga efectiva de $Q_{eff} = Q_{ox} = Q_{red}$= 3.0±0.2 µC cm^{-2}, y suponiendo que la contribución de los iones del líquido iónico son despreciables, entonces estimamos una concentración superficial de (3.1±0.2)×10^{-11} mol cm^{-2}. Este valor es mucho menor al reportado en electrolitos acuosos (Rudnev et al, 2013). Lo que hace suponer que sí todas las moléculas de ferroceno en la superficie de la SAM están siendo

oxidadas al estado Fc^+, los aniones FEP- (muy estéricos) no pueden compensar la carga positiva a través de la formación de pares iónicos Fc^+-FEP^-, especialmente en los dominios donde las moléculas de ferroceno están estrechamente empacadas lo que impide el acceso del anión a la monocapa.

Para dilucidar el mecanismo a través del cual sucede este fenómeno es necesario realizar más estudios con otros líquidos iónicos para investigar el efecto del anión en la respuesta eléctrica observada.

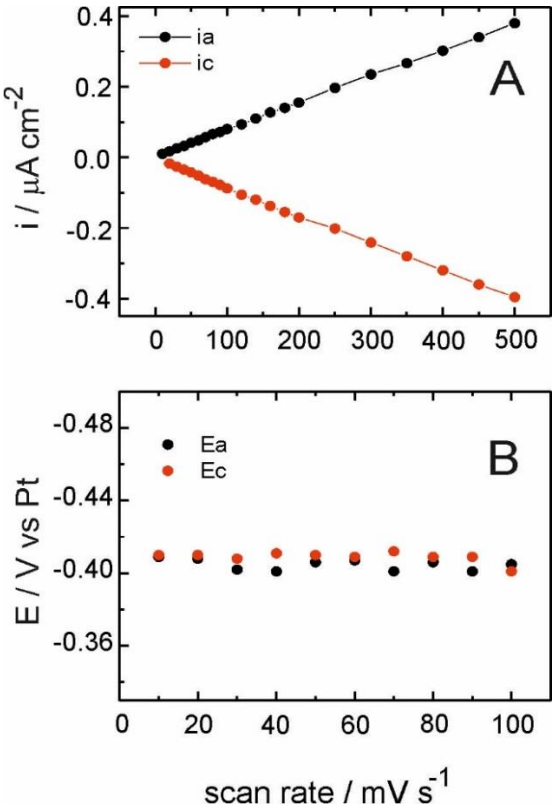


Figura 2. Estabilidad de los parámetros electroquímicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido en SAMs mixtas de FcC11+C10. (A) Corriente y (B) potencial de pico.

La figura 3A muestra la respuesta en "estado estático" (sin variación) a través de los perfiles voltamperométricos de monocapas mixtas FcC11+C10 en Au(111)-(1×1) registrados a 100 mV s^{-1}, la cual fue obtenida después de realizar un estudio completo que involucró, estudios de la cinética y mecanismo del proceso redox a diferentes velocidades de barrido y experimentos de inmersión para la determinación del potencial de carga cero (E_{PZC}= -0.426 V). La interrupción entre los diversos estados redox se mantiene estable con el tiempo y bajo barrido de potencial.

La figura 3B muestra la variación entre los valores de corriente anódica y catódica obtenidos bajo barrido continuo de potencial y medidos a partir de los voltamperogramas que muestran la respuesta entre diversos ciclos a la misma velocidad de barrido. La forma de los voltamperogramas no se modifica después de un barrido continuo de voltaje.

Esto representa una ventaja enorme del uso de líquidos iónicos comparados con los electrolitos acuosos (Rudnev et al, 2013). En solución acuosa esta estabilidad es mucho menor desorbiendose la monocapa en los primeros barridos de potencial.

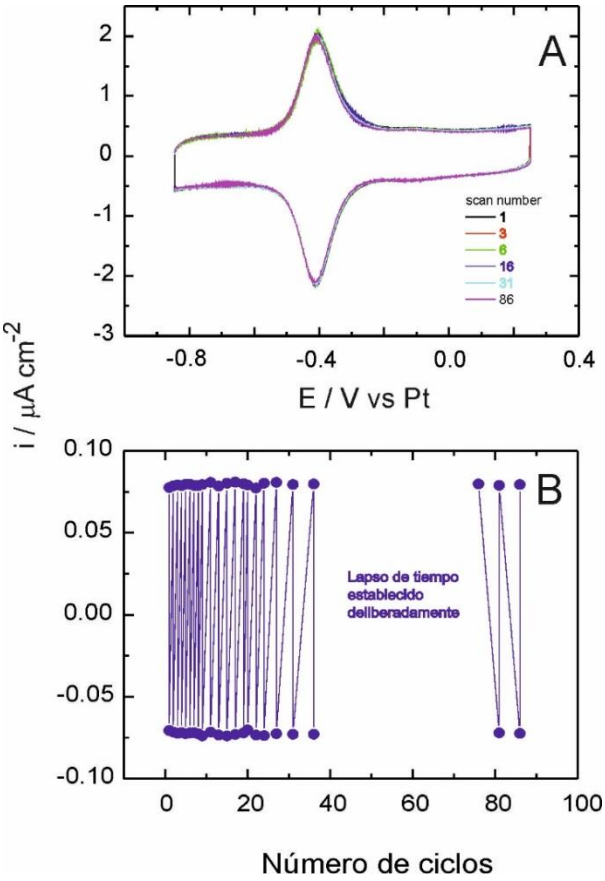


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos registrados sucesivamente durante 86 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} de FcC11–C10 sobre Au(111)-(1×1) en HMImFEP. Respuesta anódica y catódica.

Conclusiones

Los resultados por voltamperometría cíclica permiten establecer parámetros de propiedades eléctricas e interrupción electroquímica de diversos estados redox de sustancias electroactivas de interés tecnológico como el ferroceno.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT (CB-2014/243030) y VIEP-BUAP (100467499-VIEP2019) por el financiamiento para la realización de este proyecto.

Referencias

Aguilar-Sanchez R., Su G. J., Homberger M., Simon U., and Th. Wandlowski. (2007). Structure and electrochemical characterization of 4-methyl-4′-(n-mercaptoalkyl) biphenyls on Au(111)-(1×1). *J. Phys. Chem. C*., 111, 17409-17419.

Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L. and Pettersson H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 110, 6595–6663.

Han B., Li Z., Li C., Pobelov I., Su G., Aguilar-Sanchez R., Wandlowski T (2009). From self-assembly to charge transport with single molecules in *Topics in current chemistry.* Springer-Verlag Berlín 287, 181–255.

Hong W., Manrique D.Z., Moreno-García P., Gulcur M., Mishchenko A., Lambert C.J., Bryce M.R., Wandlowski T. (2012). Single molecular conductance of tolanes: experimental and theoretical study on the junction evolution dependent on the anchoring group. J. Am. Chem. Soc. 134, 2292-2304 (2012).

Lee L.Y.S., Sutherland T.C., Rucareanu S., Lennox R.B. (2006). Ferrocenylalkylthiolates as a probe of heterogeneity in binary self-assembled monolayers on gold. *Langmuir.* 22, 4438-4444.

Liu Z., Yasseri A. A., Lindsey J. S., Bocian D. F. (2003). Molecular memories that survive silicon device processing and real-world operation. *Science*, 302, 1543–1545.

Rudnev A. V., Yoshida K., Wandlowski T. (2013). Electrochemical characterization of self-assembled ferrocene-terminated alkanethiol monolayers on low-index gold single crystal electrodes. *Electrochim. Acta* 87, 770– 778.

De Ruiter G. and Van der Boom M. E. (2012). Orthogonal addressable monolayers for integrating molecular logic. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 8598 –8601.

Ulman A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* 96, 1533-1554.

Xu B., Xiao X., Tao N.J. (2003). Measurements of single-molecule electromechanical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 16164-16165.

Ingeniería Química

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Simulación de la separación de la 3 metil-piridina en una columna de destilación Batch utilizando Aspen

Hernández Galván Miguel Ángel, Ramos Mendoza Jesús Arturo, Contreras Larios José Luis

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:
17/julio/2019

Aceptado:
24/agosto/2019

Palabras clave:
Destilación Batch,
3-metilpiridina, ASPEN

Keywords:
Batch destillation,
3-methylpyridine, ASPEN

RESUMEN

La destilación sigue siendo el proceso de separación más utilizado para la separación de los componentes de una mezcla, cuando los componentes presentan diferencia en sus puntos de ebullición. 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 destilado se concentran los componentes más volátiles, en este caso la Piridina, mientras que en el residuo los menos volátiles, la 3-metilpiridina. En el presente trabajo muestran resultados de las condiciones de operación que permitieron separar la mezcla piridina-3 metilpiridina y obtener una pureza mayor al 98% de la 3-metilpiridina en una columna de destilación batch.

ABSTRACT

Distillation is the separation process most used for the separation of the components of a mixture, when the components present difference in their boiling points. During the process, a liquid phase is brought into contact with a vapor phase, producing a mass transfer between both phases, with the effect that the most volatile component is concentrated in the distillate, in this case the pyridine, while in the waste is the less volatile, 3-methylpyridine. In the present work examine the operation conditions that allow to separate the pyridine-3 methylpyridine mixture and obtain a purity higher than 98% of the 3-methylpyridine in a batch distillation column.

Introducción

La vitamina B3 pertenece al conjunto de vitaminas hidrosolubles del grupo B, y la podemos encontrar en las formas de ácido nicotínico (niacina), niacinamida y hexaniacinato de inositol. Estas sustancias son utilizadas por el cuerpo para formar las coenzimas que degradan los carbohidratos, las grasas, las proteínas y los alcoholes y sintetizan los ácidos grasos y el colesterol (Nutrition Harrison Sport, 2019). Por ende, esta vitamina es útil en la producción y utilización de la energía a nivel celular, además, su falta en el organismo produce enfermedades como la Pelagra. La Niacinamida o Vitamina B3 se obtiene al final de un tren de procesos catalíticos que consiste en obtener a partir de Glicerina, la Acroleína, luego entre la Acroleína y Amoníaco se obtiene la 3-Metilpiridina (Zhang et al., 2014; Zhang et al., 2016; Luo et al., 2015), ésta se oxida con aire para obtener Ácido Nicotínico (Gulyamova et al. (2006) y Vorobyev et al. (2017)) y finalmente se obtiene Niacinamida por neutralización de este ácido con Amoníaco (Mendez, 2011).

La 3-metilpiridina es un líquido incoloro de olor desagradable, presenta en su estructura un heterociclo de seis eslabones, y tiene un carácter aromático; le sigue en importancia a la quinoleína debido a que se encuentra presente en numerosos alcaloides y fármacos de diversos usos (Wilber, s.f.). La 3-metilpiridina o β-picolina, es un aromático de la familia de las alquil piridinas, además de formar parte de una numerosa cantidad de compuestos de tipo orgánico conocido en la actualidad, para los que se posee una variedad de métodos reportados para su producción tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial. Las bases del tipo de piridina, son las más importantes de la familia de compuestos heterocíclicos en términos de sus derivados encontrando un amplio uso en la industria farmacéutica, en la agricultura y la industria alimenticia.

Se ha demostrado que la 3-metilpiridina se puede obtenerse a partir de NH_3 y vapores de aldehídos/cetona sobre catalizadores sólidos-ácidos. Los fabricantes emplean diversos precursores conteniendo grupos carbonilo, por ejemplo: acetaldehído, formaldehido, acroleína y acetona, utilizando catalizadores basados en zeolitas en reactores de lecho fijo y de lecho fluidizado, con el fin de producir piridina y alquilpiridinas (García y Gómez, 2014).

La mezcla Piridina - 3-Metilpiridina es producto de la reacción entre Acroleína y Amoníaco en relaciones 2:1, obteniendo rendimientos de 40 - 50%, presentándose en un tren intermedio de reacciones que tiene como objetivo central la producción de Niacinamida. En un trabajo previó (Ramirez, 2015) se llevó a cabo experimentalmente la separación de la 3-metilpiridina o 3 picolina empleando una columna de destilación batch. La destilación de la 3-picolina es muy parecida a la de la 2 picolina, sin embargo, la 3-picolina comúnmente viene acompañada de 4-metilpiridina y 2,6 lutidina las cuales no pueden ser separadas de la misma forma. Para remover la 2,6 lutidina es necesario tratar la mezcla con úrea y luego destilar con ácido acético (Armarego & Chai, 2009). En procesos industriales, la mezcla de 2-metilpiridna y agua puede separarse mediante una destilación azeotrópica heterogénea usando benceno para el arrastre de la mezcla (Jingxing et al., 2018).

El objetivo de este trabajo es determinar las condiciones de operación que permitan obtener 3 metilpiridina con una pureza mayor al 98% peso, en una columna de destilación batch a partir de la mezcla binaria piridina-3 metilpiridina, partiendo de la información del trabajo experimental realizado por Ramírez (2015). Para esto se utilizó el Batch Modeler de la herramienta de simulación de Aspen Tech que nos permite predecir el comportamiento físico, químico y termodinámico de un proceso, a partir del diseño y la selección de los modelos termodinámicos apropiados, los cuales se seleccionan según el tipo de componentes y condiciones de operación; además el simulador de Aspen permite realizar otros tipos de actividades, como la estimación de propiedades físico-químicas de sustancias puras y mezclas, la validación de datos de planta con la simulación, optimización del proceso, análisis de costos, entre otros (Aspen Engineering, 2014).

Metodología

En el trabajo realizado por Ramírez (2015), la experimentación se llevó a cabo en el laboratorio de catálisis, ubicado en el edificio "O", planta baja, de la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco. La información toxicológica de los compuestos piridina y 3-metilpiridina, se reporta que son compuestos fácilmente inflamables y nocivos para la salud, por lo que se tomaron las precauciones necesarias para el manejo y operación de la columna batch, para evitar algún daño o prevenir accidentes en el personal del laboratorio presente durante la experimentación. La ubicación de la columna se realizó a una distancia de aproximadamente de 2 metros de la puerta trasera del laboratorio, que durante la experimentación permaneció abierta para una fácil eliminación de un posible escape de los compuestos, esta puerta tiene acceso a un jardín por el que no circula gente. Se realizaron pruebas con la mínima cantidad de sustancia en una columna vigreux, se seleccionó una mantilla de calentamiento de fibra de vidrio para colocar un matraz de fondo redondo, el matraz fue de tres bocas, una columna vigreux, un separador de reflujo, un condensador de serpentín, un matraz Erlenmeyer, tapones para juntas 24/40, dos termómetros y un indicador de presión. Derivado de los problemas

presentados en la experimentación, Ramirez reporta que tuvo que realizar cambios en el experimento como el condensador de serpentín por uno de rosario (Figura 1), añadió una trampa de vapor con alúmina y carbón activado en proporción 1:3 respectivamente. Y por último cambió la columna vigreux por una columna de vidrio empacada de anillos rashing y optó por disminuir la temperatura del condensador a -5°C, para tener un mejor control de los vapores de Piridina.

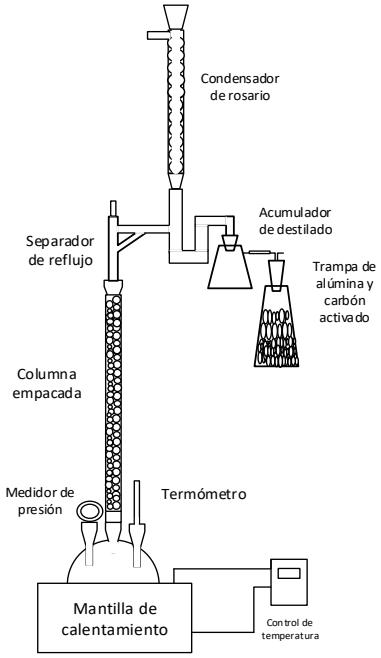


Figura 1. Diagrama de la columna de destilación batch.

Procedimiento experimental

Antes de llevar a cabo la separación de la mezcla piridina-3metilpiridina, Ramirez optó por separar una mezcla conocida que no presentara ningún riesgo, como lo es la mezcla etanol – agua, comenzando con 20 gramos de mezcla con una composición del 50% en peso y fue añadiendo 10 gr en cada prueba hasta observar que el líquido se distribuía a lo largo de la columna, esto se alcanzó con cantidad de 40 gramos y en lo sucesivo preparó 50 gramos de mezcla para asegurar la distribución del líquido en la columna.

Una vez que se logró la correcta operación de la columna de destilación batch con la mezcla etanol-agua, se llevó a cabo la separación de la mezcla Piridina – 3-metilpiridina para lo cual se preparó una mezcla de 50 gramos para operar la columna de destilación con una composición del 50% en peso. Las condiciones de operación de la columna batch fueron una presión de 0.769 atm y una temperatura de 130°C en la mantilla de calentamiento.

Después de operar la columna batch durante 1 hora de operación, se tomaron muestras del destilado y de los fondos para analizarlos cromatográficamente. El análisis de composición de la mezcla se hizo en un cromatógrafo Gow Mac Serie 750 Flame Ionization Detector. Previamente se realizó la curva de calibración de la mezcla piridina-3 metil piridina. La curva de calibración del equipo Gow Mac se realizó ingresando al cromatógrafo un volumen conocido de gas de cada una de las sustancias puras, para obtener el área correspondiente a dicho volumen.

Simulación

Considerando el riesgo que presenta separar la mezcla piridina–3metilpiridina y las dificultades que se presentan en la experimentación, como fugas en la uniones del equipo, los problemas para el control de la temperatura, el control del reflujo de destilado o el obtener un flujo de destilado constante, es importante contar con un simulador de procesos que nos permita evaluar el efecto de las variables de operación en la separación de la 3-metilpiridina en columna de destilación batch, sin llevar a cabo tantos experimentos. En este trabajo se realiza un análisis del efecto de las variables de operación en una columna de destilación batch con el uso del simulador Aspen Plus empleando específicamente el módulo Aspen Batch Modeler, que nos permita aumentar la pureza de la 3 metilpiridina y lograr una alta recuperación.

En la tabla 1 se dan las propiedades físicas como son su punto de ebullición, densidad, presión de vapor y peso molecular de los componentes que forman parte de la mezcla.

Tabla 1. Propiedades físicas de los componentes de la mezcla.

Nombre común	*Azina*	*3-picolina*
Nombre IUPAC	Piridina	3-metilpiridina
CAS	110-86-1	108-99-6
MM (g/mol)	79.1	93.12
Formula	C5H5N	C6H7N
Densidad (g/cm^3)	0.98	0.96
P de fusión ^0C	-43	-18.3
P. de ebullición ^0C	115	143-144
Presión de vapor (Kpa)	2 (20 ^0C)	1.3 (25 ^0C)

Simulación en Aspen Batch modeler

El modelado y posterior simulación de la columna de destilación se realizó con el simulador Aspen Batch Modeler versión 8.8. Los datos que se ingresaron en la simulación corresponden a las condiciones de operación y parámetros obtenidos en la columna de destilación Batch.

En la literatura existe reportado el empleo del Batch Modeler para la separación una mezcla de cuatro componentes en donde se tienen componentes de volatilidades que permiten una fácil separación (Rolando, 2016). La mezcla piridina-3 metilpiridina tienen una volatilidad relativa promedio de 2.2, lo que representa una separación con un mayor grado de dificultad. A continuación, se detalla paso a paso las especificaciones que se dieron para poder realizar la simulación de la columna de destilación batch.

El primer paso: se definen los componentes y el modelo termodinámico a utilizar, que se obtiene a partir del simulador Aspen Plus en la opción "Aspen Properties", necesario para llevar a cabo la simulación de la columna batch, se probó con diferentes modelos termodinámicos y el primero que se considero es el modelo de solución de Wilson. El modelo de Wilson su aplicación industrial más extendida se halla en el ajuste de la información de equilibrio líquido-vapor multicomponente de sistemas no ideales, lo cual es de gran utilidad en operaciones de destilación y en general, de contacto líquido-vapor (Figura 2 y 3).

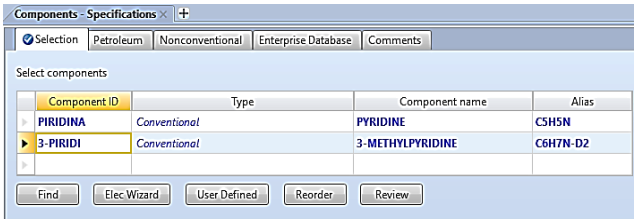


Figura 2. Ingreso de los componentes en "Aspen Properties".

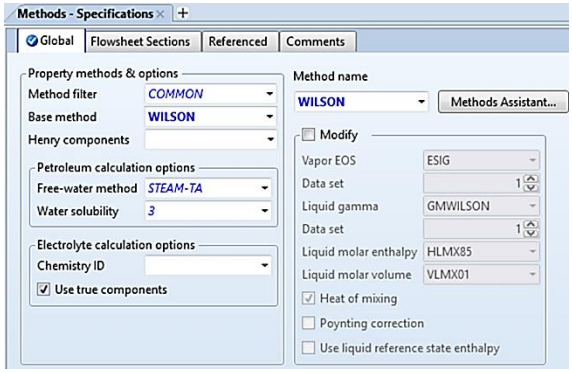


Figura 3. Selección del método termodinámico para la simulación.

El archivo que se generó en "Aspen Properties" se guarda bajo una extensión ".aprbkp" (de sus siglas en inglés "Aspen Properties Backup") y se utiliza en el módulo Aspen Batch Modeler para se ejecuten las subrutinas para la estimación de propiedades de la mezcla, durante el proceso de separación.

Una vez dentro del módulo Aspen Batch Modeler, en la primera carpera "Species", se importa el archivo correspondiente de Aspen Properties (Figura 4).

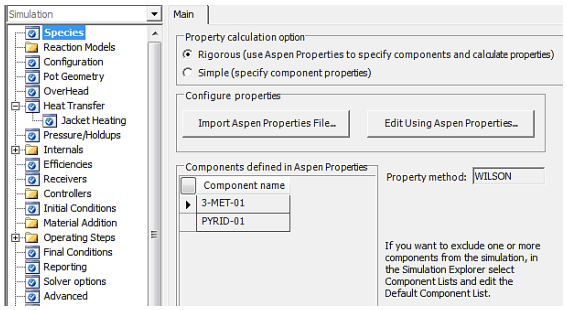


Figura 4. Carga de los componentes en "Aspen Batch Modeler".

Posteriormente se selecciona la opción configuración en donde se indica el número de etapas de la columna batch, seleccionando en este problema 5 platos y se indica que se cuenta con un recipiente esférico (Figura 5), donde se almacena la mezcla con un diámetro de cinco cm y con un volumen aproximadamente de 200 ml (Figura 6). Adicionalmente, en la casilla "Valid phases" se seleccionó la opción vapor-líquido, que permite simular los equilibrios de fase que se presentan durante el proceso de separación.

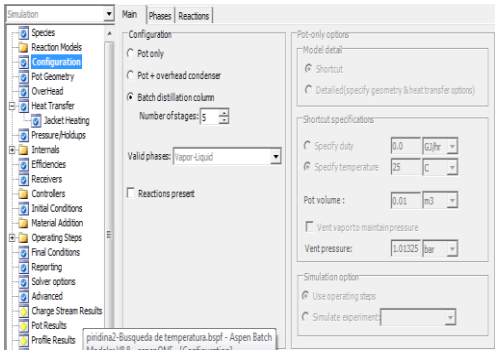


Figura 5. Configuración inicial de la torre de destilación batch.

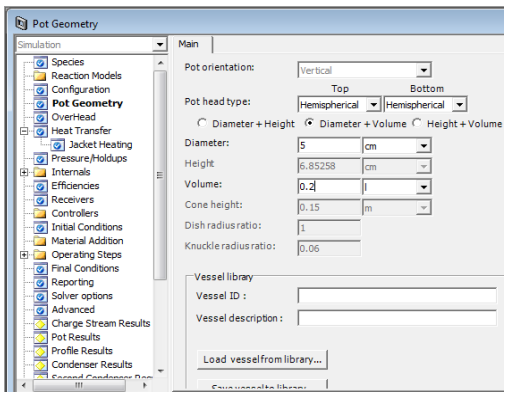


Figura 6. Tamaño y geometría de la torre.

Con esta selección, el módulo Batch Modeler de Aspen plus habilita las carpetas correspondientes para las opciones "Pot Geometry", "Over Head", "Heat Transfer" y "Pressure/ Holdups" donde se especificarán las condiciones en las que operará la columna. Se indica en la pestaña "Overhead" un condensador total, como se muestra en la figura 7. En la pestaña Reflux se indica que se obtendrán 0.5 gramos de destilado por minuto, como se indica en la figura 8.

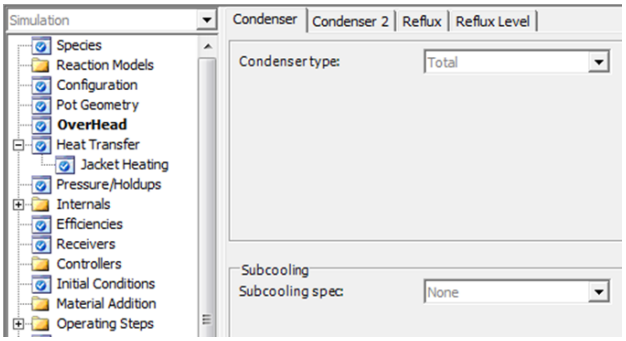


Figura 7. Selección del tipo de condensador.

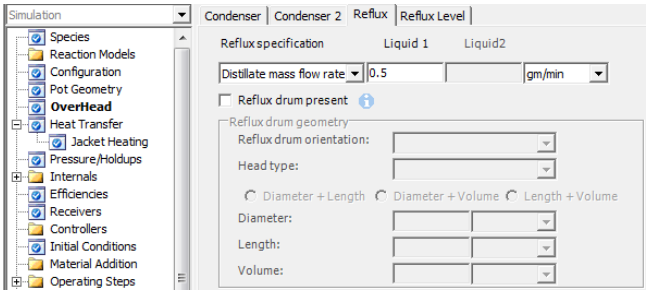


Figura 8. Flujo másico del destilado.

En la carpeta "Heat Transfer", se ingresan detalles del medio de calentamiento utilizado, se seleccionó la opción "Specified medium temperature", la cual modela el sistema de transferencia de calor cuando la temperatura del medio de calentamiento es constante, asignándose esta temperatura a 137OC, como se indica en la figura 9.

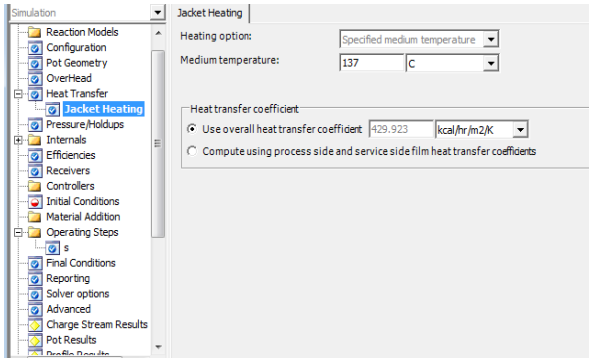


Figura 9. Calentamiento del fondo.

Finalmente, en la carpeta "Pressure/Holdups" se definió la presión de operación en el condensador (presión atomosférica en la ciudad de México), seleccionando la opción "Fixed" en el campo "Pressure profile and holdups" para indicar que la operación al interior de la columna se supone isobárica. También, se asumió una pérdida de 0.1 bar en la columna (Figura 10). En cuanto al "Holdup" en la figura 11, se indica una retención de líquido en la columna de .03 gramos por etapa, que representa el líquido que permanece en cada etapa.

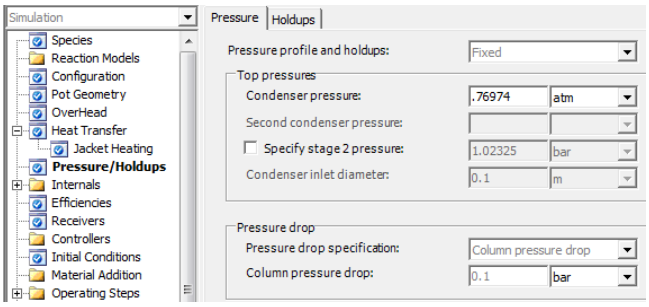


Figura 10. Valor de la presión y caída de presión en la columna.

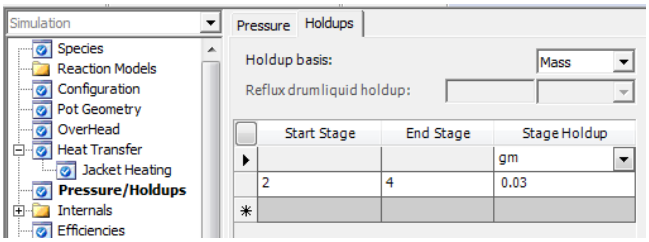


Figura 11. Retención de líquido a lo largo de la columna.

Para poner en marcha la simulación se deben especificar las condiciones iniciales en la torre, estas son la carga y el régimen en el que se inicia. Se eligió la opción "Total Reflux", donde se supone que la columna está en reflujo total al inicio de la operación Batch, la carga inicial de material se define en la pestaña "Initial Charge", esta será de 50 gramos con una composición de 50% en peso de piridina, como se muestra en las figuras 12 y 13.

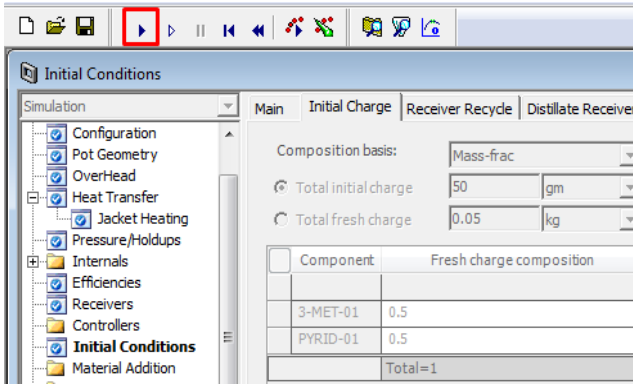
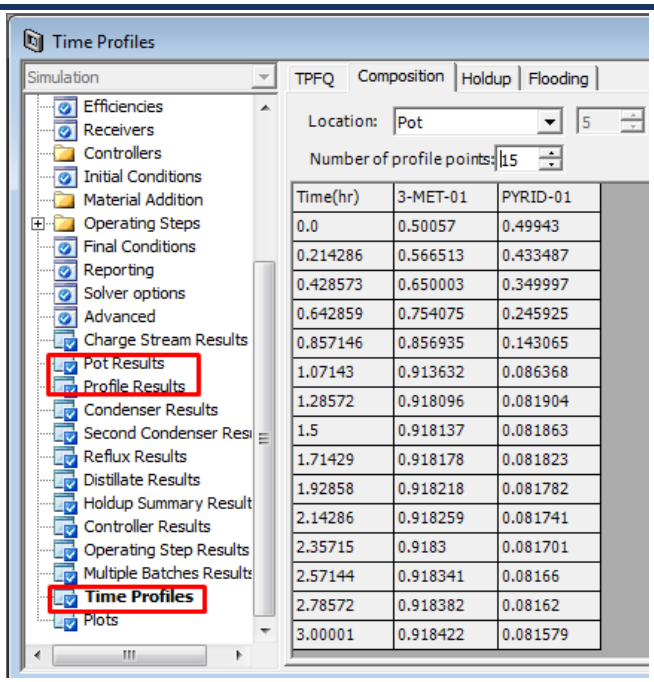


Figura 12. Carga inicial al inicio de la operación.



Time(hr)	3-MET-01	PYRID-01
0.0	0.50057	0.49943
0.214286	0.566513	0.433487
0.428573	0.650003	0.349997
0.642859	0.754075	0.245925
0.857146	0.856935	0.143065
1.07143	0.913632	0.086368
1.28572	0.918096	0.081904
1.5	0.918137	0.081863
1.71429	0.918178	0.081823
1.92858	0.918218	0.081782
2.14286	0.918259	0.081741
2.35715	0.9183	0.081701
2.57144	0.918341	0.08166
2.78572	0.918382	0.08162
3.00001	0.918422	0.081579

Figura 13. Resultados de la simulación.

Una vez que se termina de indicar las condiciones iniciales de operación se procede a realizar la simulación dando click en la opción "▻" que inicia el cálculo de la columna batch, mostrando en la ventana de mensajes si el proceso concluyo exitosamente o si faltan datos o con los datos proporcionados no concluye la simulación. Tras esto, se puede observar en la pestaña "Time profiles" (Figura 13) los perfiles en el tiempo de Temperatura, composición , retención e inundamiento en las distintas partes de la columna. Por otra parte en las pestañas "Pot results" y "Profile results", se muestran los resultados en el tiempo fina de la simulación, en este caso se fijo a las 3 horas de operación.

Resultados y discusión

Los resultados de la primera simulación realizada con los datos especificados anteriormente, se logró obtener una pureza del 91.86% masa de 3 metilpiridina y 16.98 gramos en el fondo de la columna, con una recuperación del 62.4% de la 3-metilipiridina alimentada y en el destilado se obtienen 32.93 gramos con una pureza de 71.67% masa de piridina.

La recuperación del 62.4 % de 3 metilpiridina se alcanza en un tiempo de 1.1 hr de operación, para tiempos mayores el cambio en el porcentaje de recuperación es minímo, así como el cambio de la pureza de la 3MP. El cambio en la pureza de la 3MP en el fondo de la columna se muestra en la figura 14 y se encuentra en la etapa 5 de la columna que representa el fondo de la columna de destilación batch. En la pestaña "time profiles" del simulador se obtiene la concentración de la 3MP en cada una de las 5 etapas de la columna y con estos valores se generaron los perfiles de composición como función del tiempo en la siguiente figura 14.

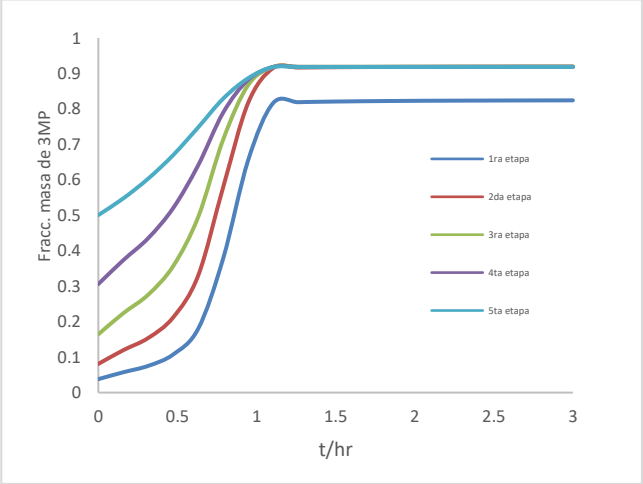


Figura 14. Perfil de concentración de la 3-metilpiridina (3MP) en las etapas de la torre en función del tiempo.

Una vez realizada la simulación tomando en cuenta las condiciones de operación de la columna utilizadas en el trabajo experimental (Ramírez, 2015), se procedió a llevar a cabo un análisis de sensibilidad del proceso.

Análisis de sensibilidad de la columna de separación batch para la separación de la 3 metilpiridina

En esta parte, despues de realizar la anterior simulación y con los resultados obtenidos, se procedio a analizar el efecto de la presión y la temperatura en la pureza de la 3 metilpiridina en el fondo de la columna y su porcentaje de recuperación. En primer lugar, se varió la temperatura promedio del rehervidor en un intervalo de 123 a 154^{0}C, manteniendo una presión constante de 0.77 atm.

Sensibilización de la temperatura

El valor inferior de temperatura seleccionada se escogio debido a que a partir de esta temperatura a la presión de 0.77 atm se empieza a ver cambio en la composición de la 3 metilpiridina, por ejemplo a una temperatura de 120°C no se lleva a cabo la separación. En la tabla 2 se indica la pureza obtenida de la 3 metilpiridina y la cantidad en gramos de la 3MP a tres diferentes temperaturas 123,145 y 154^{0}C. Como se observa en la temperatura de 123 ^{0}C la separación de los componentes es muy pobre, posteriormente a 145°C la pureza de la 3 metilpiridina alcanza un valor de 97.4% con una masa de 16.74 g de los 25 gr que se agregan inicialmente y finalmente a 154°C es la temperatura donde se logra obtener una pureza de 99% masa de la 3-metil piridina en el fondo.

Posteriormente se realizaron siete temperaturas más, para tener un total de 10 diferentes temperaturas en el intervalo de 123°C a 154°C, con estas simulaciones se procedió a gráficar la pureza de la 3 metilipiridina y el porcentaje de recuperación en un intervalo de tiempo de cero a tres horas a una presión de 0.77 atmósferas. Estas graficas se presentan en las figuras 15 y 16.

Tabla 2. Fracciones de 3-metilpiridina(3MP) y peso en gramos del líquido en el fondo de la columna (W) como función del tiempo a 123,145 y 154°C.

Tiempo (hr)	T=123 °C		T= 145 °C		T=154°C	
	3MP	W (g)	3MP	W (g)	3MP	W (g)
0	0.501	49.9	0.501	49.9	0.501	49.9
0.158	0.527	45.2	0.548	45.2	0.548	45.2
0.316	0.545	41.2	0.605	40.4	0.605	40.4
0.474	0.557	38.9	0.673	35.7	0.675	35.7
0.632	0.565	37.4	0.756	31.0	0.759	31.0
0.789	0.571	36.4	0.851	26.2	0.859	26.2
0.947	0.574	35.7	0.932	21.5	0.951	21.5
1.105	0.576	35.3	0.973	16.9	0.99	16.9
1.263	0.578	35.1	0.973	16.9	0.99	16.9
1.421	0.579	34.9	0.973	16.9	0.99	16.8
1.579	0.58	34.8	0.973	16.9	0.99	16.8
1.737	0.58	34.7	0.973	16.8	0.99	16.8
1.895	0.58	34.6	0.974	16.8	0.99	16.7
2.053	0.581	34.6	0.974	16.8	0.99	16.7
2.211	0.581	34.6	0.974	16.8	0.99	16.7
2.368	0.581	34.6	0.974	16.8	0.99	16.6
2.526	0.581	34.6	0.974	16.8	0.991	16.6
2.684	0.581	34.6	0.974	16.7	0.991	16.5

Al variar la temperatura y graficar la fracción masa de la 3MP y la cantidad en el fondo como función del tiempo se obtienen las figuras 15 y 16. Estas nos muestran que, al aumentar la temperatura, se aumenta la pureza de la 3-metilpiridina pero la masa en el fondo disminuye. Lo anterior se debe a que al aumentar la temperatura se evapora más piridina.

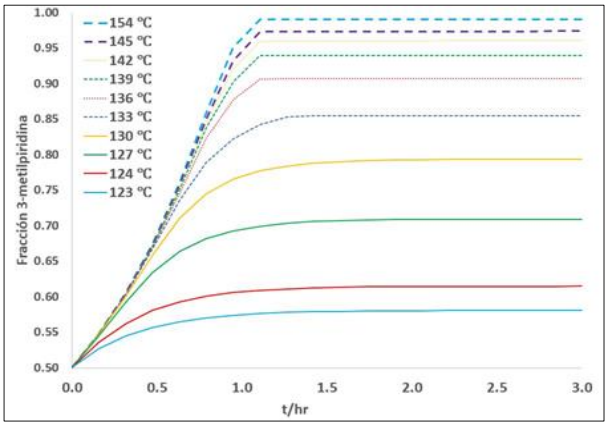


Figura 15. Fracción masa de 3 MP obtenida en función del tiempo, evaluada a distintas temperaturas.

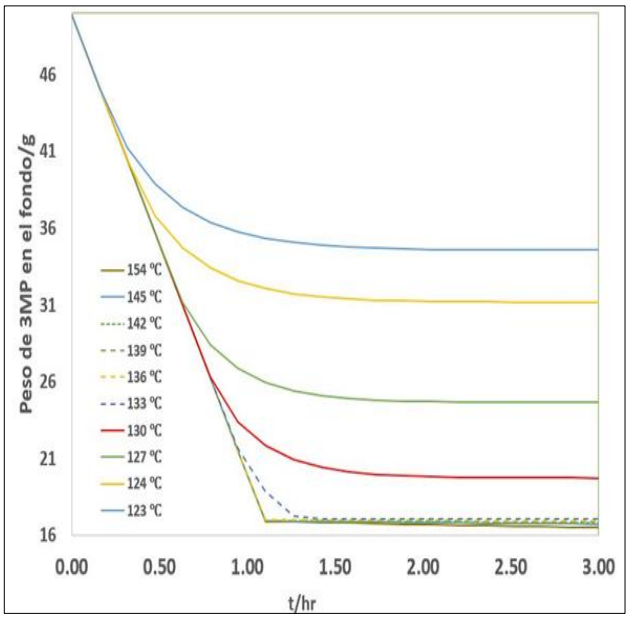


Figura 16. Masa en el fondo en función del tiempo, evaluada a distintas temperaturas.

Sensibilización de la presión

Tras analizar el papel de la temperatura en la separación de la piridina y la 3-metilpiridina se prosiguió con analizar la influencia de la presión en la separación, para esto se propusieron cinco presiones: 0.6, 0.77, 1, 1.15 y 1.29 atm. Se seleccionó la presión de 0.6 atm que está por debajo de la presión de la ciudad de México que es de 0.77 atm y 3 presiones por encima de esta y en todos los casos se mantiene en estos cálculos una temperatura fija de 139°C.

El cambio del valor de la presión se realiza en la carpeta Pressure/holdups como se muestra en la figura 13, se coloca el valor de la presión igual a 0.6 atm y se realiza la simulación de la columna, los resultados se reportan en la carpeta "pot results", "profile results" y "time profiles", los resultados se trasladan a una hoja de cálculo y se grafican como se presenta en la figura 17.

Al variar la presión, se observa que entre menor sea la presión de operación en la columna, se obtiene una mayor pureza de 3 metilpiridina.

Al operar la columna a una temperatura de 139°C y una presión de 0.6 atm fue posible obtener una pureza de la 3 metilpiridina del 98%, mientras que a una mayor presión como la de 1.29 atm, presión muy cercana a la máxima presión posible para que en la simulación se seque la torre y marque error, se alcanzó tan solo una pureza del 57%, que representa un valor muy bajo sabiendo que la composición inicial fue de 50% masa.

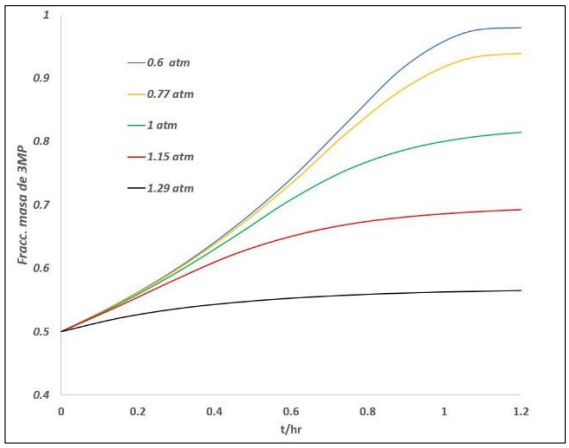


Figura 17. Fracción de 3-metilpiridina en el fondo en función del tiempo a distintas presiones.

Resumen de las sensibilizaciones

Con el fin de comparar el efecto de la temperatura y presión se generó la tabla 3, en donde primero se mantiene constante la temperatura y se varia la presión y para cada valor de presión se reportan 3 valores de tiempo, teniendo como variables de respuesta la fracción masa de 3MP y su porcentaje de recuperación.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para las variables de respuestas mencionadas anteriormente a tres diferentes temperaturas 139, 145 y 154°C, cada una con tres presiones diferentes de 0.77, 1 y 1.29 y con tiempos de 0.47, 0.95 y 1.42 hr.

Tabla 3. Tabla resumen de las sensibilizaciones.

Simulación	Temperatura °C	Presión atm	Tiempo horas	Fracción masa de 3 MP	Recuperación de 3MP
1	139	0.77	0.47	0.671	95.90%
2	139	0.77	0.95	0.903	77.60%
3	139	0.77	1.42	0.939	63.60%
4	139	1	0.47	0.659	94.10%
5	139	1	0.95	0.795	70.80%
6	139	1	1.42	0.823	61.40%
7	139	1.29	0.47	0.548	86.70%
8	139	1.29	0.95	0.563	82.40%
9	139	1.29	1.42	0.567	81.10%
10	145	0.77	0.47	0.673	96.20%
11	145	0.77	0.95	0.932	80.10%
12	145	0.77	1.42	0.973	65.70%
13	145	1	0.47	0.668	95.30%
14	145	1	0.95	0.878	75.50%
15	145	1	1.42	0.911	61.20%
16	145	1.29	0.47	0.645	92.20%
17	145	1.29	0.95	0.733	71.40%
18	145	1.29	1.42	0.75	66.20%
19	154	0.77	0.47	0.675	96.40%
20	154	0.77	0.95	0.951	81.70%
21	154	0.77	1.42	0.99	66.60%
22	154	1	0.47	0.671	95.90%
23	154	1	0.95	0.928	79.80%
24	154	1	1.42	0.973	65.00%
25	154	1.29	0.47	0.666	95.00%
26	154	1.29	0.95	0.875	75.20%
27	154	1.29	1.42	0.909	60.40%

Comparación de la simulación con el experimento

Como se observa en el renglón 3 de la tabla 3 se obtiene una pureza de la 3MP de 93.9% y una recuperación del 63.6% en el fondo de la columna. De los pocos resultados que se obtuvieron en el experimento realizado en el laboratorio por Ramirez (2015), reporta a la temperatura de 130°C y 0.77 atm., una pureza del 90% con una recuperación del 60%, en un tiempo de hora y media lo que corresponde bastante bien con lo obtenido en la simulación.

En la figura 18 se grafica el perfil de temperaturas obtenido en el experimento realizado en la columna batch del laboratorio, como función de la altura de la columna y la obtenida en la simulación con una temperatura mayor, en donde se observa perfiles de temperatura con comportamientos similares.

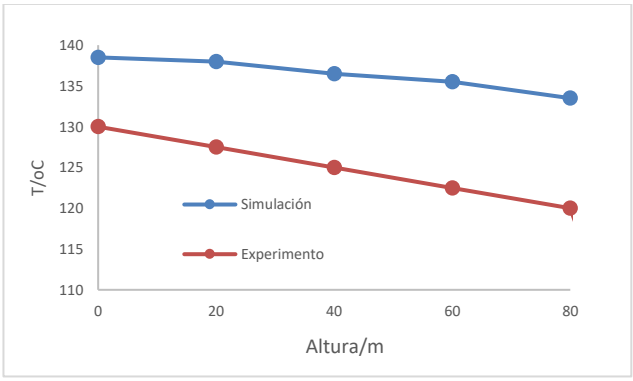


Figura 18. Temperatura a distintas alturas en la torre para la simulación y el experimento.

Conclusiones

Tras analizar la respuesta de la pureza y la cantidad de la 3 metilpiridina obtenida, se encontró que la elección de temperatura en la columna batch es una variable muy importante, con la temperatura de 123°C la separación es muy deficiente para lograr una pureza aceptable, mayor de un 90%, con una temperatura de calentamiento de 145 °C y una hora de trabajo se obtiene 3-metilpiridina en el fondo con una pureza del 97% y mientras que con una temperatura de 154 °C se evaporará la mayor parte de la piridina que se encuentra en el fondo, y se puede obtener 3metilpiridina en el fondo con pureza del 99%.

La presión también es una variable importante del proceso: Una presión menor permite alcanzar mayores purezas de 3-metilpiridina en el fondo. Sin embargo, al bajar la presión y destilar más piridina, también baja la cantidad final de 3-metilpiridina en el fondo. Por lo tanto, se debe cuidar el tiempo y condiciones de operación para obtener una alta pureza de 3-metilpiridina sin afectar de sobremanera la recuperación del compuesto.

Referencias

Agudelo Y., Barrera, Z.R. (2016). Simulación y validación de modelos de destilación por lotes usando Aspen Batch Modeler: recuperación de epóxido de limoneno. *Ingeniería y Desarrollo*, 34(1), 204-224

Armarego W., Chai, C. (2009). Purification of Laboratory Chemicals. pp. 411-412

Aspen Engineering (November de 2014). Aspen Plus. Recuperado el 15 de febrero del 2018, de https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus

Barrera Zapata, Rolando, Villa, Aída Luz, & Montes de Correa, Consuelo. (2012). Modeling and simulation of a batch distillation column for recovering limonene epoxide. *Revista EIA*, (18), 131-141

García D. C., Gómez G., (2014), Obtención de 3-metilpiridina a partir de glicerina obteniendo como producto intermedio la ACROLEINA. Proyecto de Integración en Ingeniería Química, México, División de CBI, UAM-Azcapotzalco

Gulyamova T. G., Kerbalaeva A. M., Lobanova K.V, Sagdiev N.Z., and Sadykov E.S., "Transformation of 3-methylpyridine into nicotinic acid by the yeast S. cerevisiae," *Chem. Nat. Compd*., vol. 42, no. 2, pp. 212–215, 2006

Jingxing C., Qing Y., Tong L., Hui, X., Shenyao F. (2018). Design and Control of Heterogeneous Azeotropic Distillation for Separating 2-Methylpyridine/Water. *Chemical Engineering Technology,* 41(10), 2024-2033.

Luo C.-W., Li A., An J.-F., Feng X.-Y., Zhang X., Feng D.-D., Chao Z.-S., (2015). The Synthesis of Pyridine and 3-Picoline from Gas-Phase Acrolein Diethyl Acetal with Ammonia over ZnO/HZSM-5. *Chem. Eng. J*, 273, 7–18.

Méndez J.A.J. (2011), Síntesis, Caracterización y Evaluación de Zirconia-Tungstatada para la obtención de 3-metilpiridina. Proyecto Terminal en Ingeniería Química, División de Ciencias Básica e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Nutrition Harrison Sport. (2019). Diferencias entre niacina y niacinamida (nicotinamida). Obtenido de Harrison Sport Nutrition: https://www.hsnstore.com/blog/diferencias-entre-niacina-niacinamida-nicotinamida/

Ramírez J. (2015). Diseño de una columna de destilación para la separación de la mezcla Piridina - 3-Metilpiridina. Tesis de licenciatura Universidad Autónoma Metropolitana

Vorobyev P., Mikhailovskaya T., Yugay O., Saurambaeva L., Serebryanskaya A., Chukhno N., and Kurmakyßy R. (2017). Optimißation of vanadium oxide catalyst for the oxidation of 3-methylpyridine into nicotinic acid, *J. Serbian Chem. Soc*., 82, 7–8, 791–801

Wilber, T. (s.f.). Síntesis de la piridina y sus derivados: Química Orgánica. Recuperado el 10 de febrero del 2018, de:http://www.quimicaorganica.org/sintesis-organica/663-sintesis-de-la-piridina-y-sus-derivados.html

Zhang X., Luo C.-W., Huang C., Chen B.-H., Huang D.-G., Pan J.-G., Chao Z.-S., (2014). Synthesis of 3-Picoline from Acrolein and Ammonia through a Liquid-Phase Reaction Pathway Using SO42-/ZrO2-FeZSM-5 as *Catalyst. Chem. Eng. J.* 2014, 253, 544–553.

Zhang X., Wu Z., Liu W., Chao Z.-S. (2016). Preparation of Pyridine and 3-Picoline from Acrolein and Ammonia with HF/MgZSM-5 *Catalyst. Catal. Commun,* 80, 10–14.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Modelamiento de la viscosidad líquida de las mezclas ciclohexano -n-alcanos y ciclohexano-benceno a alta presión

Ramos Mendoza Jesús Arturo, Cortés Martínez Alejandro, Hernández Galván Miguel Ángel*

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:
17/julio/2019

Aceptado:
04/agosto/2019

Palabras clave:
ecuaciones de estado,
volumen libre viscosidad,
mezclas de hidrocarburos

Keywords:
equations of state,
free volume viscosity,
mixtures of hydrocarbons

RESUMEN

En un trabajo previo, se reportan las viscosidades líquidas de los sistemas benceno-ciclohexano y ciclohexano-tetradecano, las cuales fueron determinadas experimentalmente en el intervalo de temperatura de 313 a 393 K y hasta 60 MPa en presión. Estos datos, junto con los reportados en la literatura para los sistemas ciclohexano-n-octano, ciclohexano-n-dodecano y ciclohexano-n-hexadecano han sido utilizados en el presente trabajo para la evaluación del desempeño de cinco diferentes modelos de viscosidad aplicables a hidrocarburos. Aun cuando no representan mezclas complejas como lo es un fluido real de petróleo, los sistemas de estudio del presente trabajo son de interés para la evaluación de modelos de viscosidad para su potencial aplicación a la simulación de fluidos complejos.

ABSTRACT

In a previous work, were reported the liquid viscosities of the benzene-cyclohexane and cyclohexane-tetradecane systems, which were experimentally determined in the temperature range of 313 to 393 K and up to a pressure of 60 MPa. These data, together with those reported in the literature for the cyclohexane-n-octane, cyclohexane-n-dodecane and cyclohexane-n-hexadecane systems have been used in the present work for the evaluation of the performance of five different viscosity models applicable to hydrocarbons. Although they do not represent complex mixtures as is a real oil fluid, the study systems of the present work are of interest for the evaluation of viscosity models for their potential application to the simulation of complex fluids.

Introducción

En la industria del petróleo, los datos experimentales de viscosidades de líquidos de hidrocarburos puros y sus mezclas a altas presiones son importantes para simular el comportamiento de los fluidos petroleros a condiciones de pozo. Además, los datos de viscosidad a altas presiones en un amplio intervalo de temperatura y presión para una composición dada, pueden ser utilizados para probar la capacidad de modelos empíricos y semiteóricos de viscosidad. Desafortunadamente, los estudios experimentales de viscosidad para un amplio intervalo de composiciones a diferentes temperaturas y presiones son costosos y consumen tiempo. Una alternativa para solventar este problema es utilizar modelos predictivos; sin embargo, la confiabilidad de estos modelos depende en gran medida de la precisión y disponibilidad de los datos experimentales.

Actualmente, existe un número importante de modelos reportados en la literatura para correlacionar y predecir la viscosidad de componentes puros y sus mezclas. En el caso de la viscosidad de gases, se describe satisfactoriamente por la teoría cinética de los gases (Hirschfelder et al., 1954); sin embargo, para líquidos, no existe una descripción teórica aceptable de la viscosidad debido al pobre entendimiento del estado líquido, a pesar del enorme esfuerzo dedicado a entender el mecanismo de transferencia de momentum molecular en líquidos. Por lo que la interpretación de las propiedades de transporte con bases moleculares es extremadamente difícil principalmente debido al problema de las interacciones de varias moléculas.

Con respecto a los modelos de viscosidad de líquidos puros reportados en la literatura, éstos han sido ampliamente 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). 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 es el más ampliamente utilizado para representar la viscosidad de los líquidos puros. Otros modelos de viscosidad basados en la similitud geométrica entre las superficies presión-volumen-temperatura $(P-v-T)$ y temperatura-viscosidad-presión $(T-\eta-P)$, también han sido propuestos. Estos modelos hacen uso de ecuaciones de estado para el cálculo de las propiedades termodinámicas requeridas y son aplicables en el cálculo de la viscosidad de las fases líquida y gas en un amplio intervalo de presión. 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 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 el uso de modelos matemáticos para predecir la viscosidad de los fluidos involucrados.

Para la determinación de la viscosidad de componentes puros o mezclas líquidas existen varios modelos reportados en la literatura para su correlación y predicción, en su mayoría solo aplicables a bajas temperaturas. En los que se encuentran aquellos modelos que al predecir la viscosidad se obtienen desviaciones muy grandes, en algunos casos del orden de un 50%, por lo que comúnmente en la literatura se considera aceptable una desviación del 5%. Estas desviaciones altas se deben principalmente a la dificultad en la medición de la viscosidad y a una deficiente descripción teórica de la viscosidad de líquidos, por un pobre entendimiento del mismo estado líquido. De entre las teorías aproximadas para correlacionar la viscosidad de líquidos reportados en la literatura, la Teoría de la Velocidad Absoluta presentada por Eyring, 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.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio comparativo de cinco diferentes modelos de viscosidad para determinar su capacidad predictiva o de correlación de la viscosidad como función de la presión, la temperatura y la composición, para su posterior aplicación a fluidos complejos.

Metodología

Para la representación de los sistemas binarios ciclohexano-n-tetradecano y ciclohexano-benceno (Hernandez Galvan, 2008) y de los sistemas ciclohexano-n-octano, ciclohexano-n-dodecano y ciclohexano-n-hexadecano (Tanaka, Y; et. Al, 1991), en el intervalo de presión atmosférica hasta 60 MPa y temperatura de 313 a 393 K, se utilizaron los siguientes modelos de viscosidad: modelo de esfera dura de (Assael et al., 1992a), modelo de volumen libre de Allal et al. (2001) Ec. (4) y el modelo extendido Teoría de Eyring-Ecuación de Estado (1) basado en el modelo de (Macías-Salinas et al. 2003). Adicionalmente, se utilizaron las correlaciones reportadas por (Grunberg- Nissan, 1949) y por (Katti-Chaudhri, 1964) para representar este tipo de mezclas binarias. A continuación, se da una breve descripción de los modelos y correlaciones empleadas.

Dos de las correlaciones clásicas mejor conocidas son la de Grunberg-Nissan para una mezcla binaria:

$$\ln \eta = x_1 \ln(\eta_1) + x_2 \ln(\eta_2) + x_1 x_2 g_{12}^{GN} \quad (1)$$

y la de Katti-Chaudhri

$$\ln(\eta_m v_m) = x_1 \ln(\eta_1 v_1) + x_2 \ln(\eta_2 v_2) + x_1 x_2 g_{12}^{KC} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad, x la fracción mol y $\nu = M_W / \rho$ es el volumen molar, M_W es la masa molecular y ρ es la densidad.

El modelo de viscosidad de esfera dura fue desarrollado para la correlación del coeficiente de difusión de masa, la viscosidad y la conductividad térmica de los fluidos. Este modelo, basado en consideraciones de la mecánica estadística (Assael et al. 1992a), ha sido principalmente aplicados a n-alcanos y sus mezclas (Assael et al. 1992a, 1992b), pero también a hidrocarburos aromáticos (Assael et al. 1992c), n-alcoholes. (Assael et al. 1994) y refrigerantes (Assael et al. 1995). La suposición básica en este método es que el coeficiente de transporte (viscosidad) de los fluidos densos reales es directamente proporcional al coeficiente de esfera dura lisa, η_{SHS}, y un factor de proporcionalidad, R_η, para cuantificar la no esfericidad de las moléculas; siendo este factor independiente de la temperatura y la densidad.

$$\eta_{exp} = R_\eta \, \eta_{SHS} \quad (3)$$

El coeficiente de transporte de la esfera dura para la viscosidad está dado por el producto del valor de la viscosidad calculado a partir de la teoría de Enskog, η_E, y la corrección calculada a partir de simulaciones de Dinámica Molecular a la teoría de Enskog, $(\eta / \eta_E)_{MD}$,

$$\eta_{HS} = \eta_E (\eta / \eta_E)_{MD} \quad (4)$$

La teoría de Enskog para esferas duras fue derivada para gases densos, y relacionada a los conceptos de la teoría cinética de los gases al considerar sólo colisiones de dos cuerpos y que el diámetro de las moléculas es significativo comparado a la distancia entre las moléculas. Assael et al. (1992a) expresaron la viscosidad en cantidades reducidas de la forma

$$\eta^* = \frac{\eta^*_{exp}}{R_\eta} = 6.035 \times 10^8 \left(\frac{1}{M_w RT} \right) \frac{\eta V^{2/3}}{R_\eta} \quad (5)$$

donde V es el volumen molar, M_w la masa molecular, R la constante de los gases y T la temperatura. Estos autores determinaron los valores del volumen de esfera dura empacado V_0 necesarios para calcular el término $\eta^*_{\exp} / R_\eta$ y los correspondientes de R_η, mediante un ajuste simultáneo de datos de propiedades de transporte (viscosidad, conductividad térmica y coeficientes de difusión de masa) de diferentes hidrocarburos. Los resultados obtenidos por estos autores fueron expresados en términos del volumen reducido $V_r = V / V_0$ de la forma

$$\log_{10} \left[\frac{\eta^*_{\exp}}{R_\eta} \right] = \sum_{i=0}^{7} a_{ni} \left(\frac{1}{V_r} \right)^i \quad (6)$$

donde los coeficientes a_i son: $a_0 = 1.0945$, $a_1 = -9.26324$, $a_2 = 71.0385$, $a_3 = -301.9012$, $a_4 = 797.69$, $a_5 = -1221.9770$, $a_6 = 987.5574$ y $a_7 = -319.4636$.

Assael et. al. (1992b) extendieron el modelo de esfera dura a mezclas suponiendo que la mezcla en cuestión se comporta como un componente líquido único, expresando el volumen de esfera dura empacado, $V_{o,m}$, y el factor de rugosidad, $R_{\eta,m}$, de la mezcla, de la forma

$$V_{o,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i V_{o,i} \quad (7)$$

$$R_{\eta,m} = \sum_{i=1}^{nc} x_i R_{\eta,i} \quad (8)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i. Oliveira y Wakeham (1992) reportan que la estimación de la correlación de Assael et al. (1992a) es de ± 5%.

En el caso del modelo de viscosidad del volumen libre se tiene la siguiente expresión:

Allal et al. (2001a,b) propusieron una aproximación basada en los conceptos del volumen libre para el cálculo de la viscosidad de fluidos newtonianos en la fase densa ($\rho > 200 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) en un amplio intervalo de presión y temperatura, donde la viscosidad se obtiene como el

producto del módulo del fluido $\rho RT/M_W$ y el tiempo promedio de relajación de la molécula, definido por $N_A L^2 \zeta / RT$, de manera que la viscosidad puede expresarse como

$$\eta = \frac{\rho N_A L^2 \zeta}{M_w} \tag{9}$$

donde N_A es el número de Avogadro, ζ es el coeficiente de fricción de la molécula y L^2 es una longitud característica molecular cuadrática promedio.

Por otra parte, el modelo de volumen libre de Doolittle (1951) expresó la viscosidad a través de la siguiente correlación

$$\eta = A\exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \tag{10}$$

donde $f_v = (v - v_o)/v_o$ es la fracción del volumen libre, definida por (Allal et al., 2001) de la forma

$$f_v = \left(\frac{2RT}{E}\right)^{3/2} \tag{11}$$

En esta ecuación, (Allal et al., 2001a) propusieron la relación $E = E_o + PM_w/\rho$ para la energía E, donde el término PM_w/ρ está relacionado a la energía necesaria para formar un espacio libre disponible para una molécula que se difunde y E_0 es la barrera de energía que debe vencer la molécula para difundirse.

Expresando el coeficiente de fricción de la molécula ζ de manera similar a la Ec. (10),

$$\zeta = \zeta_o \exp\left(\frac{B}{f_v}\right) \tag{12}$$

donde

$$\zeta_o = \frac{E}{N_A b_f}\left(\frac{M_w}{3RT}\right)^{1/2} \tag{13}$$

y combinando estas expresiones con la Ec. (9), se obtiene la siguiente expresión general del modelo de viscosidad del volumen libre

$$\eta = \rho l \frac{(E_0 + PM_W/\rho)}{(3RTM_W)^{1/2}} \exp\left(B\frac{(E_0 + PM_W/\rho)}{2RT}\right) \tag{14}$$

donde la energía E_0, el coeficiente B y la longitud $l = L^2/b_f$, son los tres parámetros característicos del modelo para cada fluido puro, los cuales se obtienen a partir del ajuste de los valores de viscosidad del componente puro.

Para aplicar el modelo de volumen libre a mezclas, (Zéberg-Mikkelsen et al., 2004) propusieron las siguientes reglas de mezclado

$$M_w = \sum_{i=1}^{n} x_i M_{w,i} \tag{15}$$

$$E_o = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j \sqrt{E_{o,i}E_{o,j}} \tag{16}$$

$$\frac{1}{B} = \sum_{i=1}^{n} x_i \frac{1}{B_i} \tag{17}$$

$$l = \sum_{i=1}^{n} x_i l_i \tag{18}$$

donde x_i es la fracción molar del componente i. (Boned et al., 2001) reportan que de 8 componentes puros que incluyen gases y líquidos, el modelo reproduce los datos de viscosidad con una desviación absoluta promedio menor a 3.5% y desviaciones máximas menores a 19.5% en todos los componentes puros.

El modelo extendido TE–EE (Teoría de Eyring–Ecuación de Estado) presentado en este trabajo, fue desarrollado a partir del modelo presentado por (Macías-Salinas et al., 2003a). Este modelo conjunta la teoría de Eyring de viscosidad y una ecuación de estado para el cálculo de propiedades termodinámicas. Una descripción detallada de la teoría de Eyring se presenta en el Anexo C.

El modelo de viscosidad basado en la expresión de viscosidad de Eyring para mezclas líquidas puede expresarse de la forma

$$\eta = \frac{(\eta v)^{id}}{v_m}\exp\left(\frac{G^{\neq,E}}{RT}\right) \tag{19}$$

donde $(\eta\nu)^{id}$ es la viscosidad cinemática de una solución ideal dado por

$$(\eta\nu)^{id} = \exp\left[\sum_{i=1}^{N} x_i \ln\left(\eta_i^0 \nu_i^0\right)\right] \tag{20}$$

La energía de activación de exceso de flujo $G^{\neq,EX}$ en la ecuación (19) dependiente de la temperatura, presión y composición, puede expresarse como

$$\frac{G^{\neq,E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j g_{ij} \; ; g_{ii} = 0, \quad g_{ij} = g_{ji} \tag{21}$$

la cual, para una mezcla binaria, es

$$\frac{G^{\neq,E}}{RT} = \frac{G^E}{RT} + x_1 x_2 g_{12} \tag{22}$$

donde g_{12} es un parámetro de interacción que caracteriza la mezcla binaria formada por los componentes 1 y 2, cuyo valor puede estimarse a partir de datos de viscosidad de la mezcla binaria a diferentes condiciones de temperatura, presión.

El valor de G^E en la ecuación (22) puede calcularse directamente a partir de una ecuación de estado, de acuerdo a la relación

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^{E,EE}}{RT} = \sum_{i=1}^{N} x_i \left(\ln\varphi_i - \ln\varphi_i^0\right) \tag{23}$$

En este caso, el uso de una ecuación de estado permite determinar simultáneamente el coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla $\phi_i(T, p, \mathbf{x})$, el volumen molar de la mezcla líquida $\nu_m(T, p, \mathbf{x})$, el coeficiente de fugacidad del fluido puro $\phi_i^0(T, p)$ y el volumen molar del fluido líquido puro $\nu_i^0(T, p)$. En este trabajo, estas propiedades fueron obtenidas utilizando la ecuación de estado PR (Peng y Robinson, 1976),

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \tag{24}$$

donde las constantes a y b para los componentes puros están relacionados por

$$a = 0.45724\frac{RT_c}{p_c}\alpha(T_r) \tag{25}$$

$$b = 0.07780\frac{RT_c}{p_c} \tag{26}$$

donde

$$\alpha(T_r) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.5422\,\omega - 0.26992\,\omega^2\right)\left(1 - T_r^{1/2}\right)\right]^2 \tag{27}$$

Para mezclas, las constantes a y b están dadas por las siguientes reglas de mezclado

$$a = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j a_{ij} \tag{28}$$

$$b = \sum_{i=1}^{N} x_i b_i \tag{29}$$

donde el término cruzado a_{ij} es calculado a través de la regla de combinación geométrica

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \tag{30}$$

La Ec. (20) puede ser escrita en términos del factor de compresibilidad Z de la forma

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + \left(A - 3B^2 - 2B\right)Z - \left(AB - B^2 - B^3\right) = 0 \tag{31}$$

donde $A = ap/(RT)^2$ y $B = bp/(RT)$.

La expresión del coeficiente de fugacidad del componente i está dado por

$$\ln\varphi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{2\sum_{j=1}^{N} x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b}\right)\ln\left(\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right) \tag{32}$$

Combinando las Ecs. (3.1.24), (3.1.26) y (3.1.28), se obtiene la expresión final del modelo de viscosidad extendido TE–EE,

$$\eta = \frac{(\eta\nu)^{id}}{\nu_m}\exp\left[\sum_{i=1}^{N} x_i\left(\ln\varphi_i - \ln\varphi_i^0\right) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j g_{ij}\right]$$
$$g_{ii} = 0, \quad g_{ij} = g_{ji} \tag{33}$$

donde g_{ij} es el parámetro de interacción para cada par binario con el fin de caracterizar el comportamiento de la viscosidad de una mezcla multicomponente a diferentes condiciones de presión, temperatura y composición.

El cálculo de la viscosidad cinemática de una solución ideal $(\eta\nu)_{ID}$, Ec. (20), requiere de los valores de viscosidad de los componentes puros η_i^0 a la temperatura y presión de estudio. Para los compuestos considerados en este estudio (benceno, ciclohexano y n-tetradecano), sus viscosidades experimentales fueron reportadas en el Capítulo 2 de este trabajo. Sin embargo, en caso de no disponer de datos experimentales, es posible evaluar satisfactoriamente estas viscosidades a través del modelo de Macías-Salinas et al. (2003b) para componentes puros.

La determinación del valor del parámetro de interacción g_{ij} se lleva a cabo minimizando la desviación entre la viscosidad experimental y la calculada con el modelo, suponiendo que para cada mezcla el valor de g_{ij} es constante en todo el intervalo de temperatura y presión considerado; i. e.,

$$\min f = \sum_{i}^{N_p}\left[\frac{\eta_{i,\exp}(x,T,P) - \eta_{i,cal}(x,T,P)}{\eta_{i,\exp}(x,T,P)}\right]^2 \tag{34}$$

donde la suma es en todo el intervalo de composición, N_p es el número de datos experimentales y $\eta^{\exp}$ y η^{cal} son las viscosidades experimentales y calculadas de la mezcla binaria, respectivamente.

Resultados y discusión

A las condiciones especificadas en el apartado anterior, Los modelos considerados son aplicables a hidrocarburos y van desde correlaciones clásicas de viscosidad como la reportada por (Grunberg-Nissan, 1949) y la de (Katty-Chaudhri, 1964) a las aproximaciones con un respaldo teórico, tales como el modelo de esfera dura de (Assael et al., 1992), modelo de volumen libre de (Allal et al., 2001) y el modelo basado en la Teoría de Eyring–Ecuación de Estado(1) . Estas aproximaciones, excepto las correlaciones clásicas representan diferentes formas de modelar la viscosidad

La tabla 1 muestra que el modelo de esfera dura predice resultados de viscosidad razonables para los sistemas ciclohexano-n-alcano; sin embargo, los resultados para el sistema benceno-ciclohexano son menos satisfactorios, debido a las fuertes interacciones que existen entre el benceno y el ciclohexano, lo que implica que las reglas de mezclado lineales dadas por las ecuaciones (7) y (8), no son capaces de reproducir el comportamiento real de viscosidad que presenta este sistema.

También en esta tabla muestra que el modelo del volumen libre genera valores de desviaciones absolutas promedio (DAP %) y desviaciones máximas (DM %)muy grandes en comparación de la incertidumbre experimental (~2%), lo que indica no es adecuado para representar viscosidades de sistemas binarios cuyas masas moleculares difieren considerablemente entre sí.

Tabla 1. Resultados de la representación de los datos de viscosidad para los sistemas binarios con el modelo de esfera-dura y volumen libre.

Binary Sistema	*DAP%*	*DM%*
	Modelo de esfera-dura	
Ciclohexano + Benceno	7.3	18.3
Ciclohexano + n-Octano	3.0	6.9
Ciclohexano + n-Dodecano	2.1	5.1
Ciclohexano + n-Tetradecano	4.0	8.9
Ciclohexano + n-Hexadecano	2.3	7.2
	Modelo del volumen-libre	
Ciclohexano + Benceno	4.8	14.1
Ciclohexano + n-Octano	14.5	37.3
Ciclohexano + n-Dodecano	29.3	40.3
Ciclohexano + n-Tetradecano	26.1	41.8
Ciclohexano + n-Hexadecano	41.7	54.0

Es interesante notar en la tabla 2 que aun cuando se utiliza información adicional en la correlación de Katti-Chaudhri; i.e., inclusión de los volúmenes molares de los componentes puros y de la mezcla, los resultados de la representación son menos satisfactorios que los obtenidos a partir de la correlación de Grunberg-Nissan. Esto puede atribuirse a que la correlación de Katti-Chaudhri considera los volúmenes molares de los componentes puros y de la mezcla, cuyos valores se incrementan a medida que aumenta la masa molecular de uno de los componentes. Esto muestra que la correlación de Katti-Chaudhri no es adecuada para predecir viscosidades líquidas de fluidos cuyas masas moleculares difieren de manera considerable; e.g., para

la mezcla benceno (Mw=78) n-tetradecano (Mw=198), la DAP es 19.0%, mientras que para la mezcla benceno (Mw078)–ciclohexano (Mw=84), la DAP es 6.1, la cual es menor a la DAP obtenida con la correlación de Grunberg-Nissan.

En el caso del modelo extendido Teoria de Eyring-Ecuación de estado la Tabla 2 muestra desviaciones absolutas promedio (DAP) satisfactorias para los cinco sistemas de estudio. La mayor DAP y DM es para el sistema benceno-ciclohexano.

Tabla 2. Resultados de la correlación de datos de viscosidad para los sistemas binarios ciclohexano (1) + benceno (2) y ciclohexano (1) + n-alcano (2) con los modelos de viscosidad Grunberg-Nissan, Katti-Chaudhri, y Teoría de Eyring-Ecuación de estado (TE–EE).

Sistema	g_{12}	*DAP*/%	*DM*/%
	Grunberg-Nissan		
Ciclohexano + Benceno	-0.365	3.1	11.0
Ciclohexano + n-Octano	-0.525	3.3	7.4
Ciclohexano + n-Dodecano	0.031	2.2	6.6
Ciclohexano + n-Tetradecano	0.441	3.4	8.9
Ciclohexano + n-Hexadecano	0.746	1.8	5.2
	Katti-Chaudhri		
Ciclohexano + Benceno	-0.293	3.0	9.8
Ciclohexano + n-Octano	-0.437	3.3	7.2
Ciclohexano + n-Dodecano	0.254	2.9	7.8
Ciclohexano + n-Tetradecano	0.803	3.8	11.3
Ciclohexano + n-Hexadecano	1.237	2.8	8.4
	TE-EE		
Ciclohexano + Benceno	-0.336	4.0	12.6
Ciclohexano + n-Octano	-0.365	3.3	8.0
Ciclohexano + n-Dodecano	0.215	2.3	7.6
Ciclohexano + n-Tetradecano	0.897	3.5	9.1
Ciclohexano + n-Hexadecano	1.155	2.7	8.5

Conclusiones

Los resultados de la representación utilizando los diferentes modelos de viscosidad indicaron que la correlación de Katti-Chaudhri y el modelo del volumen libre son inadecuados para el cálculo de viscosidades de sistemas binarios líquidos cuando los componentes difieren de manera considerable en sus masas moleculares.

El modelo extendido TE–EE, fue capaz de representar las viscosidades de estos sistemas en todo el intervalo de temperatura, presión y composición de estudio con desviaciones absolutas promedio de 2.3 a 3.3% para los sistemas binarios ciclohexano-n-alcanos y 4% para el sistema benceno-ciclohexano, utilizando un sólo parámetro de interacción binaria independiente de la temperatura y la presión por cada sistema binario.

En la correlación de los datos de viscosidad de los sistemas binarios, los parámetros de interacción binaria de las correlaciones de Grunberg-Nissan y Katti-Chaudhri, y el modelo extendido TE–EE son positivos para los sistemas ciclohexano-n-dodecano, ciclohexano-n-tetradecano y ciclohexano+n-hexadecano, mientras que para los sistemas ciclohexano-benceno y ciclohexano-n-octano el parámetro de interacción es negativo.

Referencias

Allal A., Boned C., Baylaucq A. (2001).Free-Volume Viscosity Model for Fluids in the Dense and Gaseous States. Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, *Soft Matter Phys*. 64

Allal A., Moha-Ouchane M., Boned C.A., (2001a). New free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature. *Phys. Chem. Liquids,* 39, 1–30

Assael M.J., Dymond J. H., Papadaki M., Patterson P.M., (1992a). Correlation and predic-tion of dense fluid transport coefficients. I. n-Alkanes. *Int. J. Thermophys.* 13, 269–281

Assael M.J., Dymond J. H., Papadaki M., Patterson P.M., (1992b). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. III. n-Alkane mixtures. *Int. J. Thermophys.* 13, 659–669.

Assael M.J., Dymond J.H., Patterson P.M., (1992c). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. V. Aromatic hydrocarbons. *Int. J. Thermophys. 13,* 895–905

Assael M. J., Dymond J. H., Polimatidou S. K., (1995). Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. VII. Refrigerants. *International Journal Thermophys.* 16, 761–772

Doolittle A.K., (1951). Studies in newtonian flow. II–The dependency of the viscosity of liquids on free-space. *J. Appl. Phys.* 22, 1471–1475

Eyring H. (1936). Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem Phys.* 4, 283.291

Grunberg L., Nissan A.H. (1949). Mixture law for viscosity. *Nature* 164, 799–800

Hernández-Galván, M. A. (2008). Estudio de viscosidades para los sistemas benceno-n-tetradecano, benceno-ciclohexano y ciclohexano-n-tetradecano Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. Bird R.B., (1954). Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York.

Katti P.K., Chaudhri M.M., (1964). Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and m-cresol. *J. Chem. Eng. Data* 9, 442–443

Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Eliosa-Jiménez. G., (2003a). An equation-of-state-based viscosity model for non-ideal liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 210, 319–334

Macías-Salinas R., García-Sánchez F., Hernández-Garduza O. (2003b). A viscosity model for pure liquids based on Eyring theory and cubic EoS. *AIChE J*. 49, 799–804

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. (1992) The Viscosity of Five Liquid Hydrocarbons at Pressures up to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.* 13 (5), 773–790

Peng D.-Y., Robinson D.B., (1976). A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 15, 59 – 64

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

Tanaka Y., Hosokawa H., Kubota H., Makita T. (1991). Viscosity and density of binary mixtures of cyclohexane with n-octane, n-dodecane, and n-hexadecane under High Pressure. *Int. J. Thermophys*. 12, 245–264

Zéberg-Mikkelsen C.K., Baylaucq A., Barrouhou M., Quiñones-Cisneros S.E., Boned C. (2004). Comparative study of viscosity models on the ternary system methylcyclohexane + cis-decalin + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane up to 100 MPa. *Fluid Phase Equilib*., 222-223: 135–148

Microscopía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Caracterización de una aleación con memoria de forma NiTiCu

Cruz Guerrero Harum Hueman[1], Garfias García Elizabeth[2]*, Aguilar Sánchez Miriam[2]

[1]División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales, , Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: elgg@uam.azc.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
Aleaciones Memoria de form, microestructura, NiTiCu

Keywords:
Shape memory alloy, microstructure, NiTiCu

RESUMEN

Las aleaciones NiTiCu pertenecen a una clase de materiales con excelentes propiedades de memoria de forma, que se han venido desarrollando para diferentes aplicaciones en ingeniería, el presente trabajo muestra el estudio de la caracterización microestructural y composicional de la aleación NiTiCu mediante la microscopía óptica, electrónica de barrido, MEB, y por medio de la técnica de EDS, los resultados muestran las fases presentes de acuerdo al porcentaje en peso de Cu.

ABSTRACT

NiTiCu alloys belong to a class of materials with excellent shape memory properties, which have been developed for different engineering applications, the present work shows the study of the microstructure and compositional characterization of the NiTiCu alloy by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, SEM, and by means of the EDS technique, the results show the phases present according to the percentage by weight of Cu.

Introducción

Las aleaciones con memoria de forma son aleaciones metálicas que, pueden deformarse de forma plástica, pero vuelven a su forma original tras un calentamiento. Distintas aleaciones base NiTi pueden ser deformadas hasta un 10% y dentro de un determinado intervalo de temperaturas pueden recuperar su forma original al ser descargados (Alkan, 2019). Ya sea el efecto de memoria de forma o bien la memoria de forma elástica, también llamada superplasticidad, se presentan debido al cambio de transformación martensítica termoélastica (Salinas, 2011).

La memoria de forma se manifiesta cuando, después de una deformación plástica, el material recupera su forma tras un calentamiento suave. Las transformaciones de fase en los sólidos pueden producirse por mecanismos muy diferentes. El mecanismo más común consiste en el desplazamiento de átomos de sus posiciones de equilibrio, mediante un proceso conocido como difusión, para adoptar una nueva estructura más estable en las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra el material. Este tipo de transiciones se produce generalmente de forma lenta.

La martensita al calentarse da inicio a la formación de austenita A_s (Austenita *start*), y cuando esta finaliza lo hace a una temperatura A_f (Austenita *final*). Cuando la austenita se enfría aparece la formación de martensita a una temperatura M_s (Martensita *start*), el cambio termina en la temperatura de finalización de la martensita M_f (Martensita *final*) (De la Flor, 2005).

Esté mecanismo más común, se puede explicar su efecto de manera esquemática para un cristal de austenita en la figura 1, y a nivel macroscópico mediante la figura 2. Llamado efecto de memoria de forma simple (De la Flor, 2005).

1.- Primero, el material se enfría sin aplicar ningún esfuerzo, partiendo desde una temperatura A_f, hasta llegar a una temperatura inferior a M_f. Este paso es el que produce la transformación directa de austenita a martensita, al ser un enfriamiento súbitamente rápido, la martensita se forma de una manera auto-acomodada para minimizar la energía del sistema, de manera que la forma macroscópica del material no cambia.

2.- Seguido del enfriamiento se aplica un esfuerzo creciente de manera que la aleación se deforma. Esta distorsión es el resultado de la deformación elástica de la martensita, así como la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento. Las cuales se mueven con facilidad, de manera que se acomodan al esfuerzo aplicado. Cabe destacar que si el esfuerzo es muy grande se puede introducir deformación plástica que haga que el proceso no sea totalmente reversible.

3.- El esfuerzo se relaja conservándose una distrorsión residual. Así, la estructura cambiar mediante una deformación que se da por la reorientación de acomodamiento de los átomos.

4.- La aleación recupera su forma original mediante la elevación de la temperatura por encima de A_f.

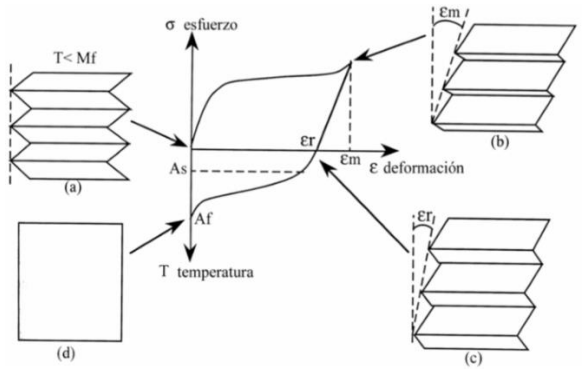


Figura 1. Esquema de un cristal de Austenita, descripción en el siguiente párrafo.

En la imagen **(d)** se observamaterial esta inicialmente en estado austenítico, en **(a)**, se enfría hasta llegar a la fase martensita, en **(b)**, se aplica un esfuerzo provocando una deformación macroscópica, en **(c)**, el esfuerzo se relaja conservándose solamente la deformación residual. Y finalmente se calienta el material para llegar a la forma inicial de manera espontánea **(d)**.

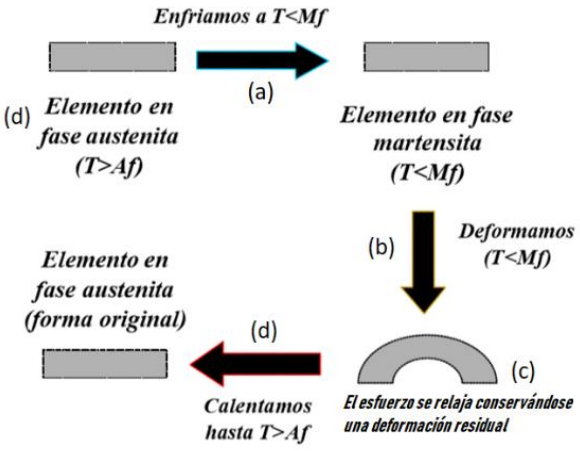


Figura 2. Esquema a nivel macroscópico con descripción arriba.

Metodología

Las probetas fueron obtenidas a partir de un alambre entregado para su caracterización por parte de una comercializadora, inicialmente nominado como NiTi, 50%/50% en peso por la empresa. Se cortaron dos tramos del alambre comercial, uno longitudinal de 3.5mm y otro transversal de 2 mm, para su estudio.

Metalografía

Una muestra transversal y otra longitudinal fueron montadas en baquelita termoendurecible para su estudio. Posteriormente se procedió a realizar el desbaste de acuerdo a los papeles abrasivos de números 80, 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1500 cambiando el sentido de la probeta 90° en cada cambio. Esto se llevó a cabo hasta obtener el desbaste de las probetas uniforme al llegar a la lija de 1500. Como siguiente paso y con ayuda de una pulidora con disco giratorio, se trabajó con paño de microfibra montado en el disco, junto con el abrasivo usado que fue alúmina de granulometría 1.0, 0.3 y 0.05 micrómetros. Hasta llegar a un acabado especular, donde las líneas de desbaste ya no fueran visibles. Posteriormente se realizó un ataque químico para revelar la microestructura.

Durante el ataque químico para revelar la microestructura, fueron empleados diferentes reactivos referidos en la literatura para NiTi, sin embargo, el reactivo que dio los mejores resultados fue: 25% de agua, 25% de ácido fluorhídrico, 50% de ácido nítrico; se realizó mediante inmersión por 3 segundos, posteriormente se limpió con acetona seguido de secado con aire caliente forzado y se observó con un microscopio óptico, MO, invertido para materiales marca Zeiss, modelo Axio Vert A1.

Para la caracterización mediante MEB se limpió la muestra atacada, mediante baño de ultrasonido en acetona y alcohol isopropílico durante 5 minutos respectivamente, el equipo utilizado fue un FESEM Field Emission Scanning Electron Microscope (por sus siglas en inglés), modelo SURPA 55pV, marca Carl Zeiss. Los análisis químicos elementales obtenidos por la técnica de EDS, se realizaron con un equipo acoplado al MEB marca Oxford modelo X-Max y una ventana de 20mm^2. Para el análisis químico composicional, se calibró el detector con un estándar de Cu, bajo una apertura de 60 micrómetros a un voltaje de aceleración de 20 kV, todos los análisis químicos elementales se realizaron de la misma forma.

Resultados y discusión

Los resultados que se muestran en este trabajo son los primeros obtenidos a partir de la muestra comercial que inicialmente fue entregada como Nitinol, 50% Ni, 50%Ti, sin embargo, una vez realizada la caracterización por el detector de EDS fue posible observar que la aleación tenía un porcentaje de cobre, dicha diferencia promueve otro tipo de propiedades.

La figura 3 muestra la probeta en su sección transversal de la aleación NiTiCu después del ataque químico: (a) la microestructura mediante microscopía óptica, MO, a 100X; en (b) la microestructura por microscopía electrónica de barrido, MEB, a 500X.

Como se puede observar en la figura 3(a) la microestructura tipo Widmastatten está formada por agujas de martensita, como se puede ver a mayores aumentos en el MEB, figura 3(b) en donde se pueden observar tanto agujas amplias y alargadas y otras de menor tamaño en el fondo de la microestructura.

Las microestructuras de la sección longitudinal presentaron las mismas fases que lo que se muestra para la sección transversal. Mediante el estudio de MEB a mayores aumentos fue posible observar precipitados de segunda fase que son ricos en Cu.

Micrografias

La figura 4 muestra precipitados de segunda fase en color blanco, partículas alargadas y semiesféricas, así como una partícula de segunda fase ovalada en color gris, observados por MEB a 4,000 X.

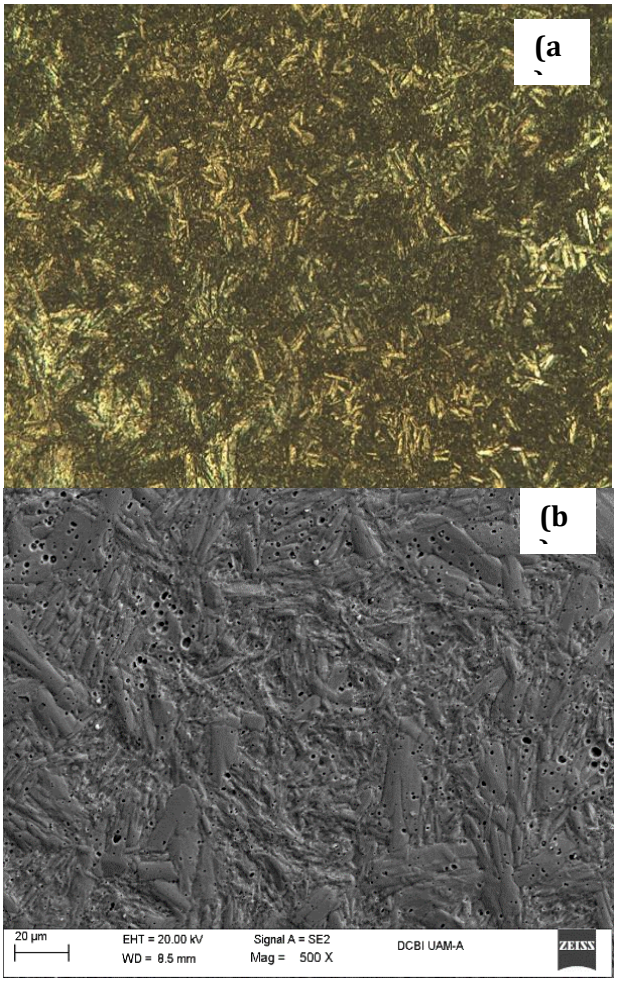


Figura 3. Microestructura de la aleación de memoria de forma NiTiCu, mediante MO y MEB.

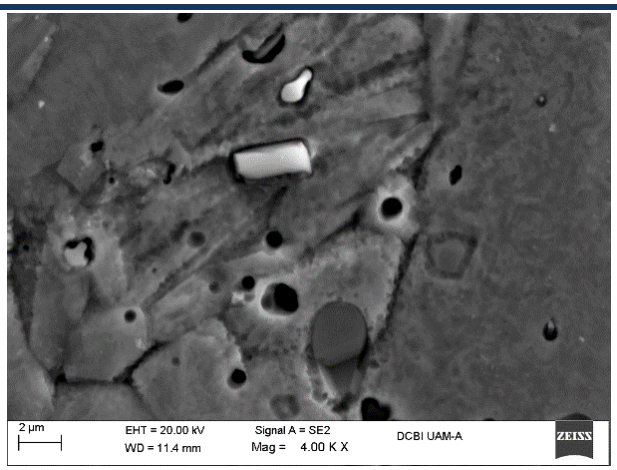


Figura 4. Segundas fases presentes en la aleación.

El análisis químico elemental de la aleación fue obtenido mediante un espectrómetro marca OXFORD, acoplado al FESEM y mediante la técnica de EDS se obtuvieron la composición química de la muestra de estudio; la tabla 1 muestra los resultados del promedio de cinco puntos seleccionados a lo largo de la probeta longitudinal y se comprobó que la muestra transversal mostraba la misma composición química.

Tabla 1. Análisis químico cuantitativo de la aleación NiTiCu.

Elemento	% en peso	% atómico
Ni	47.71	43.35
Ti	46.26	51.52
Cu	5.62	4.72

Conclusiones

Mediante la técnica de MO, fue posible caracterizar microestructuralmente la aleación NiTiCu se observaron agujas de martensita debido a la transformación de fase de la austenita. La caracterización del aguja de martensita y precipitados de segunda fase fue posible mediante MEB y la composición química cuantitativa de la aleación fue determinada mediante EDS y gracias a esta técnica fue posible determinar que la muestra de estudio se trataba de una aleación NiTiCu y no de una aleación de Nitinol como inicialmente fue entregada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía Electrónica Divisional por los resultados obtenidos mediante el equipo SURPA 55 pV de la marca Zeiss.

Referencias

Alkan S., Sehitoglu H., (2019). Plastic flow resistance of NiTiCu shape memory alloy-theory and experiments. *Acta Materialia* 163, 173-188.

De la Flor S. (2005). Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica de Catalunya.

Salinas Chávez J.A. (2011). Caracterización de aleaciones NiTi y NiTiCu elaboradas por fusión inducida al vacío y por inducción de plasma. Tesis de Maestría, Facultad De Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma De Nuevo León.

Metalurgía

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura del sistema cuaternario AlMgSiZn

Valdez Rodríguez Socorro[1]*, Rojas Hugo[2]

[1]Instituto de Ciencias Físicas-UNAM, Biofísica-Ciencia de Materiales, Av. Universidad s/n, Col Chamilpa, Morelos. C.P. 62210. México.
[2]Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tláhuac II, Camino Real 625, CDMX, C.P. 13508, México.

*Autor para correspondencia: svaldez@fis.unam.mx

Recibido:
26/julio/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
AlMgSiZn, solución sólida, microestructura

Keywords:
AlMgSiZn, solid solution, microstructure

RESUMEN

Con el objetivo de estudiar una aleación de aluminio favorable para aplicaciones estructurales, se llevó a cabo una evaluación de la microestructura resultante considerando dos variables, la adición de zinc y la influencia de un tratamiento térmico. Las capacidades estructurales de un material están relacionadas con las propiedades mecánicas y la microestructura. Con todo esto en mente, se efectuó un tratamiento térmico con la intención de mejorar la dureza mecánica y correlacionarla con la microestructura. La aleación AlMgSi posee buena relación fuerza-peso y buena adaptabilidad a diferentes tratamientos térmicos con la consecuente formación intencional de segundas fases que permiten el endurecimiento por precipitación, para potencializar su uso como material estructural. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido antes y después del tratamiento térmico identificaron una distribución semihomogénea de segundas fases. Estas fases observadas como una solución sólida desordenada aumentan la resistencia del material. En esta contribución, los autores describen los efectos de segundas fases sobre el endurecimiento de la aleación AlMgSiZn.

ABSTRACT

In order to study an aluminum alloy convenient for structural requirements, an evaluation of the microstructure before and after a heat treatment was carried out. The structural capacities of a material are associated with mechanical properties and microstructure. With all this in mind, a special thermal treatment was carried out to improve the mechanical hardness, which was associated with the microstructure. Due to the AlMgSiZn alloy possess a good relative strength-weight ratio, the adaptability to different thermal treatment with the intentional formation of second phases to improve hardening, that potential their use as structural material. Scanning electron microscopic observations before and after the thermal treatment identified a semi homogeneous distribution of second phases. These phases could be a disordered solid solution, which increases the strength. In this contribution, the authors describe the strengthening effects of the distribution as discrete particles.

Introducción

El aluminio tiene un considerable valor como material base para la síntesis de aleaciones con aplicación estructural debido a su baja densidad, disponibilidad, reciclabilidad y costo razonable (Banhart et al., 2019). Adicionalmente, las aleaciones basadas en AlMgZn son ampliamente utilizadas en la industria aeroespacial y automotriz debido a la combinación única de peso ligero y altas propiedades mecánicas (Quan-Zhi Dong et al., 2018).

Asimismo, la aleación binaria AlSi es ampliamente usada por su buena capacidad de fundición, acabado superficial y resistencia a la corrosión, junto con su alta relación resistencia/peso (Valdez et al., 2018).

La microestructura se desarrolla durante la fundición, el procesamiento termomecánico y el tratamiento térmico (Tomorr et al., 2006; Valdez et al., 2018). Es bien sabido que la microestructura es esencial para el comportamiento, propiedades y desempeño de las aleaciones. La evolución de la microestructura tiene importancia práctica e intereses académicos para el sistema AlMgSiZn. En condición de colada, esta aleación ha reportado una microestructura que consiste en la solución sólida rica en aluminio y partículas de $Al_{32}(MgZn)_{49}$ precipitada sobre la matriz de aluminio (Shengli et. al., 2019). En la literatura se ha reportado una fase semieutéctica formada por una dispersión fina de partículas $\alpha + Al_{32}(MgZn)_{49}$, segregada en límites de grano (Kumar et al., 2019, Valdez et al., 2012).

La dispersión de esta fase en la matriz puede incrementarse con tratamientos térmicos, aprovechando las reacciones cinéticas que tienen lugar en estado sólido a 160 °C, obteniendo una aleación de aluminio con mejores propiedades mecánicas.

Esta investigación tiene como objetivo identificar la microestructura y su relación con el tratamiento térmico de la aleación AlMgSiZn. La primera parte de esta investigación se ha centrado en la distribución de precipitados en la aleación con la intención de identificar el efecto del zinc sobre la microestructura y su relación después de un tratamiento térmico. Toda vez que el zinc disminuye su solubilidad en estado sólido dentro de la fase α-Al (Liu et al., 2015), se espera hallar fases ricas en zinc como partículas precipitadas en la matriz de aluminio. Como primer paso, se identificó la microestructura resultante en el lingote de colada con relación a la influencia de zinc y posteriormente la microestructura después del tratamiento térmico de templado y de envejecido, también se identificaron las fases en límites de grano y aquellas precipitadas sobre la matriz de aluminio.

Metodología

Fabricación de la aleación

Para la fabricación de las aleaciones se consideró el proceso de fundición, las propiedades metalúrgicas y las propiedades fisicoquímicos de los elementos de aleación Mg, Si, Zn. La materia prima consistió en aleantes de pureza comercial Al, Mg, Si y Zn del 99.98%. La composición química estimada valúa la solubilidad de los elementos de aleación en relación con la temperatura, los puntos de fusión, la presencia de impurezas y las fases presentes. En este sentido, se diseñó una aleación base aluminio aleada con 2.7% at. de magnesio, 1.5% atómos de silicio y 5.0% at. de zinc a través de un proceso de fundición en un horno de resistencia. Primeramente, trozos de elementos metálicos Al, Mg, Si y Zn se colocaron en un crisol revestido de alúmina precalentado a 750°C y se fundieron en un horno de resistencia. El baño líquido se agitó con gas argón a un flujo de 12lt/min durante cinco minutos para garantizar la homogeneidad de los elementos de aleación en la matriz de aluminio.

A continuación, la aleación líquida se vertió en un molde de cobre de dimensiones 50 mm x 120 mm x 20 mm. Para conocer la historia térmica de la aleación durante el proceso de solidificación, se colectaron datos de temperatura en función tiempo a través de termopares cromel/alumel. Los termopares se introdujeron por el lado del molde y se ubicaron centralmente a 50 mm. Las salidas de termopares indican una velocidad de enfriamiento de 50±5 K/s y 43±3K/s durante la solidificación para la aleación AlMgSi y AlMgSiZn respectivamente. La Tabla 1, resume la composición química de las aleaciones. El análisis químico se realizó sobre la superficie de las muestras sólidas en 5 zonas diferentes mediante espectrometría de emisión óptica empleando un equipo Perkin-Elmer Optima 3000.

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realizó en ambas aleaciones bajo condición de colada, a través de dos secuencias que implican calentamiento + templado y un recalentamiento del material. Un esquema del tratamiento térmico efectuado se observa en la figura 1.

El calentamiento inicial conocido como homogenizado se realizó a 400°C durante cinco horas para obtener la homogenización de las fases resultantes del proceso de solidificación con el consecuente templado en agua caliente a 80°C. La segunda secuencia del tratamiento térmico, conocida como envejecido, implica un recalentamiento a 160°C durante dos horas, para propiciar la formación intencional de partículas o precipitados sobre la matriz de aluminio.

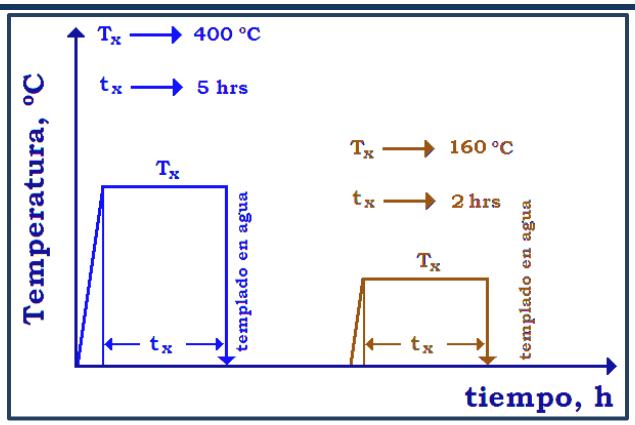


Figura 1. Esquematización del tratamiento térmico de las aleaciones bajo estudio.

Caracterización Microestructural

Para analizar la microestructura resultante, los lingotes en condición de colada y con tratamiento térmico se seccionaron longitudinalmente en el plano normal a las caras de los moldes, se desbastaron, y se pulieron hasta un terminado espejo. Posteriormente, la superficie pulida se trató químicamente con el reactivo de keller durante 30 segundos. El reactivo de keller se preparó con 15 ml de HNO_3, 10 ml de HCl, 5 ml de HF en 70 ml de H_2O destilada a temperatura ambiente. Con el fin de revelar las diferentes fases, límites de grano e impurezas. En seguida fueron lavadas con agua destilada, alcohol etílico, y secadas con aire a temperatura ambiente. Estas muestras fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido Stereoscan 440 (SEM). Para identificar las fases presentes se utilizó un difractómetro de rayos X con una radiación CuKα, un filtro de Níquel a una velocidad de barrido de 2°/min.

Tabla 1. Composición química expresada en %at para los principales elementos alentes y los elementos traza (hierro, manganeso, estaño).

Composición % at.	AlMgSi	AlMgSiZn
Al	Bal.	Bal.
Mg	2.7 ± 0.2	2.7 ± 0.18
Si	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.11
Zn	---	5.0 ± 0.21
Fe	0.31± 0.001	0.28 ± 0.01
Mn	0.31 ± 0.01	0.33 ± 0.01
Sn	0.11 ± 0.01	0.13 ± 0.01

Resultados y discusión

Microestructura

La microestructura metalúrgica resultante es afectada por las condiciones del proceso de colada, así como de la composición, distribución de los elementos aleantes magnesio, silicio y zinc en este caso, y el grado de impurezas o elementos traza (Fe, Mn, Sn).

La microestructura para las muestras en condición de colada expuesta en la figura 2 revela la morfología dendrítica con tamaños entre 110 y 140 µm.

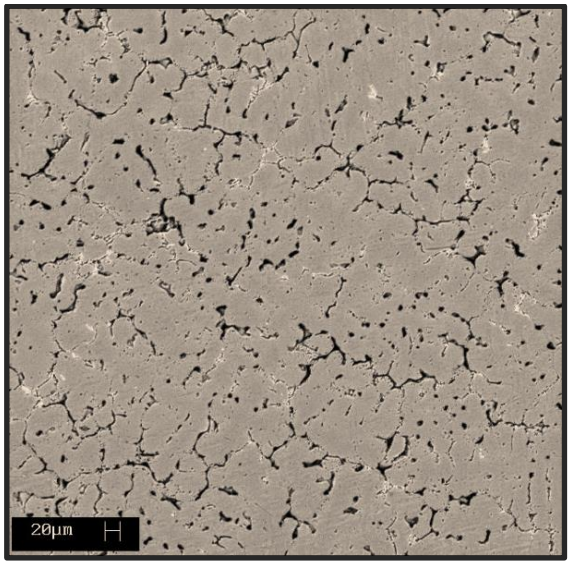


Figura 2. Microestructura dendrítica carácterística de las aleaciones AlMgSi y AlMgSiZn, tamaños entre 110 y 140 µm.

En general, para cada aleación bajo condiciones de colada, la microestructura resultante está constituida por granos, formados por cristales primarios monofásicos denominados celdas o dendritas y estructuras polifásicas comúnmente llamadas eutécticos (Valdez 2015).

Esta microestructura es obtenida al finalizar el proceso de solidificación después de la colada del baño líquido metálico y previo al tratamiento térmico. En las regiones interdendríticas presentadas en la figura 3, se observó la presencia de una fase muy similar a la morfología eutéctica. La cantidad de fase observada en la figura 2 es representativa de las regiones eutécticas halladas en las muestras de condición de colada. Las variaciones de intensidad luminosa y color de cada fotomicrografía permitieron cuantificar las fases presentes empleando el software Carnoy (Martínez 2011).

La región gris de la microestructura corresponde a la matriz rica en aluminio, siendo la porción mayoritaria con un contenido aproximado de 92%±1%, mientras que la cantidad de las regiones interdendríticas observada como zonas negras es de 6% ±0.8%, en tanto que, la región de color blanco es la fracción más pequeña con un contenido de 2%±0.5%.

Particularmente, esta fase de color blanco incrementa en contenido con la adición de zinc, se midió un ancho máximo de 10 µm, siguiendo el contorno de los brazos dendríticos primarios como puede observarse en la figura 3.

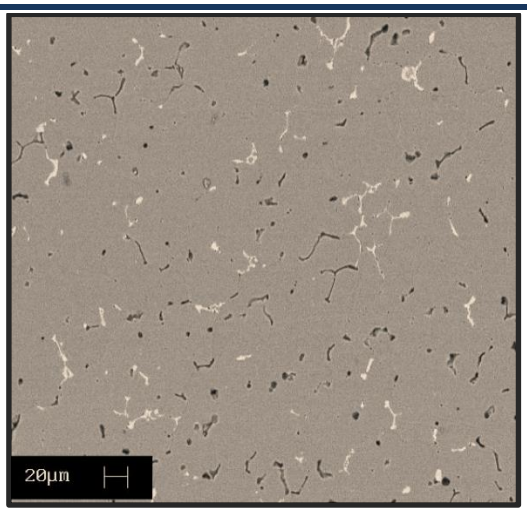


Figura 3. Imagen representativa de la fase pseudoeutéctica mostrada como la región blanca hallada en regiones interdendritcas de brazos dendríticos secundarios.

Reportes previos (Gupta et. al., 2016) indicaban la presencia de un pseudoeutéctico, con una morfología plaquetaria, sin embargo, en nuestras aleaciones se observó la presencia de filas de partículas esféricas como las mostradas en la Figura 4. Esta fase esférica está en concordancia con reportes previos que identifican a las alecciones base aluminio de la serie 7XXX con tendencia a precipitar fases intermetálicas de transición a través de un tratamiento térmico, formando un compuesto Guiner-Preston (η o $MgZn_2$).

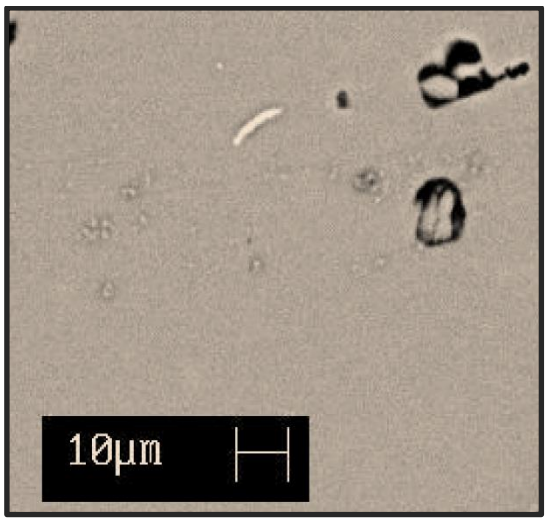


Figura 4. Morfologia de los precipitados dispersos sobre la matriz α-Al después del tratamiento térmico de envejecido.

En el caso de las muestras con tratamiento térmico, se localizó una modificación de la microestructura, en particular la fase eutéctica, ésta disminuyó encontrándose con un ancho máximo de 7 µm. Es posible considerar que las partículas esféricas crecieron.

Por otro lado, las partículas de color negro ubicadas en los espacios interdendríticos de brazos dendríticos secundarios no mostraron cambio de tamaño al final del tratamiento térmico. Además, en este tipo de muestras se observó un aumento en la cantidad de partículas esféricas que siguieron los contornos del brazo dendrítico secundario, es posible que las dendritas presenten una modificación debido al tratamiento térmico, quedando atrapadas en la matriz α-Al. El ancho de las regiones de partículas esféricas negras aumentó de 2 mm a 6 mm después del tratamiento térmico. También se observó un cambio en la fase eutéctica de color blanco, por ejemplo, las partículas que comenzaron a crecer durante la primera etapa de envejecimiento desarrollaron un patrón similar al de una dendrita.

Difracción de rayos-X

Para obtener información cualitativa de las fases presentes en las aleaciones con y sin tratamiento térmico, se analizaron mediante difracción de rayos-X. En los datos colectados se identificaron ocho señales de difracción en cada condición. Las principales señales de difracción corresponden al difractograma característico de la fase α, la solución sólida rica en aluminio categorizada como α-Al. Los difractogramas permiten identificar la fase binaria del tipo $MgZn_2$, y la fase ternaria $Al_{32}(MgZn)_{49}$ esquematizadas en la figura 5. Las variaciones en intensidad y pequeños desplazamientos del ángulo de difracción θ, son debido a la adición de zinc, toda vez que la disolución sólida de los elementos aleantes en una aleación influye sobre la red cristalina del solvente, el aluminio en este caso.

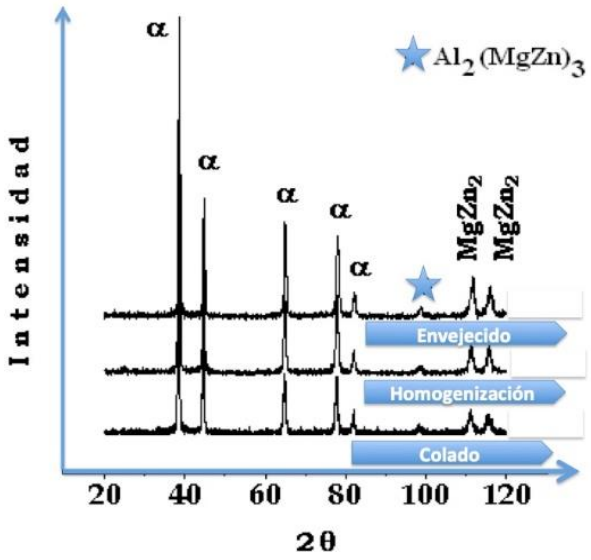


Figura 5. Difractograma del sistema AlMgSiZn, mostrando las fases identificadas por la difracción de rayos–X en condición de colada y con tratamiento térmico.

Conclusiones

La aleación AlMgSiZn mostró la influencia con la adición de zinc con un incremento de 3 µm en el ancho máximo de la fase eutéctica. En la matriz AlMgSiZn se detectó la presencia de precipitados de $MgZn_2$ que se distribuyeron de forma heterogénea en la matriz α-Al. Con el tratamiento térmico disminuyó la fase eutéctica y las partículas esféricas aumentaron su tamaño. La microestructura de ambas aleaciones está constituida por una matriz de aluminio con una morfología dendrítica y una fase interdendrítica identificada como $Al_{32}(MgZn)_{49}$. No se detectaron precipitados con silicio en la matriz de aluminio.

Agradecimientos

S. Valdez agradece el apoyo financiero de UNAM-PAPIIT y CONACyT.

Referencias

Banhart J., Liu M., Yong Y., Liang Z., Chang C. S. T., Elsayed M., Lay M. D. H., (2019). Study of ageing in Al-Mg-Si alloys by positron annihilation spectroscopy. *Physics B* 497, 2689-2696.

Gupta C., Toda H., Fujioka T., Kobayashi M., Hoshino H., Uesugi K., Takeuchi A., Suzuki Y. (2016). Quantitative tomography of hydrogen precharged and uncharged Al-Zn-Mg-Cu alloy after tensile fracture. *Mater. Sci.* A670, 300-313.

Liu J. Z., Chen J. H., Liu Z. R., Wu C. L. (2015). Fine precipitation scenarios of AlZnMg(Cu) alloys revealed by advanced atomic-resolution electron microscopy study. Part II: Fine precipitation scenarios in AlZnMg(Cu) alloys. *Mater. Charac*. 99, 142-149.

Angel Martínez Nista. (2001). Bases Teóricas, digitalización y análisis de Imágenes, Capítulo III, pp. 11-16, Ed. SEAP, Pamplona España

Quan-Zhi Dong, Young-Sim Choi, Jun-Ho Hong, Ho-Young Hwang. (2018). Prediction of mechanical properties of Al alloys with change of cooling rate. *Overseas Foundry*. 9, 381-386.

Shengli Ho, Di Zhang, Qingwei Ding, Jishan Zhang, Linzhong Zhuang, (2019). Solute clustering and precipitation of Al-5.1Mg-0.15Cu-xZn alloy. *Mater. Sci. Eng.* A759, 465-478.

Socorro Valdez Rodríguez, Lorenzo Martínez. Martín Pech-Canul (2018). Solidification Physics and Microstructure: A Study of AlMg and AlMgSi Alloys by Vortex Method. 1º. Ed *IntechOpen*.

Tomorr Haxhimali, Alain Karma, Frederic Gonzales, Michel Rappaz (2006). Orientation selection in dendritic evolution, *Nature Mater.* 5: 660-664.

Valdez S., M.I. Pech-Canul, R.A. Rodríguez (2016). Phase transition for Al-base alloy on the microstructural experimental measurements, *International J. Innovative Research in Sci., Eng. Techn.* 5(10) 17501-17509.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Efecto de la temperatura del medio de enfriamiento por temple sobre las propiedades mecánicas de la aleación TiAl

Baeza Pérez Rubén de Jesús[1], Aguilar Sánchez Miriam[2*], Garfias García Elizabeth[2], Rangel Torres Gilberto[2], Muñoz Andrade Juan Daniel[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Estudiante de Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mas@azc.uam.mx

Recibido:
26/julio/2019

Aceptado:
16/septiembre/2019

Palabras clave:
TiAl, propiedades mecánicas, microestructura

Keywords:
TiAl, mechanical properties, microstructure

RESUMEN

Se analizaron las propiedades mecánicas sobre muestras de una aleación TiAl que fue solubilizada a 1100°C y enfriada en una aleación fundida o baño metálico con una composición Sn-21Bi estabilizado a tres diferentes temperaturas. Así mismo se analizó el cambio microestructural de la aleación y se evaluaron las propiedades mecánicas que dicho tratamiento generó, realizando ensayos de dureza y compresión, dicho tratamiento logró elevar la dureza hasta 4 veces en relación a la probeta testigo. Sin embargo, la mejor relación entre dureza y tenacidad se logra cuando solo se duplica la dureza y se conserva una buena tenacidad en el ensayo de compresión, esto debido a una microestructura mixta y con un porcentaje de fases alfa-beta equitativo. Esta microestructura es producto de las condiciones específicas durante el enfriamiento, con lo cual se demuestra que no solo hay una relación entre las propiedades mecánicas entre el material y su microestructura, sino también depende del porcentaje de fases presentes.

ABSTRACT

Mechanical properties were analyzed on samples of a TiAl alloy that was solubilized at 1100°C and cooled in a molten alloy or metal bath with a Sn-21Bi composition stabilized at three different temperatures. The microstructural change of the alloy was analyzed and the mechanical properties that said treatment generated were evaluated, performing hardness and compression tests. The metalic bath treatment managed to raise the hardness up to 4 times in relation to the control specimen. However, the best relationship between hardness and toughness is achieved when only the hardness is doubled and a good toughness is retained in the compression test, this due to a mixed microstructure with a percentage of equitable alpha-beta phases. This microstructure is a product of the specific conditions during cooling, which demonstrates that there is not only a relationship between the mechanical properties and its microstructure, but also depends on the percentage of phases present.

Introducción

La versatilidad de los materiales que la humanidad utiliza en su vida cotidiana elevan su calidad de vida, una clara muestra de ello es el Titanio, específicamente, las aleaciones de este metal con características tales como baja conductividad térmica, su ligereza y su baja densidad permiten que estás aleaciones sean empleadas en la industria aeroespacial, naval, automotriz e incluso la deportiva. Además, estas características hacen que el material resista las altas temperaturas generadas por la fricción a grandes velocidades, así como un ahorro de combustible (Jiménez et al., 2016). Esto sin mencionar sus propiedades biocompatibles empleadas en elementos protésicos, así como en la medicina dental. La existencia de dos diferentes tipos de estructuras cristalinas (hcp para la fase alfa y bcc para la fase beta) y sus correspondientes temperaturas de transformación alotrópica, son de central importancia, ya que son la base de la gran variedad de las propiedades logradas en las aleaciones de Titanio (Leyens y Peters 2003). Dichas propiedades pueden potenciarse o mejorarse. El presente trabajo pretende dar seguimiento a las propiedades mecánicas de una de las aleaciones de Titanio más utilizada que es la aleación de Titanio con Aluminio (TiAl) así como su optimización mediante tratamiento térmico y enfriamiento en un baño metálico.

Dado que esta aleación está en una fase de solubilidad parcial, desde su producción presenta características bien definidas que la llevan a ser empleada en distintas aplicaciones, es por ello que se buscarán las propiedades mecánicas óptimas en esta aleación llevándola como primer paso a una fase de solubilidad total (ASM, 1972b). El comportamiento alotrópico de este material permite diversos cambios en la microestructura por variaciones en el procesamiento termomecánico, (Vázquez et al, 2000) lo que ofrece una amplia gama de propiedades mecánicas y de ellas pueden derivarse aplicaciones que pueden ser benéficas para la calidad de vida humana (Pinke et al., 2004).

Al solubilizar este material y aplicar un enfriamiento severo, se interrumpe la transformación de una fase a otra, el porcentaje transformado influirá en las propiedades mecánicas de la aleación en cuestión y al relacionar este porcentaje transformado con alguna característica física o mecánica del material como lo son la dureza y la resistencia a la compresión, (Kalpakjian y Schmid 2002) se estaría manifestando la cinética propiciada por el tiempo de enfriamiento antes mencionado. El cambio en la morfología de la microestructura de la aleación será entonces modificado. La medición, observación y evaluación de resultados se realizarán mediante ensayos estandarizados (ASTM E9, 2009) y análisis metalográfico, para evaluar las condiciones óptimas en las cuales este material tenga su máximo aprovechamiento en contraste con las propiedades mecánicas conocidas del mismo metal en su producción más utilizada.

El aluminio es uno de los elementos de aleación más importante del Titanio y también amplía el campo de la fase alfa a alta temperatura como lo es la temperatura de solubilización. Además de extender el campo de la fase α a altas temperaturas, los estabilizadores de esta fase desarrollan un campo bifásico α + β siendo este grupo de aleaciones el más utilizado.

Uno de los tratamientos térmicos más utilizados para las aleaciones de Titanio es el solubilizado, con el cual se obtiene una alta resistencia con una adecuada ductilidad, es necesario solubilizar a temperatura adecuada, es decir en los intervalos de temperatura de alfa–beta, la cual, para estas aleaciones, es aproximadamente de 760°C a 1010°C (ASM, 1972b). Al modificar esta temperatura, se altera la cantidad de la fase beta y como consecuencia se cambia la respuesta del envejecido. La selección de la temperatura de este tratamiento generalmente está basada en consideraciones prácticas, tal como es requerido en la temperatura de envejecido y la cantidad de ductilidad obtenida después de este tratamiento (ASM, 1972a).

De este modo, el medio de enfriamiento es definitivo para la optimización de las propiedades mecánicas de la aleación, ya que no solo la morfología de la microestructura determina dichas cantidades mecánicas, sino que también la cantidad de las fases alfa y beta son decisivas.

Metodología

El tratamiento térmico se realizó sobre 3 probetas cilíndricas de la aleación TiAl, además de una probeta testigo. Estas probetas cilindricas tienen una relación 1.5 veces su altura respecto a su diámetro, por lo que las dimensiones finales de cada cilindro después de un maquinado superficial fueron de 12.7 mm de diámetro y de 19.05 mm de altura considerando lo establecido en la norma (ASTM E9, 2009).

Solubilizado y medio de enfriamiento

Las probetas se solubilizaron por separado a una temperatura de 1100°C por un tiempo de una hora en un horno tipo mufla CARBOLITE FURNACES CSF 1200 ®. El material permaneció dentro del horno en todo momento hasta término del tratamiento.

Para el enfriamiento de esta aleación, se utilizó un baño metálico cuya composición fue de Sn-21Bi. Para comparar los efectos del medio de enfriamiento se consideraron tres temperaturas: 400, 500 y 600°C.

El crisol con la aleación fundida de Sn-21Bi se mantuvo dentro de un horno vertical LINDBERG ® durante todos los tratamientos para garantizar que la pérdida de energía del baño sea la mínima. Para la probeta enfriada a 400°C, se utilizó una de estas probetas cilíndricas de TiAl. Para la solubilización se colocó la probeta en la mufla a temperatura ambiente y después de cerrarla, esta fue programada para que alcanzara la temperatura necesaria. Al llegar a los 1100 °C la probeta fue retirada después de una hora, siendo este el tiempo de duración del tratamiento.

Cuando el tiempo del tratamiento térmico terminó, se retiró la probeta del horno y se introdujo al baño metálico líquido este procedimiento debe realizarse procurando que la pérdida de energía de la probeta y dentro de la mufla que contiene el baño metálico, al momento de abrirse, sea la menor posible por lo que este paso debe realizarse con rapidez y precaución para evitar accidentes.

Al abrir el horno vertical al momento de sumergir la probeta solubilizada, hay perdida de energía en el baño metálico, por lo que los 400°C marcados por el propio horno, no es la temperatura real del medio de enfriamiento. Esto significa que el Titanio se enfría a una temperatura ligeramente menor. Esta pérdida de energía es recuperada hasta el momento de la estabilización que se considera el momento en el cual el baño recupera su temperatura.

Una vez que la probeta solubilizada es sumergida en el baño metálico, esta gana energía, por lo que la temperatura del medio de enfriamiento sube, el tiempo de estabilización fue registrado en la tabla 1, desde la temperatura máxima alcanzada por la ganancia de energía hasta la temperatura en que el baño llega a la temperatura preestablecida de 400°C utilizando un termopar para corroborar la temperatura que se indica en el display del horno.

Este procedimiento se repitió en las probetas restantes; así como en las temperaturas de enfriamiento siguientes de 500 y 600°C.

Tabla 1. Temperaturas y tiempos de estabilización registrados durante el enfriamiento de las probetas de TiAl.

T_{Enf}[1] (°C)	Horno (°C)	Termopar (°C)	Incremento[2] (°C)	Estabilización[3] (min)
400	360	380	412	3.26
500	480	417	507	3.20
600	558	539	605	2.56

[1]Temperatura de enfriamiento (T_{Enf}) de las probetas de TiAl en el baño metálico
[2] Temperatura que alcanza el baño metálico
[3] Tiempo de estabilización de la temperatura del baño metálico

A la probeta testigo y a las probetas solubilizadas se les hizo un análisis metalográfico ver figura 1mediante Microscopía Óptica (MO), el microscpio utilizado fue un Olympus® PMG3. Es posible observar la modificación microestructural a partir de la probeta 1A que es la testigo mostrando la fase alfa (clara) y beta (obscura). La probeta 1B, enfriada a 400°C, es 100% laminar, la probeta 1C, enfriada a 500°C es 75% fase alfa y 25% fase laminar y por último la probeta 1D, enfriada a 600°C, muestra una proporción 50-50% entre las dos fases.

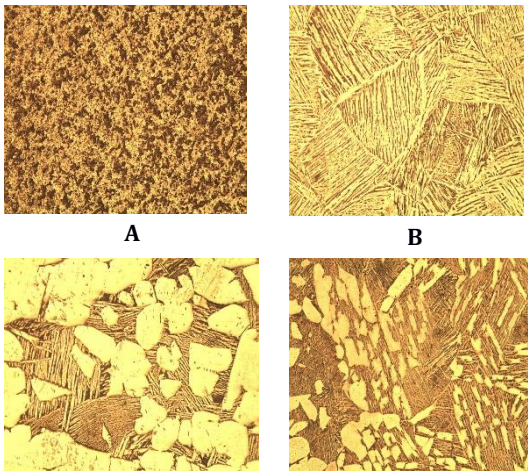


Figura 1.A) Micrografía de la probeta testigo a 100x, B) Microestructura de la probeta enfriada a 400°C tomada a 100x, C) Micrografía de la probeta enfriada a 500°C tomada a 100x, D) Microestructura obtenida después de ser enfriada a 600°C tomada a 100x.

El estudio por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), se realizó mediante un equipo marca Carl Zeizz modelo Gemini Supra 55VP, véase la figura 2.

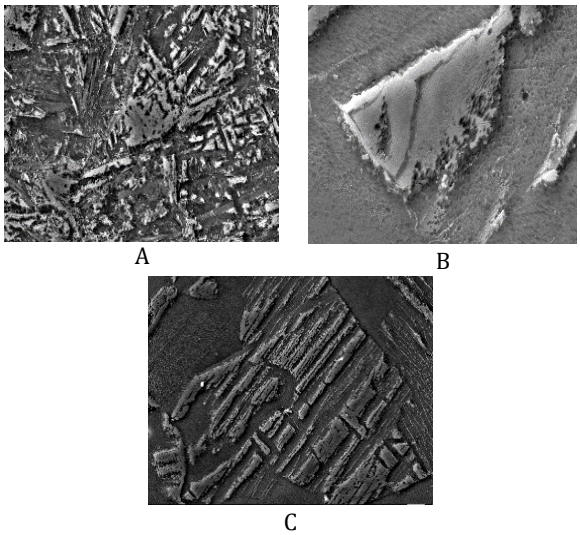


Figura 2.A) Micrografía de la probeta testigo a 2500x, B) Microestructura de la probeta enfriada a 400°C tomada a 5000x, C) Micrografía de la probeta enfriada a 600°C tomada a 1500x. Se muestra claramente la fase laminar a varios aumentos.

En donde la probeta 2A muestra la fase alfa beta sin tratamiento; la probeta 2B muestra el detalle de una de las laminillas de la microestructura 100% laminar de la probeta enfriada a 400°C, y la probeta 2C muestra la micrografía de la probeta enfriada a 600°C que corresponde a una proporcion 50-50% entra las fases alfa y laminar, esta micrografia que muestra el detalle de las laminillas a 1500X. En el estudio por MEB se realizó un análisis químico elemental cuantitativo de la aleación TiAl por espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés), con un equipo marco Oxford modelo X-Max.

Resultados y discusión

Las 3 probetas enfriadas, así como la probeta testigo, fueron sometidas a compresión y al igual que con las pruebas de dureza, los resultados fueron contrastantes. Aquellas que fueron enfriadas a 400 y 500°C cuyas curvas Esfuerzo-Deformación se muestran en la figura 3, llegaron al esfuerzo de fractura, bajo las condiciones del ensayo. Del mismo modo, estas probetas, al presentar las durezas más elevadas, presentan los esfuerzos más bajos lo cual se traduce en un aumento de la fragilidad y una baja tenacidad. Esto indica que una microestructura de laminillas al 100% obtenida a un enfriamiento de 400°C infiere una fragilidad al material y esta fragilidad aumenta con la presencia de la fase alfa que presenta la mayor proporción en el enfriamiento en el baño de 500°C pues la dureza es cuatro veces mayor que la testigo (tabla 2). La microdureza Vickers (HV) fue tomada en el microdurómetro Tukon TM 1102 marca Wilson con un tiempo de 15s y una carga de 500 gr_f.

Tabla 2. Resultados de las pruebas de dureza realizadas en las probetas de Ti con tres indentaciones por probeta.

Temperatura de enfriamiento de las probetas de TiAl en el baño metálico Sn-21Bi / °C	HV (500 g_f)	HRC
Testigo	288.87	28.37
400	556.70	51.30
500	862.30	65.90
600	564.40	53.17

Por otra parte, se tienen las curvas esfuerzo-deformación llevadas a cabo en la Máquina universal para ensayo mecánicos de SATEC Sistem Inc. Con una deformación máxima prevista del 25% debido a que es un ensayo de compresión. La figura 3 correspondientes a la probeta testigo y a la probeta enfriada a 600°C respectivamente. Estas probetas poseen resultados similares, alta deformación, resiliencia y tenacidad, observando que estas probetas no llegaron a la fractura, debido a su aumentada resistencia. La tabla 3 recopila las propiedades mecánicas de las probetas ensayadas y es posible ver que la probeta enfriada a 600°C obtiene las óptimas propiedades mecánicas.

Tabla 3. Propiedades mecánicas extraídas de las curvas σ-ε, donde la deformación fue calculada de manera matemática según las dimensiones finales e iníciales de las probetas después de la compresión.

Probeta de TiAl	e %	E MPa	Resiliencia J/mm³	Tenacidad MPa
Testigo	21.73	20.37	5.33	215.76
Enfriada a 400°C	16.76	19.74	9.92	130.70
Enfriada a 500°C	20.29	21.21	10.54	162.89
Enfriada a 600°C	27.32	19.21	5.72	269.56

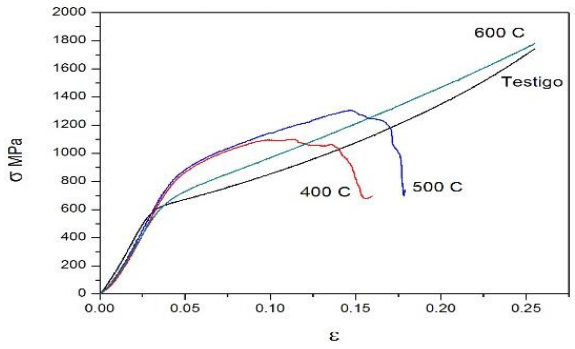


Figura 3. Muestra las curvas generadas de las probetas ensayadas en compresión.

Es posible observar que tanto la probeta testigo como la probeta enfriada a 600°C presentan la misma proporcionalidad de fases, es decir aproximadamente 50% de cada una. La tenacidad tiene un valor muy parecido, sin embargo, la dureza se incrementa al doble en la probeta tratada térmicamente debido a la presencia proporcional de las fases.

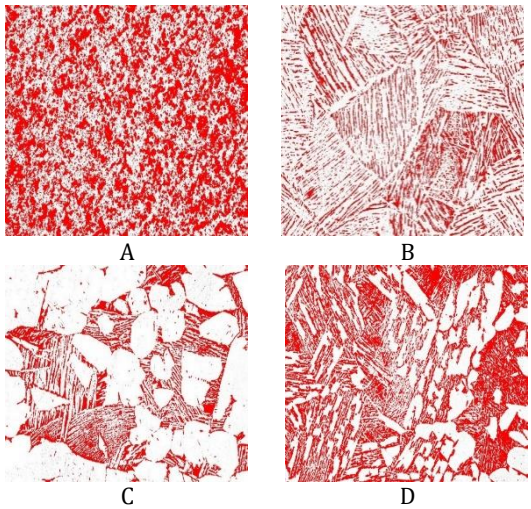


Figura 4. Cálculo de porcentaje de fase beta y alfa. A) Probeta testigo con un 44.42% de fase β y 55.58 de fase α. B) Probeta enfriada a 400°C con 100% de fase laminar. C) Probeta enfriada a 500°C con 25% de fase laminar y 75% de fase α. D) Probeta enfriada a 600°C con 49% de fase laminar y 51% de fase α.

Este porcentaje de fases fue calculado automáticamente mediante el uso del software de uso libre *Image J* (Raskand, 2016) cuyas imágenes se muestran en la figura 4, este software calcula el porcentaje de la fase β (fase oscura), usando las micrografías de la figura 1, por lo que el porcentaje restante será la fase α (fase clara).

El análisis por EDS sobre las zonas de la fase alfa en las probetas, muestra una composición de 99.584 de Titanio y un 0.193 de Aluminio. La figura 5 muestra un espectro caracterísitico de dicha aleación.

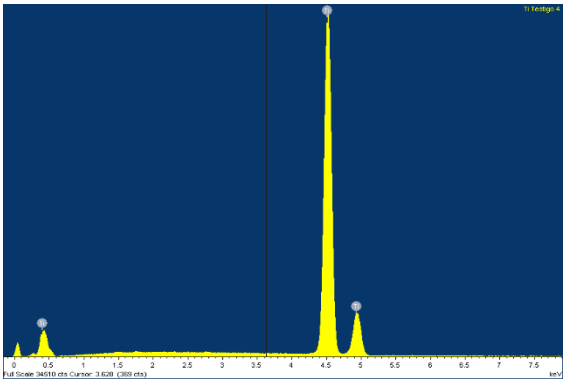


Figura 5. Espectro obtenido por EDS de la probeta testigo mostrando Titanio y Aluminio como elementos aleantes.

Conclusiones

Un tratamiento típico de temple seguido de la solubilización por arriba de 1000°C da como resultado la estructura alfa prima (martensita). En este trabajo se enfrió en un baño de metal fundido (Sn-21Bi) a 3 diferentes temperaturas, probetas de aleacion TiAl. Cuando el baño se encuentra a 400°C, este enfriamiento en particular da lugar a una estructura típica laminar de alfa y beta, con fase alfa delineando los granos laminares, la cual duplica su dureza respecto de la típica Widmänstatten obtenida en un enfriamiento convencional al aire después del solubilizado.

Los enfriamientos planteados a partir de la temperatura de solubilización de la aleación de TiAl lograron elevar ciertas propiedades mecánicas al generar una microestructura característica, es decir, un enfriamiento interrumpido en la temperatura de estabilización del metal fundido que influye en la cantidad de la fase alfa transformada y cambia significativamente sus propiedades mecánicas.

Al solubilizar por completo la fase beta y al templar en el baño liquido metálico a 500°C, se interrumpe la transformación de beta a alfa, obteniendo una estructura conocida como dúplex (Morita et al., 2005) que es 75% fase alfa y 25% fase laminar de placas mezcladas de la fase alfa y beta de estructura similar a la Widmänstatten.

La mejor respuesta es una combinación de propiedades que se obtiene en la probeta del baño cuya temperatura se mantiene 600°C calculando aproximadamente 50% de fase laminar y 50% de fase alfa dando una dureza de solo el doble de la testigo, con lo que no se incrementa demasiado la fragilidad y por tanto conserva la tenacidad sin llegar a la fractura en el ensayo de compresión, atribuyendo esta mejora en propiedades a la mezcla equitativa de fases.

Agradecimientos

Agradezco la invaluable colaboración de los compañeros Antonio López y de la gran ayuda del ingeniero Antonio Vega y al Técnico de la Planta de Procesos Metalúrgicos y Materiales (PPMM) Ing Edgar Luna Urbina por el apoyo en la realización de los Tratamientos Térmicos.

Referencias

American Society for Metals ASM (1972a). Vol 7: Metals Handbook, Atlas of Microstructures of industrial alloys 8th Edition, 323-334.

American Society for Metals ASM (1972b). Vol 2: Metals Handbook, Heat Treatments 8th Edition, 301–303.

American Society for Testing and Materials ASTM E9-09 (2009). Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature.

Kalpakjian S., Schmid S. R. (2002). Manufactura Ingeniería y Tecnología, 4ta Ed. Prentice Hall, 69-72.

Leyens C., Peters M. (2003). Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications. Ed Wiley, 1-2

Morita T., Hatsuoka K., Iizuka T., Kawasaki K. (2005). Strengthening of Ti–6Al–4V Alloy by Short-Time Duplex Heat Treatment, *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals*, 46 (7), 1681–1686.

Pinke P., et al. (2004). The influence of heat treatment parameters on the microstructure of the Ti6Al4V titanium alloy. *Proceedings of 12th International Scientific Conference CO-MAT-TECH* Bratislava, 104-108.

Rasband W. S. (1997-2016). *Image J*, U. S. National, Institutes of healt Bethesda Maryland, U.S.A. Recuperado el 26 de abril de 2016, de http//imagej.nih.gov/ij/

Sandoval J. A., Negrete S. J., Torres-Villaseñor G. (2006). Cinética de la transformación de fase α+η→β, por microscopía electrónica de transmisión, de una aleación eutectoide Zn-Al solidificada rápidamente. *Revista Mexicana de Física,* 52 433-434.

Vázquez V.A., De Damborenea J., González J.J. (2000). Ciencia e Ingeniería de la, Superficie de los Materiales Metálicos, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, p. 492–493.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Evaluación de daños de un acero A572 grado 60 en condiciones de siniestro

López González José Antonio[1], Aguilar Sánchez Miriam[2], Garfias García Elizabeth[2], Rangel Torres Gilberto[2], Vargas Arista Benjamín[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Estudiante de Licenciatura en Ingeniería metalúrgica, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]Instituto Tecnológico de Tlalnepantla (ITTLA) Tlalnepantla de Baz, Edo. México C. P. 54070

*Autor para correspondencia: mas@azc.uam.mx

Recibido:
26/julio/2019

Aceptado:
13/septiembre/2019

Palabras clave:
Acero A572, microestructura, incendio

Keywords:
Steel A572, microstructure, fire

RESUMEN

La investigación determinó las propiedades mecánicas de un acero A572 grado 60 que fue sometido a un incendio. La muestra obtenida después del siniestro sirvió para tomar las probetas cortadas por la técnica "WaterJet". Se llevaron a cabo ensayos mecánicos de tensión y dureza rockwell, arrojando resultados semejantes a los típicos observados en este material. Se realizó un análisis metalográfico obteniendo imágenes por medio de microscopia óptica, a estas imágenes se les determinó un cálculo de porcentaje de fases por medio del software Image J. El acero fue analizado también por Microscopia electrónica de barrido para observar la microestructura después del incendio.

ABSTRACT

This research determined the mechanical properties of steel A572 grade 60 that was subjected to a sinister fire. Mechanical stress tests and Rockwell hardness were carried out, giving similar results than the typical ones observed in this material. A metallographic analysis was carried out obtaining images using optical microscopy; these images were used to determine a percentage of phases employing the Image J software. The steel was also analyzed by Scanning Electron Microscopy to see microstructure after the fire.

Introducción

El acero es el metal más importante utilizado para fines estructurales porque combina una alta resistencia, tanto en tensión como en comprensión, con gran rigidez y facilidad de fabricación y con un precio relativamente bajo (Esam et al., 2014). El acero es un material dúctil por naturaleza, que tiene además un comportamiento mecánico estable. Las propiedades mecánicas del acero están directamente influenciadas por sus procesos como las velocidades de enfriamiento, tratamientos térmicos o algún tipo de deformación, es importante saber esto para hacer una correcta selección del acero que se utilizara según sea el caso. Estas propiedades son las más importantes en la aplicación de estructuras debido a que su conocimiento asegura la mejor selección y las mejores condiciones de uso.

En el caso del acero A572 se encuentra una disponiblilidad en varios grados. Este acero estructural es el más utilizado actualmente en el mercado estadounidense, aunque está siendo rápidamente sustituido por otros comerciales como el A992. En años recientes han ocurrido numerosos incendios en puentes que en algunas ocasiones resultan en el colapso de las vigas de acero. Así las partes estructurales en la mayoría de los casos, retienen la mayor parte de su capacidad después de ser expuestas al fuego, pero la recuperación de la resistencia depende de la severidad y duración del fuego (Esam y Venkatesh, 2013). Existen diferentes enfoques que plantean que el daño estructural para el puente impacta de diferentes formas, incluyendo si el incendio se produce sobre el puente o debajo del mismo (Esam, 2015). En enero del 2018 una pipa volcó y exploto sobre el puente Calapa cerca de Tehuacán, Puebla, esto provocó un incendio que fue controlado, pero se inició la interrogante sobre un posible daño estructural en el acero del puente debilitando posiblemente con ello su resistencia. Se obtuvo una muestra de este puente para observar la forma en que el pudo haber afectado las propiedades mecánicas y microestructurales del material.

Metodología

Obtención de piezas

Las piezas del acero A572 se obtuvieron de una placa proporcionada por la empresa. Esta placa fue cortada por alta temperatura por medio de la técnica "Oxicorte". A partir de la placa resultante, se maquinaron probetas para ensayo de tensión por medio de la técnica Water jet para obtener un corte limpio y sin llegar a una temperatura que pudiera afectar la microestructura, obteniendo probetas de tensión con especificaciones de tamaño estandarizado (ASTM E8M, 2013). Al recuperar el material de la placa después del maquinado de las piezas, se buscó una zona que no haya sido afectada por el calor evitando con esta finalidad, las zonas en la periferia de la placa buscando obtener 2 probetas cúbicas para dureza y microestructura, ya que teniendo el material separado de la placa, se llevaron a cabo dos cortes más, de los cuales se obtuvieron muestras en forma cúbica mediante una cortadora de disco, teniendo un avance muy lento y con lubricación constante para mantener el material a temperatura baja.

Metalografía

A partir de las probetas cubicas se comenzó el proceso metalográfico. Sobre una desbastadora, se trabajó con papeles abrasivos de números 80, 180, 220, 320, 400, 600, 1000, 1500, cambiando el sentido de la probeta 90° en cada cambio de papel abrasivo. Esto se llevó a cabo hasta obtener el menor número de líneas (rayaduras en la superficie).

Como siguiente paso y con ayuda de una pulidora con disco giratorio, se trabajó con paño de microfibra montado en el disco, además de usar alúmina como agente abrasivo. El proceso se realizó bajo las siguientes condiciones: 350 rpm con alúmina gruesa (1.0 μm), 300 rpm con alúmina media (0.3 μm) y 250 rpm con alúmina fina (0.05 μm).

Esta metodología se utilizó hasta obtener un acabado de superficie especular, donde las líneas de desbaste ya no fueran visibles a simple vista. Al terminar el proceso de pulido, se limpió cada probeta con alcohol para evitar que se observaran manchas superficiales.

Posteriormente se llevó a cabo un ataque químico para revelar la microestructura del acero en estudio. Para esto el material fue sumergido durante 10 s en Nital al 2% de concentración, para sobreatacar la superficie, esto con el fin de un mejor revelado, ya que un segundo pulido fue necesario.

Así entonces, el material fue pulido por segunda ocasión con alúmina media y fina a 250 rpm. Se atacó nuevamente con el mismo reactivo durante 3 s, posteriormente se sumergió en alcohol para detener la reacción y de esta manera el material se secó para que la microestructura pueda observarse mediante microscopia electrónica.

Ensayos mecánicos

Los ensayos mecánicos realizados fueron dureza y tensión para conocer las propiedades mecánicas de nuestro material.

Ensayo de tensión

El ensayo de tensión se lleva a cabo con el fin de conocer la tenacidad, esfuerzo máximo, módulo de elasticidad y otros parámetros. Este ensayo fue desarrollado en una maquina universal para pruebas mecánicas marca SATEC Sistem Inc. Las probetas para el desarrollo de este ensayo

fueron maquinadas con la técnica "waterjet" usando como material la placa extraída del puente, tomando las probetas centrales 3,4 y 5 para evitar los efectos del proceso de obtención de la muestra, ver Figura 1.

Ensayo de dureza

El ensayo de dureza se realiza en un material para conocer su resistencia a ser penetrado por un material mas duro. Las pruebas de dureza se realizaron en escala Rockwell B. Para asegurar que la prueba se realizó de manera correcta se tiene que asegurar que la superficie no tenga ninguna clase de borde o deformacion y encontrarse en un plano paralelo a la base.

El ensayo se hizo en un Durómetro marca Mitutoyo con un penetrador esferico de 1/16" utilizando una precarga de 10 kg_f y una carga de 150 kg_f.

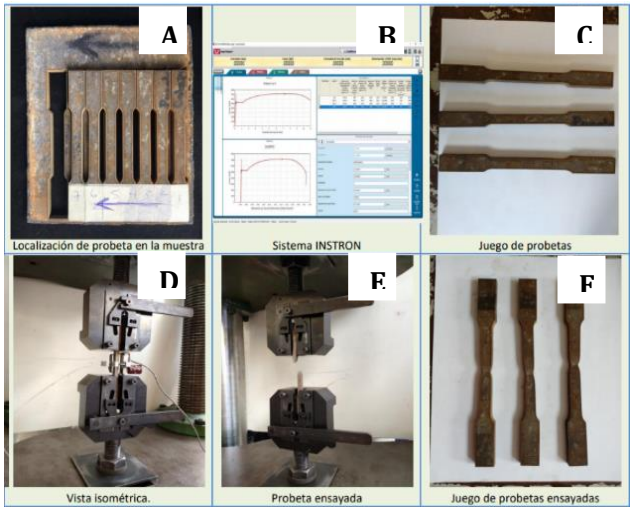


Figura 1. A. Placa obtenida del puente calapa y seccionada en probetas para ensayo de tensión. **B.** Software INSTRON para obtener los resultados de la prueba de tensión. **C.** Probetas seleccionadas para el ensayo. **D.** Montaje de la maquina universal SATEC Sistem Inc. **E**. Fin del ensayo de tensión y fractura de la probeta. **F.** Juego de probetas ensayadas, se observa la fractura en la zona más delgada de la probeta.

Resultados y discusión

Microscopia Óptica

La microestructura se obtiene en un microscopio optico invertido marca Olympus Modelo PMG3. En la figura 2 se exhibe el Acero A572 a 200X. La figura 2A presenta al acero atacado con Nital durante 4 s, se observan los límites de grano de la fase ferrita y perlita en menor cantidad, la figura 2B muestra la microestructura modificada con software libre Image J (Rasband, 2015), el color negro corresponde a la perlita, y color blanco a la fase ferrita, esto permite el analisis cuantitativo con porcentaje de cada fase.

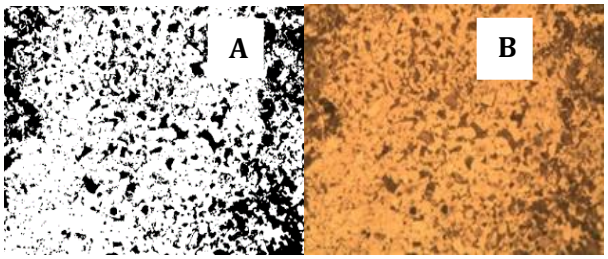


Figura 2. Acero A572 a 200X. **A.** Atacado con Nital durante 4 s, se observa la fase ferrita y perlita en menor cantidad. Se aprecian de manera más visible los límites de grano. **B.** Modificada con software Image J. Se observa en matices negro (fase perlita) y blanco (fase ferrita).

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El equipo utilizado para la obtención de imágenes por MEB fue un microscopio de emisión de campo, marca Carl Zeiss modelo SURPA 55pV.

En la figura 3**A** se observan las fases presentes del acero A572, se pueden apreciar dos fases, ferrita y perlita, la segunda fase en menor proporción. En la figura 3**B** se aprecia una con mejor detalle y a mayor aumento los granos de las fases presentes. Las imágenes 3**C** y 3**D** muestran un acercamiento de las colonias de perlita lo que permite apreciar las laminillas características de la fase perlítica.

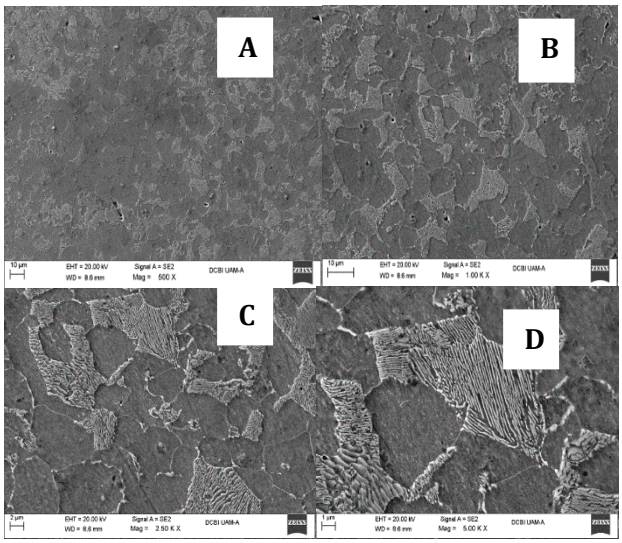


Figura 3. Micrografias obtenidas por MEB del acero A572. Microestructura con dos fases, ferrita que es la fase obscura y laminillas de la fase perlita en color claro. **A.** 500X se observan ambas fases. **B.** 1KX los límites de ambas fases se aprecian de manera detallada. **C.** 2.5KX acercamiento a la fase perlitica. **D.** 5KX se observan las laminillas características de la fase perlita.

El porcentaje de las fases puede observarse y calcularse, tal como ya se mencionó anteriormente con el software Image J, ver figura 4.

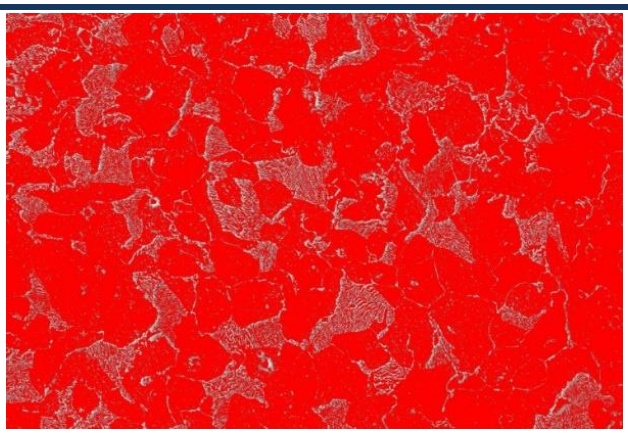


Figura 4. Microestructura que cuantifica el porcentaje de las fases con el software Image J, procesada a partir de la figura 3**B** a 1KX.

En este caso particular, la microestructura tomada de MEB fue a 1KX que muestra la separación de las fases lo que permite la contablización del porcentaje presente de las fases. La tabla 1 señala el porcentaje de fases ferrita (Zona A) y perlita (Zona B).

Tabla 1. Porcentaje de fases de microestructura procesada con software Image J.

Medición	Zona A Ferrita (%)	Zona B Perlita (%)
1	74.3	25.7
2	76.8	23.1
3	76.6	23.3
Promedio	75.9	24.03

Pruebas de dureza

La medición de la dureza en direcciones transversal y longitudinal para las probetas cúbicas de la zona A y D, se presenta en la tabla 2. En donde la zona A indica la parte externa de la placa, cercana al corte con oxiacetileno y la zona D indica la parte interna de la placa. Se observa de las mediciones que a través de las diferentes zonas se obtienen durezas similares por lo que las probetas seleccionadas no estan afectadas por el calor inducido en el corte.

Tabla 2. Mediciones de dureza de las probetas cúbicas de ambas zonas, en dirección longitudinal (L) y transversal (T).

Medición	Zona A-L (HRB)	Zona D-L (HRB)	Zona A-T (HRB)	Zona D-T (HRB)
1	82	81	80	80
2	81	80	79	81
3	81	81	79	79
Promedio	81.33	80.66	79.33	80

Ensayos de Tension

Los resultados del ensayo de tensión fueron graficados en curvas esfuerzo vs deformación de las probetas obtenidas de la placa del siniestro; las cuales son mostradas en la figura 5.

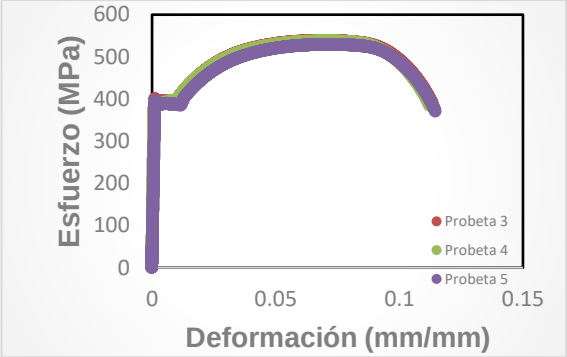


Figura 5. Gráfico esfuerzo vs deformación de las probetas 3, 4 y 5 de la figura 1C, obtenidas de la placa del siniestro.

Conclusiones

Al hacer la comparación de las propiedades mecánicas con las descritas en la norma (ASTM 572/A 572/M, 2004) se observa que las propiedades del esfuerzo de fluencia y del esfuerzo ultimo, además el porcentaje de elongación no se ve disminuido al calculado en la tabla 4 de la norma citada, por que se concluye que la resistencia y la ductilidad no se ven afectadas por el siniestro.

Con la valuación de la dureza que mostró mínima diferencia se garantiza que, el muestreo se hizo de manera correcta al tomar diferentes zonas de la placa. En la microestructura obtenida por MEB se observan las fases de ferrita y perlita (24%) la cual no presentó afectación térmica.

Además, no hay presencia de martensita dura por lo que no hay un daño microestructural por degradación perlitica ni transformación martensítica.

Agradecimientos

Agradezco a la Doctora Miriam Aguilar Sánchez, por su apoyo en el proceso de escrito del texto y la elaboración de los ensayos mecánicos. A la doctora Elizabeth Garfias García, por su apoyo en las imágenes del microscopio electrónico de barrido. A mi compañero de licenciatura Rubén por apoyarme en el proceso metalográfico.

Referencias

AHMSA, Normas y características a las que se sujetan los aceros fabricados por Altos Hornos de México, www.ahmsa.com.

American Society for Testing and Materials ASTM E8M (2013). Standard test methods for tension testing of metallic materials.

American Society for Testing and Materials ASTM 572/A 572/M-18 (2018). Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Columbium-Vanadium Structural Steel

American Society for Testing and Materials ASTM A992/A992M–11 (2015) Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Columbium-Vanadium Structural Steel

De máquinas y herramientas. (2013). Introducción a las máquinas de corte con agua. Recup. sep 04 de 2019 https://www.demaquinasyherramientas.com/herramientas-de-corte/corte-con-agua .

Esam A., Venkatesh K., (2013). An approach for evaluating the residual strength of fire exposed bridge girders. *J. of Constructional Steel Research,* 88, 34-42

Esam A., Venkatesh K., Glassman J.D. (2014). Behavior of steel bridge girders under fire conditions. *Journal of Constructional Steel Research, 106, 11-22*

Esam M. A. (2015). Response of fire exposed steel bridge girders. Doctoral thesis, Michigan State University, USA.

Hizb U., Ravi K., (2018). Influence of high stress triaxiality on mechanical strength of ASTM A36, ASTM A572 y ASTM A992 steels. *Construction and Building Materials, 176, 129-13*

Kodur K., Naser M., (2019). Designing steel bridges for fire safety. *J., of Constructional Steel Research. 156, 46-53.*

Rasband W.S., Image J.U.S. National *Institutes of healt Bethesda* Maryland, U.S.A. htt//imagej.nih.gov/ij/, 1997-2016

Venkatesh K., Esam A., (2015). Effect of temperature on creep in ASTM A572 high-strength low-alloy steels. *Materials and Structures, 48, 1669-1680*

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Extracción de cobre a partir de basura electrónica utilizando los ligantes CO_3^{2-} y PO_4^{3-} en el proceso de lixiviación

Segura Bailón Brenda Anahí*, Marin López Abigail, Lapidus Lavine Gretchen Terri

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 para correspondencia: segurabailon@gmail.com

Recibido:
28/julio/2019

Aceptado:
27/agosto/2019

Palabras clave:
Lixiviación selectiva, Cobre, citrato-fosfato

Keywords:
Selective leaching, Copper, citrate-phosphate

RESUMEN

Actualmente los residuos electrónicos son una alternativa para recuperar metales base y preciosos. En este trabajo, se planteó una metodología para extraer selectivamente cobre con soluciones de citrato de sodio-peróxido de hidrógeno. Se utilizó un lote de tarjetas de teléfonos celulares (EWPCB, por sus siglas en inglés) con un contenido metálico > 90%. Se implementó el uso de los ligantes CO_3^{2-} y PO_4^{3-} para inhibir hierro y plomo, éstos se acumulan en la solución y contaminan el producto final. A través de un análisis termodinámico (sistemas Cit-CO_3^{2-} y Cit-PO_4^{3-}), un estudio colorimétrico y pruebas experimentales de lixiviación donde se evaluó el efecto del pH y la concentración del ligante (sistema Cit-PO_4^{3-}); se determinó que con 0.5 M Cit, 0.1 M H_2O_2, 0.2 M $(NH_4)_3PO_4$, 20 g sólido/L, pH=4.0 y temperatura ambiente el PO_4^{3-} impidió la presencia de Fe y principalmente Pb logrando obtener 60% Cu, 41% Fe y 4% Pb.

ABSTRACT

In recent years the e-Waste has become an alternative for the recovery of base and precious metals. In this work, a methodology to selectively recover Cu with sodium citrate solutions and hydrogen peroxide was studied. The material used for testing was EWPCB from cellphones with a high metallic content (> 90%). Carbonate and phosphate ions (CO_3^{2-} and PO_4^{3-} respectively) were used to inhibit Fe and Pb dissolution, which accumulate in the leaching solutions and contaminate the final product. Through thermodynamics analysis (Cit-CO_3^{2-} and Cit-PO_4^{3-} systems), colorimetric study and experimental leaching tests where the effect of pH and PO_4^{3-} concentration were evaluated, it was demonstrated that PO_4^{3-} suppressed Fe and Pb dissolution. The most selective conditions were: 0.5 M Cit, 0.1 M H_2O_2, 0.2 M $(NH_4)_3PO_4$, 20 g EWPCB/L, pH=4.0 at room temperature, achieving a recovery of 60% Cu with 41% Fe and 4% Pb.

Introducción

En las últimas décadas la obsolescencia programada ha provocado el aumento masivo de basura electrónica y el no tratar adecuadamente estos desechos implica un grave problema de salud y ambiental (OCDE, 2010). De acuerdo con el Análisis Estadístico y Recomendaciones de Política Pública eWaste en América Latina (Magalini et al., 2015) en el año 2015 México se posicionó como el segundo generador de residuos electrónicos, produciendo 958 mil toneladas. Desafortunadamente, en nuestro país no se da un manejo adecuado a este tipo de basura, y los métodos existentes se basan en la incineración completa del desecho, lo que causa la emisión de SO_2 y dioxano (Long Le et al., 2011).

Por otro lado, la basura electrónica se ha convertido en una alternativa para la obtención de metales, ya que contiene materiales con alto valor agregado, como Au, Ag, Cu, Fe y Zn (Akcil et al., 2015). Por esta razón, la metalurgia extractiva se ha centrado en proponer nuevos procedimientos con el objetivo de recuperar estos metales. Es así como la hidrometalurgia se ha preocupado por implementar técnicas que conlleven a minimizar los desechos contaminantes, evitar el uso de combustibles y por supuesto, crear procesos con bajos costos de operación e inversión (Herrera y Millones, 2012). Sin embargo, la ruta hidrometalúrgica requiere de tiempos de operación prolongados (días) y varias etapas en el proceso que incluye la lixiviación del material, posteriormente, métodos de separación y purificación. Sin embargo, esto da pauta a que se obtengan metales preciosos, base y pesados a lo largo del proceso (Cui et al., 2008).

Diversas investigaciones (ver tabla 1) apuntan que es posible recuperar metales base, específicamente Cu a partir de este tipo de basura. Sin embargo, el uso de ácidos inorgánicos como agentes lixiviantes generan la disolución de otros metales que pueden contaminar el producto final, son altamente corrosivos y principales contaminantes de efluentes.

Tabla 1. Metodologías propuestas para la recuperación de metales base.

Autores	Metales recuperados	Condiciones experimentales	% Recuperación
Oh et al., (2003)	Cu, Fe, Zn, Ni, Al	H_2SO_4 (2.0 M), H_2O_2 (0.2 M) T=85 °C, t=12 h	>95%
Kumar et al., (2014)	Cu	HNO_3 (3.0 M) y H_2O_2 (10% v) T=90 °C, t=5 h	96%
Calgaro et al., (2015)	Cu, Zn, Al	H_2SO_4 (2.5 M) y H_2O_2 (20% v) T=75 °C, t=4 h	100% Cu 60% Zn 10% Al

Motivo por el cual, Torres y Lapidus (2017) propusieron un proceso que permitió llevar a cabo la obtención de cobre a partir de soluciones a base de citrato de sodio (Cit, $Na_3C_6H_5O_7$) como agente lixiviante y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante:

$$2Cu^0_{(s)} + 2H_2O_{2\,(ac)} + 2HCit^{2-}_{(ac)} + H^+ \rightarrow Cu_2(Cit)_2OH^{3-}_{(ac)} + 3H_2O_{(ac)}$$

Ec. (1)

$$Fe^0_{(s)} + H_2O_{2(ac)} + HCit^{2-}{}_{(ac)} + 2H^+ \rightarrow FeHCit_{(ac)} + 2H_2O_{(ac)}$$

Ec. (2)

$$Pb^0_{(s)} + H_2O_{2(ac)} + HCit^{2-}{}_{(ac)} + 2H^+ \rightarrow PbHCit_{(ac)} + 2H_2O_{(ac)}$$

Ec. (3)

Además, el citrato de sodio resulta atractivo porque es un agente menos tóxico y contaminante en comparación con los ácidos inorgánicos. Torres y Lapidus (2017) reportaron que es posible recuperar 71% Cu, 83% Fe y 94% Pb, donde la recuperación fue similar en casos donde se utiliza H_2SO_4, que es el agente lixiviante por excelencia para el cobre; no obstante, la buena recuperación, la presencia de Fe y Pb ocasionaba un consumo excesivo del peróxido de hidrógeno y se acumulaba en la solución lixiviante, contaminando el producto final (cobre metálico).

Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivo plantear una metodología que permita recuperar selectivamente cobre contenido en las tarjetas de circuito impreso de teléfonos celulares (EWPCB, por sus siglas en inglés). Para lograrlo se propone el uso de soluciones a base de citrato de sodio (Torres y Lapidus, 2017) y la adición de dos ligantes CO_3^{2-} y PO_4^{3-}, cuya función es suprimir la disolución de Fe y Pb.

La investigación comenzó con el análisis termodinámico de los sistemas Cit-ligante (Cit- CO_3^{2-} y Cit- PO_4^{3-}). Posteriormente, se llevaron a cabo las pruebas experimentales de lixiviación, donde se estudió el efecto del pH, y el efecto en la variación de la concentración del ligante con el propósito de establecer las mejores condiciones en la primera etapa del proceso: lixiviación.

Metodología

Análisis químico de la muestra de residuos electrónicos

El material empleado consistió en un lote de residuos electrónicos provenientes de tarjetas de teléfonos celulares (EWPCB) al cual se removieron las partes plásticas, y después se sometió a una clasificación granulométrica (Figura 1).

Figura 1. Lote de residuos electrónicos una vez realizada la separación plástica.

Posteriormente, se determinó el contenido metálico realizando digestiones por triplicado con agua regia (HCl: HNO_3, 3:1 v/v, 0.1 g muestra en un volumen de 100 mL); se agitó la solución a 200 rpm y se calentó hasta la temperatura de ebullición. Una vez que el volumen se redujo a la mitad, se dejó enfriar manteniendo agitación constante y finalmente, se aforó con agua desionizada (Milipore Mili-Q) hasta un volumen de 100 mL. Se analizaron las muestras mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA, Varian SpectrAA 220 FS).

Análisis termodinámico de los sistemas: Cit-CO_3^{2-} y Cit-PO_4^{3-}

Una vez caracterizado el lote de residuos se determinó utilizar un tamaño de partícula de +3.36 mm, ya que, con base en el análisis químico, esta fracción contenía un alto porcentaje del metal de interés (≈ 90% Cu), como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Contenido metálico presente en la fracción de residuos electrónicos (EWPCB) utilizada en este estudio (+3.36 mm).

Elemento	(kg/ton)
Cu	902.08 ± 12.07
Fe	5.53 ± 0.77
Pb	1.47 ± 0.39
Zn	3.90 ± 0.75
Sn	4.13 ± 0.42
Ag	1.07 ± 0.92
Al	2.73 ± 2.57
	(g/ton)
Ni	278.33 ± 0.05
Au	25.91 ± 0.002

El análisis termodinámico se realizó a través del software MEDUSA(R) (Making Equilibrium Diagrams Using Simple Algorithms) (Puigdomenech, 2004), con el cual se elaboraron los diagramas de zonas de predominio tipo Pourbaix, que se presentan en la siguiente sección (Figura 3 y 4).

Pruebas de lixiviación

Se prepararon soluciones de citrato de sodio (Cit, $Na_3C_6H_5O_7$, grado analítico) con una concentración 0.5 M, utilizando agua desionizada (Millipore Milli-Q); se agregó fosfato de amonio ($(NH_4)_3PO_4$) ó carbonato de sodio (Na_2CO_3), variando la concentración en los distintos ensayos experimentales. Como agente oxidante se utilizó peróxido de hidrógeno (30% w/v H_2O_2) a una concentración de 0.1 M y se utilizó una proporción de 20 g/L de los residuos electrónicos. El tiempo de lixiviación fue de 4 h y 6 h, a temperatura ambiente y se mantuvo una agitación magnética constante (700 rpm, CORNING PC-420D). El sistema utilizado se observa en la figura 2.

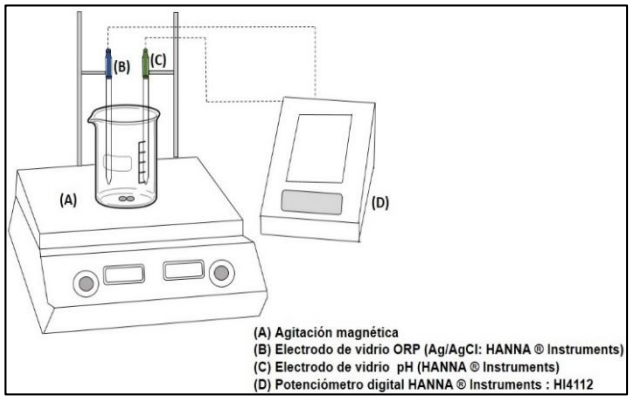


Figura 2. Esquema del sistema utilizado en la etapa de lixiviación.

El pH y el Potencial de Óxido Reducción (ORP por sus siglas en inglés) se monitorearon cada hora a lo largo del experimento. Para el ORP se utilizó un electrodo de Ag/AgCl saturado (HANNA Instruments: HI 4112) (en este trabajo los valores son reportados con referencia al electrodo de hidrógeno (SHE), se realizó la corrección correspondiente). En el mismo intervalo de tiempo, se adicionó 0.1 M H_2O_2 cada hora para mantener constante la concentración del oxidante. Una vez finalizada la lixiviación, se separó el licor del material sólido mediante filtración al vacío y se realizó digestión de los sólidos filtrados (HCl:HNO_3 3:1 v/v); las muestras fueron analizadas a través de EAA para realizar los balances metalúrgicos.

Resultados y discusión

Consideraciones termodinámicas

A continuación, se muestran los diagramas de zonas de predominio para los sistemas propuestos (Cit-CO_3^{2-} y Cit-PO_4^{3-}) (Figura 3) correspondientes a Fe y Pb. Para el primer sistema (Cit-CO_3^{2-}), en la Figura 3A se observa que la formación de especies sólidas (óxidos de hierro) predominan a partir de pH=6.5 y en todo el intervalo de potencial (-1.0 a 1.0 V), exceptuando una zona ubicada

entre valores de pH 12 a 14 y potencial mayor a 0.8 V. Lo mismo ocurre en el segundo sistema (Cit-PO_4^{3-}) (Figura 3C), sin embargo, existe la formación de una especie sólida ($FePO_4{:}\,2H_2O$) en el intervalo de pH 2 a 4.5 y potenciales mayores a 0.25 V. En la figura 3B se observa que cuando el potencial es superior a 0.6 V y el pH se encuentra entre 2 y 8 hay formación de especies solubles de Pb, lo que no ocurre en el segundo caso (Figura 3D), en donde las especies insolubles son las que predominan en todo el intervalo de potencial y pH.

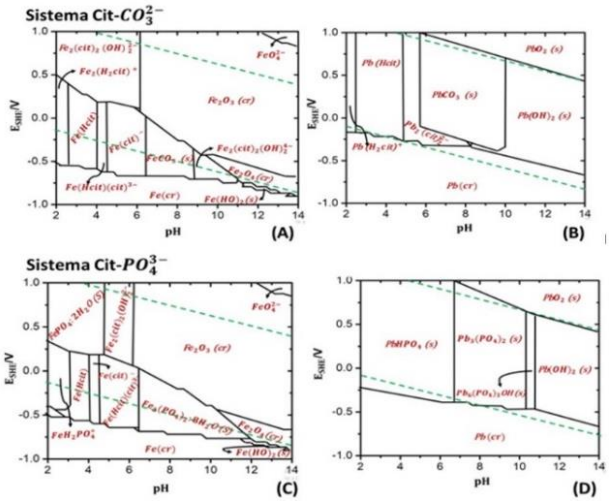


Figura 3. Diagramas de predominancia a temperatura ambiente para los diferentes metales, **(A)**. Fe (0.5 M Cit, 0.1 M CO_3^{2-}), **(B).** Pb (0.5 M Cit, 0.1 M CO_3^{2-}), **(C).** Fe (0.5 M Cit, 0.1 M PO_4^{3-}), **(D).** Pb (0.5 M Cit, 0.1 M PO_4^{3-}). Elaborados con el software MEDUSA (Puigdomenech, 2004).

Finalmente, se muestran los diagramas para Cu (Figura 4), en ambos sistemas se observa que predominan especies solubles en potenciales mayores a 0.125 V y en un intervalo de pH de 2 a 10.

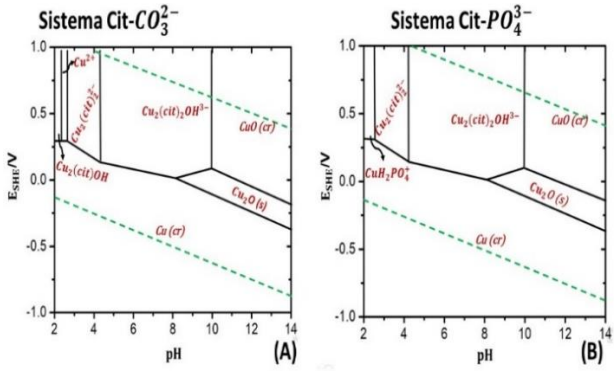


Figura 4. Diagramas de predominancia para Cu, a temperatura ambiente **(A).** Cu (0.5 M Cit, 0.1 M CO_3^{2-}), **(B).** Cu (0.5 M Cit, 0.1 M PO_4^{3-}). Elaborados con el software MEDUSA (Puigdomenech, 2004).

En este caso, los ligantes no muestran un efecto significativo, por lo que se obtuvo que la recuperación selectiva de Cu, evitando la disolución de los otros dos metales, se favorece entre valores de pH entre 6 y 10, con potenciales superiores a 0.2 V. Este análisis permitió establecer las condiciones experimentales a las cuales se llevaron a cabo las pruebas de lixiviación.

Efecto del pH en la lixiviación

Con base en el análisis descrito en la sección anterior, se realizaron las pruebas experimentales considerando cuatro valores de pH, 3.0, 4.5, 7.0 y 9.0. En el primer caso, soluciones a base de Cit-CO_3^{2-} (Figura 5) la extracción de Cu se favoreció a pH=4.5, donde se logró un porcentaje de recuperación de 34%, y para los valores de pH restantes (3.0, 7.0 y 9.0) la recuperación se encontró por debajo del 10%.

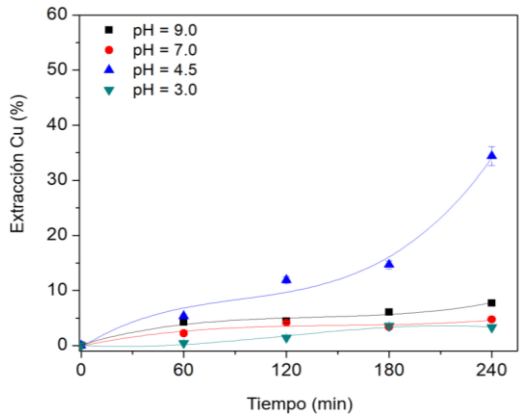


Figura 5. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.1 M Na_2CO_3), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente.

En el segundo sistema (Figura 6)

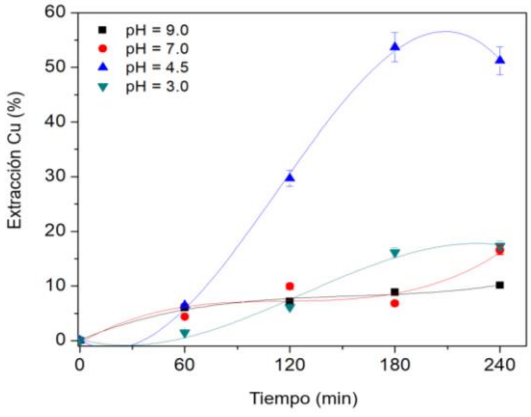


Figura 6. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.1 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente.

La recuperación se favoreció en el valor de pH (4.5), pero con este ligante se logró una mayor recuperación de Cu, obteniendo en 4 h de lixiviación 51% de extracción. Y haciendo la recuperación más rápida desde la segunda hora de proceso, donde el porcentaje aumentó hasta 30%. Respecto a los otros valores de pH, se observa que la

extracción fue ligeramente superior (>10%) comparado con en el primer sistema.

Con base en lo mostrado en las Figuras 5 y 6, se puede afirmar que ambos ligantes no afectan la recuperación del metal de interés (Cu). Por esa razón, resultó importante analizar el efecto del pH para Fe y Pb, teniendo especial interés en las pruebas a pH=4.5.
En la Figura 7A, se observa que no hubo recuperación de Fe a valores de pH= 3.0, 7.0 y 9.0, pero sí cuando la solución se encontró a pH=4.5. Para el caso de Pb (Figura 7B), se observó que en todos los sistemas existió disolución del metal, siendo más favorable a pH=9.0, donde se extrajo más del 50%.

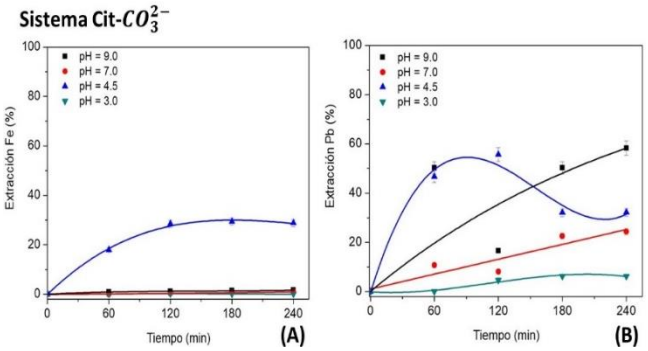


Figura 7. (A). Porcentaje de extracción de Fe en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.1 M Na_2CO_3), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente, **(B)**. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.1 M Na_2CO_3), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente.

En las figuras 8A y 8B se muestran los resultados obtenidos para el caso de las soluciones de Cit-PO_4^{3-}.

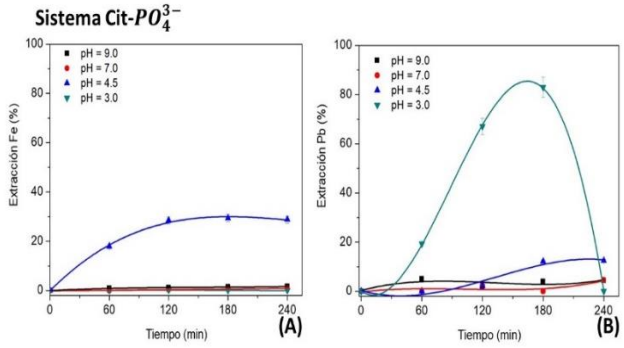


Figura 8. (A). Porcentaje de extracción de Fe en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.1 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente, **(B)**. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.1 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente.

Es importante notar que este ligante impidió la disolución de Fe a valores de pH=3.0, 7.0 y 9.0, al igual que en el sistema con carbonato (Figura 7A) y también ayudó a mitigar la recuperación de Pb, donde los porcentajes fueron <20%, y para el caso de interés (pH=4.5) se limitó la disolución a 12. 5% (Figura 8B); incluso fue mejor que en el primer sistema donde en 4 h de proceso la extracción de Pb fue de 32% (Figura 7B).

Sin embargo, al analizar el caso específico para el Fe a pH=4.5, en los dos sistemas propuestos, los porcentajes de extracción fueron similares, 28.7% para el primer caso (Cit-CO_3^{2-}), y 25% para el segundo (Cit-PO_4^{3-}) (ver Figuras 7A y 8A). Por este motivo se analizó el efecto de la concentración del ligante, tal como se muestra en el siguiente apartado.

Efecto de la concentración del ligante en la lixiviación con PO_4^{3-}

En esta sección se muestran los resultados cuando se varió la concentración del ligante (0.2, 0.5 y 1.0 M). Es importante especificar que, para este análisis solo fue considerado el anión PO_4^{3-} debido a que presentó mejoras en la mitigación de Pb y favoreció la recuperación de Cu, lo cual permitió establecer que este ligante da pauta a la formación de precipitados, específicamente cuando el metal se encuentra en la solución como Pb^{2+} (Burriel et al., 1952). En estas pruebas experimentales se consideró un tiempo de lixiviación mayor (6 h) y se analizaron las tres diferentes concentraciones de $(NH_4)_3PO_4$ a temperatura ambiente. En la Figura 9 se muestran los porcentajes de extracción para cada metal.

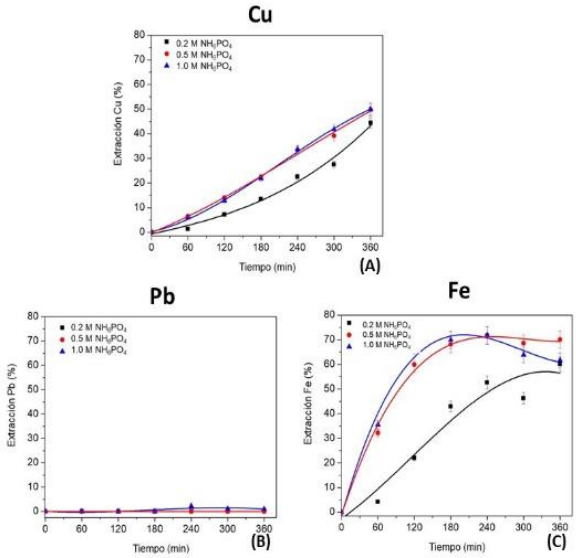


Figura 9. (A). Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.2, 0.5 y 1.0 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente, pH=4.5. **(B)**. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.2, 0.5 y 1.0 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente, pH=4.5. **(C)**. Porcentaje de extracción de Fe en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.2, 0.5 y 1.0 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente, pH=4.5.

En la figura 9A se observa que con el cambio en la concentración del ligante no existió un efecto

significativo en la recuperación de Cu, ya que con las concentraciones más altas de fosfato (0.5 y 1.0 M) se logró 51% de extracción en 6 h de proceso, y con la concentración menor (0.2 M) el porcentaje fue de 45%, por lo que se estableció que, para este primer caso, no se vio afectada la solubilidad de Cu.

Para el segundo metal analizado, Pb (Figura 9B), el cambio en la concentración de fosfato no afectó en su extracción para los tres casos, donde la recuperación fue menor al 5%. Por lo que se estableció que, la concentración menor (0.2 M) del ligante fue necesaria para inhibir la aparición del metal. Finalmente, para el Fe (Figura 9C), el cambió en la concentración del fosfato no impidió la extracción del metal, si no, por el contrario, favoreció su recuperación.

Un factor importante que repercutió en el caso de Fe fue el cambio de pH, ya que el valor al iniciar la lixiviación fue registrado en pH=4.5 y al final de la lixiviación el valor registrado fue pH=5.0. Los valores de ORP no variaron significativamente, ya que con la 0.2 M $(NH_4)_3PO_4$ los valores oscilaron entre 0.57 V a 0.45 V, en el segundo caso (0.5 M $(NH_4)_3PO_4$) fueron 0.58 V a 0.50 V, mientras en el tercer caso (1.0 M $(NH_4)_3PO_4$), el potencial se encontró entre 0.53 V a 0.50 V.

Sin embargo, existe la presencia de complejos adicionales entre Fe y fosfato al existir un cambio ligero en el valor de pH (ver Figura 3C). Por tal motivo, se realizaron pruebas experimentales considerando un pH=4.0 y 0.2 M $(NH_4)_3PO_4$, tal como se muestra a continuación.

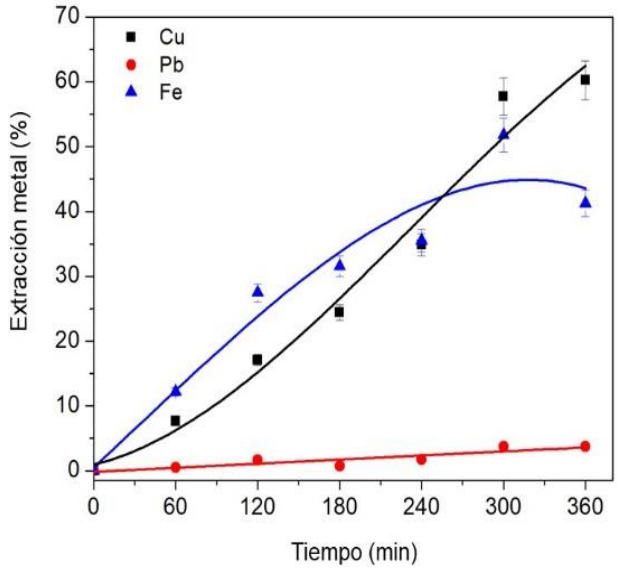


Figura 10. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo (0.5 M Cit, 0.2, 0.5 y 1.0 M $(NH_4)_3PO_4$), 20 g EWPCB/L, a temperatura ambiente, pH=4.0.

En la figura 10 se observa que con estas nuevas condiciones experimentales se logró obtener en seis horas 60% Cu, 4% Pb y 41% Fe. Para los dos primeros metales este cambio resultó favorable en comparación con los casos mostrados en los sistemas a pH=4.5 (Figura 9), especialmente para Fe donde se redujo la extracción en un 20 %.

Una de las razones por las cuales el Fe no se inhibió de la misma forma que el Pb, es debido a que el ligante actúa dependiendo el estado de oxidación en que se encuentre el metal en la solución.

El Fe^{3+} es menos soluble que el ion Fe^{2+}, incluso presenta una mejor afinidad con los ligantes que coordinan con el oxígeno, iones fosfato, polifosfatos y polioles (Cotton y Wilkinson, 1996). Por lo anterior, se analizó mediante colorimetría (Ruíz y Lapidus, 2017) el licor de lixiviación durante cada hora a lo largo del proceso para determinar el estado de oxidación se encontraba presente el Fe (Figura 11).

Figura 11. Análisis colorimétrico. Seguimiento en las primeras 4 h del proceso de lixiviación.

Es importante resaltar que este análisis fue cualitativo, ya que no se determinó la concentración del ion presente en el licor. El objetivo de la prueba fue identificar el estado de oxidación del Fe que contenía el sistema de estudio.Con base en lo observado en la figura 11 se determinó que el Fe^{2+} fue el ion presente en la solución, lo cual permite explicar la razón de porqué el PO_4^{3-} mitiga su aparición parcialmente, tal como lo establece Cotton y Wilkinson (1996). Además, al estar presente Fe^{2+} es posible que este ion genere reacciones secundarias (indeseables en el proceso) con el H_2O_2 (Carrizo, 2012), hecho que resulta interesante estudiar para identificar que otros factores pueden impedir una extracción selectiva a Cu.Es importante resaltar que con el empleo del anión PO_4^{3-} a las soluciones lixiviantes de citrato de sodio y en conjunto con H_2O_2 favorece la mitigación de Fe y Pb, no afecta la recuperación del metal de interés y es una nueva alternativa para el tratamiento de este tipo de desecho.

Conclusiones

En este trabajo se demostró experimentalmente y con base en un análisis termodinámico que fue posible mitigar la aparición de metales principalmente Fe y Pb en las soluciones lixiviantes a base de Cit-H_2O_2 con la adición de fosfato de amonio ($(NH_4)_3PO_4$), cuya función principal fue suprimir la disolución de dichos metales.

Con las condiciones experimentales utilizadas (0.5 M Cit, 0.1 M H_2O_2, 0.2 M $(NH_4)_3PO_4$, 20 g EWPCB/L, pH=4.0 y a T ambiente) se logró una extracción selectiva hacia Cu (60%), y se minimizó la recuperación de Fe (41%) y Pb (4%).

La metodología propuesta en este trabajo es la base para desarrollar el estudio que incluya la etapa de electrólisis, así como la reutilización de los licores al proceso, con la finalidad de aprovechar al máximo el recurso hídrico y complementar el análisis sobre el sistema Fe^{2+}-H_2O_2. Además, permitirá explicar el papel del agente oxidante en la lixiviación y buscar rutas alternas que permitan inhibir significativamente el Fe presente en solución.

Agradecimientos

Brenda Anahí Segura Bailón agradece a CONACyT por la beca de posgrado No. 616238 otorgada para los estudios del Doctorado en Ciencias (Ingeniería Química).

Referencias

Akcil A., Erust C., Sekhar G.C., Ozgun M., Sahin M., Tuncuk A. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and noncyanide lixiviants – a review. *Waste Management*, 45, 258–271.

Burriel F., Lucena F., Arribas S. (1952). Química Analítica Cualitativa: teoría y semimicrométodos. 1ª Ed. PARANINFO, 222-227.

Calgaro CO., Schlemmer D., da Silva M., Maziero E., Tanabe E., Bertuol D. (2015). Fast copper extraction from printed circuit boards using superficial carbon dioxide. *Waste Management*, 45, 289-297.

Carriazo J., Bossa L., Castillo E. (2012). Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno. *Quim. Nova.* 35, 1101-1106.

Cotton, A. y Wilkinson, G. (1996). Advanced Inorganic Chemistry. 4ª Ed. Limusa, 905-925.

Cui, J. y Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *J. Hazard. Mater.,* 158, 228-256.

Herrera P., Millones O. (2012). Aproximado el costo de la contaminación minera sobre los recursos hídricos: metodologías paramétricas y no paramétricas. *Economía*, 70, 9-59.

Kumar M., Lee J-C., Kim M-S., Jeong J., Yoo K. (2014). Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs). *Enviromental Engineering and Management Journal*, 13, 2601-2607.

Long Le H., Jeong J., Lee J.-C., Pandey B.D., Yoo J.-M. Huyunh T.H., (2011). Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs). *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 32, 90–104.

Magalini F., Kuehr R., Baldé C.P. (2015). E-Waste en América Latina. Análisis estadístico y recomendaciones de política pública. Recuperado marzo 26 de 2017, de http://www.gsma.com/latinamerica/wp-content/uploads/2015/11/gsma-unu-ewaste2015-spa.pdf

Oh C. J., Lee S. O., Yang H. S., Ha T. J., Kim M. J., (2003). Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53, 897–902.

OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), (2010). Los residuos electrónicos: un desafío parav la sociedad del conocimiento en América Latina y el Caribe. Recuperado julio 11 del 2017, de http://www.ocde.org.

Puigdonenech I. (2004). Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA). Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Estocolmo.

Ruíz A., Lapidus G. (2017). Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, 169, 192-200.

Torres R., Lapidus G.T (2017). Closed circuit recovery of copper lead and iron from electronic waste with citrate solutions. *Waste Management*. 60, 561-568.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Caracterización metalúrgica del acero SA-612 deteriorado después de quince años de servicio

Vega Ángeles Antonio[1], Garfias García Elizabeth[2], Baeza Pérez Rubén de Jesús[4], Aguilar Sánchez Miriam[2*]
Rangel Torres Gilberto, Vargas Arista Benjamín[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Estudiante de Maestría en Ciencias e Ingeniería Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, C.P. 54070, Tlalnepantla de Baz, Edo. De México, México
[4]Universidad Autónoma Metropolitana, Estudiante de Ingeniería Metalúrgica. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mas@azc.uam.mx

Recibido:
29/julio/2019

Aceptado:
13/septiembre/2019

Palabras clave:
Acero deteriorado, tanque presurizado, análisis microestructural

Keywords:
Deteriorated steel, pressurized tanks, metallographic analysis

RESUMEN

Se analizó el deterioro en tanque estacionario para gas LP de acero SA-612 después de quince años de servicio, mediante un análisis microestructural en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), ensayos de impacto Charpy, tensión uniaxial y dureza Rockwell C. Se encontró que la resistencia máxima a tensión y dureza disminuyeron 15 y 36%, respectivamente, mientras que la elongación incrementó del 16 al 40%, con respecto a propiedades originales. De la caracterización microestructural se observó que el acero está deteriorado con reducción en la cantidad de perlita y precipitación de partículas en límites de grano ferritico con tamaño grande debido a la exposición en intemperie. Por lo tanto, este tanque mostro degradación microestructural y mecánica en tensión e impacto, es decir, presento una condición de sobre-envejecimiento, a causa de las condiciones de servicio, favoreciendo posibles fugas de gas y explosiones catastróficas.

ABSTRACT

The deterioration in stationary tank for SA-612 steel LP gas after fifteen years of service was analyzed by microstructural analysis in the Scanning Electron Microscope (SEM), Charpy impact tests, uniaxial tension and Rockwell C hardness. It was found that the ultimate tensile strength and hardness decreased 15 and 36%, respectively, while the elongation increased from 16 to 40%, with respect to original properties. From the microstructural characterization, it was observed that the steel is deteriorated with a reduction in the amount of pearlite and precipitation of particles in limits of ferritic grain with large size due to exposure in the outdoor. Therefore, this tank showed microstructural and mechanical degradation under tension and impact, that is, it presented an over-aging condition, due to the service conditions, favoring possible gas leaks and catastrophic explosions.

Introducción

Dentro de los materiales metálicos que se utilizan en la fabricación de tanques estacionarios y estructuras presurizadas se encuentran las aleaciones de aluminio y aceros mostrados en la tabla 1 (AHMSA, 2011). Cada uno de estos aceros se utilizan dependiendo de las condiciones de trabajo, ya que los esfuerzos a los que se somete un tanque estacionario, en el cual es practicamente nulo el movimiento, son diferentes a los esfuerzos generados en tanque cisterna de ferrocarril bajo condiciones de constante movimiento.

Tabla 1. Aceros utilizados en la fabricación de recipientes presurizados.

Especificaciones	Descripción y aplicación final
ASTM/ASME SA 414 C ASTM/ASME SA 285 C	Aceros de baja y media resistencia para tanques estacionariaos
ASTM/ASME SA 414 G	Tanques estacionarios de alta resistencia
NOM-011-SEDG-1999 DOT-178-61-5 GR.3	Cuerpo y tapa de recipientes portátiles de alta resistencia
ASTM/ASME SA 455	Recipientes estacionarios de alta resistencia
ASTM/ASME SA 516 60 y SA 516 70	Recipientes de media resistencia para servicio de media y baja temperatura
ASTM/ASME SA 612	Tanques de ferrocarril

Algunos aceros con los que se fabrican los recipientes presurizados, en específico los aceros expuestos a la intemperie pierden propiedades mecánicas, debido a la fatiga provocada por el ciclo de llenado y vaciado del material que contienen, cambios de temperatura causados por la radiación solar a lo largo del día, esfuerzos residuales generados por el peso del material y corrosión que se presenta con el paso del tiempo. En la actualidad, han reportado varios estudios que demuestran el deterioro de la resistencia a la fatiga, así como la oxidación de estos recipientes en condiciones de servicio (Zhang et al., 2019). La degradación en aceros puede evaluarse por diferentes pruebas estandarizadas como impacto Charpy, dureza, tensión y microscopía electrónica de barrido (MEB), comprobando la pérdida de estas propiedades mecánicas (Vargas et al., 2008).

Para esta investigación se realizó el estudio microestructural en muestras de acero extraídas de un tanque estacionario que estuvo sometido a condiciones de trabajo durante quince años. Este estudio se realizó debido a que existen tanques estacionarios que sobrepasan el tiempo de vida útil recomendado por el fabricante y aun así siguen siendo utilizados.

Se debe considerar que el deterioro del acero puede ocasionar fugas de gas o en su defecto explosiones que pueden generar pérdidas humanas, ecológicas y económicas, esto puede ser debido al agrietamiento o desgarramiento del material asociado con las presiones internas en el tanque (Paredes et al, 2018).

Metodología

Material

Se realizó la caracterización metalúrgica del acero con el que se fabricó un tanque estacionario en condiciones de servicio durante quince años. Para esto se relizaron pruebas de impacto Charpy, dureza Rockwell C (HRC), ensayo de tensión uniaxial y análisis microestructural. El tanque estudiado se fabricó de acero ASTM SA-612, que es el apropiado para la fabricación de autotanques donse se transportan materiales peligrosos. En la tabla 2 se muestra la composición química nominal, la cual corresponde a un acero al bajo carbono, asi como las propiedades mecánicas originales de este acero.

Tabla 2. Composición química y propiedades mecánicas del acero SA-612 (AHMSA 2011).

Especificación	Composición química (% peso)				
Acero ASTM SA-612	C	Mn	P	S	Si
Espesor ≤ 0.500 pulg.	0.25	1-1.5	0.035	0.025	0.15-0.5
Propiedades mecánicas					
Espesor	Resistencia a la cedencia (MPa)	Resistencia máxima a la tensión (MPa)	Elongación (%)	Dureza (HRC)	
Espesor ≤ 0.500 pulg	345	572 a 724	16	de 7 a 16	

Ensayo de impacto Charpy

La prueba Charpy consistió en colocar una probeta tipo A sujeta a un soporte, la cual presenta muesca en V con el objetivo de iniciar la fractura. Las dimensiones de esta probeta se muestran en la figura 1. Las probetas de impacto se maquinaron de acuerdo con el estándar (ASTM E23M, 2007).

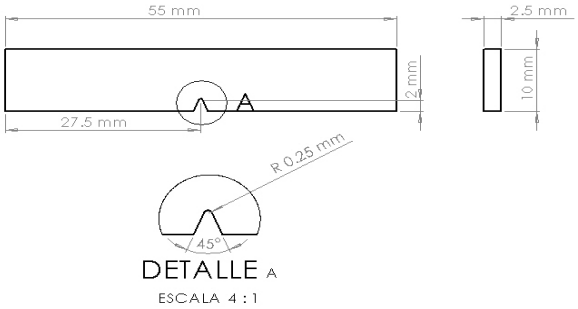


Figura 1. Diagrama de las dimensiones de probeta utilizada en ensayo de impacto Charpy.

Tratamientos térmicos

Las probetas fueron tratadas térmicamente antes de la prueba Charpy, por lo que en total se trabajaron doce probetas incluyendo tres condiciones diferentes más tres probetas como testigo (TS). Primero, se solubilizaron seis probetas a 900°C por una hora, de las cuales tres probetas fueron templadas en agua (T) y tres fueron templadas y revenidas a 200°C por una hora (TR). Por otra parte, tres probetas se calentaron a 100°C sin tratamiento térmico (ST) y ensayadas bajo impacto. Los tratamientos se realizaron en una mufla marca Carbolite modelo CSF 1200.

Dureza Rockwell C (HRC)

Con este ensayo se mide la dureza de un material que proporciona la resistencia de la superficie a la penetración por otro material de mayor dureza (Askeland, 2013). Esta prueba se realizó en un durómetro marca Mitutoyo con un penetrador de diamante aplicando una precarga de 10 Kg_f y una carga de 150 Kg_f, bajo la escala Rockwell C y de acuerdo al estándar (ASTM E18, 2013). La superficie debe estar desbastada con una planicidad suficiente para aplicar la fuerza del indentador a 90°. Esta prueba se realizó en las probetas de impacto Charpy con el objetivo de analizar la dureza de cada una de las cuatro condiciones de tratamiento térmico mencionadas.

Ensayo de Tensión Uniaxial

Las probetas de tensión fueron maquinadas con acero extraído del tanque estacionario, el cual tiene un historial de servicio de quince años. Las dimensiones de estas probetas se muestran en el diagrama de la figura 2. Este ensayo se efectuó con el objetivo de conocer la tenacidad, resiliencia, resistencia a la cedencia, resistencia máxima a la tensión, resistencia a la fractura y módulo de elasticidad. Las condiciones del ensayo fueron especificadas por el estándar (ASTM E8M, 2013) en una máquina universal para pruebas mecánicas marca SATEC Sistem Inc.

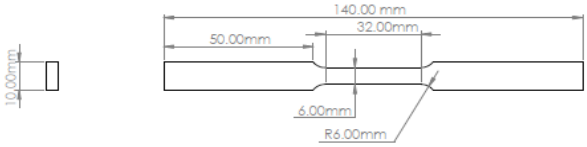


Figura 2. Diagrama de las dimensiones de probeta utilizada para el ensayo de tensión.

Microscopia electrónica de barrido

El análisis por medio de MEB, se realizó con un equipo de emisión de campo marca Carl Zeizz modelo Supra 55VP, la muestra fue preparada metalográficamente hasta pulido a espejo y posteriormente atacada con Nital al 10% durante tres segundos de acuerdo al estándar (ASTME3M, 2011) seguido de una limpieza ultrasónica con acetona y alcohol isopropílico para un posterior secado. La imagen microestructural fue obtenida mediante electrones secundarios a 20kV y distancia de trabajo de 10.2 mm.

Resultados y discusión

Los resultados de la energía de impacto Charpy se muestran en la tabla 3. Se observa que los valores fueron similares para las cuatro condiciones analizadas: temple, temple y revenido, calentamiento a 100° C y testigo. Por lo tanto, con los dos tratamientos isotérmicos propuestos y condición de calentamiento no se logro una mejora significativa en la resistencia al agrietamiento bajo impacto (tenacidad) del acero al bajo carbono ASTM SA-612. Esto indicó que el acero se encuentra degradado mecánicamente por lo que su resistencia al impacto, así como su capacidad de absorber energía durante la fractura fue mínima (Vargas et al., 2008).

Tabla 3. Valores de energíade impacto Charpy en diferentes condiciones de tratamiento térmico del acero SA-612.

	Energía de impacto (J)			
Probeta	Temple (T)	Temple y revenido (TR)	A 100 °C (ST)	Testigo (TS)
1	26	22	18.5	20
2	20	20	21	19.5
3	19	20	16	18
Promedio	22	21	19	19

Los resultados de las pruebas de macro-dureza se muestran en la tabla 4. Se observa que después del tratamiento térmico de temple se alcanzó la mayor dureza Rockwell promedio, es decir se logró un evidente endurecimiento. Con el temple seguido del revenido, la dureza disminuyo tres números, por lo que el acero recupero la capacidad de tenacidad al impacto. Adémas, para la condición de calentamiento a 100°C, la dureza encontrada fue baja en comparación con el temple y

revenido. Sin embargo, en las pruebas que se realizaron al acero testigo, los valores de dureza Rockwell fueron muy bajos, compárandolo con un acero nuevo de la misma calidad, lo cual presento una condición de degradación mecánica en resistencia a la indentación del acero analizado (Vargas et al., 2006).

Tabla 4. Resultados de dureza Rockwell C en diferentes condiciones de tratamiento térmico para el acero SA-612.

Dureza Rockwell (HRC)				
Probeta	Temple (T)	Temple y revenido (TR)	A 100 °C (ST)	Testigo (TS)
1	31	28	8	5
2	31	29	7	4
3	32	28	7	4
Promedio	31	28	8	4

En la figura 3 se observa la curva esfuerzo contra deformación ingenieríl del ensayo de tensión para el acero al bajo carbono SA-612 con quince años de servicio. Es importante mencionar que se observa el fenómeno metalúrgico de la cedencia discontinua (Vargas et al., 2009). Con una serie de picos de deformación plastica heterogénea en el cambio de pendiente de la curva, la cual es típica de un acero envejecido por las condiciones de trabajo. Adémas, se encontró que la elongación fue del 36% (ver tabla 5) en comparación con el valor (16%) para este acero en condicion original, lo cual significo que el acero es muy dúctil y por lo consiguiente, la dureza Rockwell disminuyo, tal como se comprobó con los resultados de dureza reportados en la seccion previa. El incremento observado en la ductilidad fue debido a la degradación de la resistencia máxima a la tensión (496 MPa) del acero en comparación con su resistencia original (572 MPa) a causa de la condición de sobre-envejecimiento favorecida por el tiempo en servicio prolongado (Vargas et al., 2014).

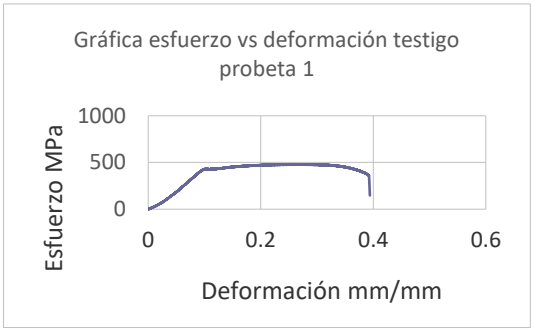


Figura 3. Curva esfuerzo contra deformación del acero SA-612 de tanque estacionario con quince años de servicio.

En la tabla 5 se enlistan los resultados de propiedades mecánicas bajo tensión del acero extraído del tanque estudiado: resistencias a la cedencia (σ_Y), máxima a la tensión (σ_{max}) y a la fractura (σ_F), módulo de Young (E), resilencia (R), tenacidad (T) y ductilidad (%). Estos resultados experimentales se compararon con las propiedades iníciales que debería tener este acero SA-612, resultando que la resistencia máxima a la tracción se redujo 15%. En cuanto a la elongación, se incrementó por más del 100% confirmado que el acero esta degradado mecánicamente bajo tensión asociado con una condición de sobre-envejecimiento (Vargas et al., 2014). Para confirmar estos resultados y observar la degradación del acero SA-612 se analizó microestructuralmente una muestra del acero extraído del tanque.

Tabla 5. Resultados del ensayo uniaxial del acero SA-612 con quince años de servicio.

Propiedades mecánicas de tensión						
*σ_Y (Mpa)	σ_{max} (Mpa)	σ_F (MPa)	E (GPa)	R (MJ/m^2)	T (MJ/m^2)	E (%)
439	496	367	4.93	19.7	147.24	36

Se aprecia de la micrografía en la figura 4, obtenida por MEB, un acero al carbono formado por una matriz de granos ferríticos grandes, con presencia de un grano de perlita y varias partículas en los límites de grano. Del estudio microestructural en el MEB se aprecia que existe una disminución notoria de las colonias de perlita, esto debido a que el acero ha pasado por un proceso de deterioro, lo cual concuerda con los resultados obtenidos durante el estudio de las propiedades mecánicas bajo tensión, impacto e indentación observados en las tablas 3, 4 y 5, asi como en la figura 3, ya que dichos resultados están por debajo a lo establecido para el acero de estudio.

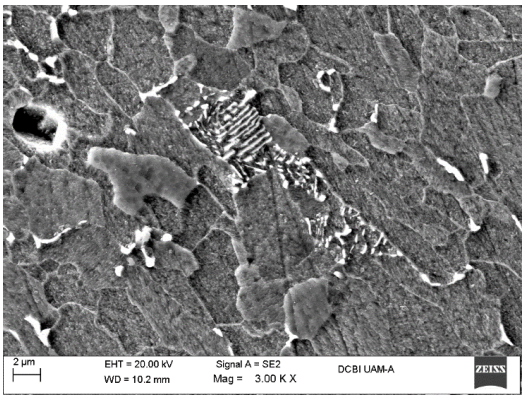


Figura 4. Micrografia mediante MEB de la microestructura del acero SA612 deteriorado con carburos en límite de grano despues de quince años de servicio.

Por lo anteriormente analizado, es posible mencionar que los tanques estacionarios utilizados en el almacenamiento de gas LP se van deteriorando con el tiempo favorecido por las condiciones de llenado y exposición a la intemperie. La dureza del acero fue menor

a la que debería presentar originalmente, esto se atribuyó a la degradación microestructural observada con el MEB relacionada con la menor cantidad de perlita, así como el crecimiento de los granos ferriticos a tamaños grandes, favoreciendo mayor ductilidad. La resistencia máxima a la tracción disminuyó 15% con respecto a la ficha técnica del acero SA-612 original (AHMSA, 2011). Finalmente, con respecto a la mínima energía de impacto Charpy del acero analizado, significó que este no absorbió la energía de un material que no ha sido utilizado en servicio, a causa de la degradación mecánica y microestructural (Vargas et al., 2007).

Conclusiones

Después de la caracterización metalúrgica del acero al bajo carbono ASTM SA-612 utilizado en la fabricación de tanques estacionarios para contener y almacenar gas L.P., se encontró una microestructura con granos ferriticos grandes, con presencia de cantidad limitada de perlita, así como partículas en los límites de grano, esto aunado a la disminución de las propiedades mecánicas como son la resistencia máxima a la tensión, energía absorbida Charpy y dureza Rockwell C, respecto a las especificaciones del material original (AHMSA, 2011). Lo anterior podría estar directamente relacionado al paso del tiempo y exposición al ambiente. El deterioro del acero involucró la pérdida de dureza y disminución de la resistencia mecánica bajo tensión, así como la menor cantidad de perlita en la microestructura, que da como resultado un acero en condición de sobre-envejecimiento mecánico y microestructural. Los tratamientos térmicos de temple y revenido realizados confirmaron la degradación de la microestructura y propiedades mecánicas, ya que después de llevar a cabo ambos tratamientos, no se obtuvo la respuesta en la energía de impacto que se tendría con un material de reciente fabricación. Lo anterior representa un potencial peligro ya que pueden generarse fugas de gas, el cual es un material inflamable y por consiguiente podría causar una explosión.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Autónoma Metropolitana en especial al área de materiales por el préstamo de las instalaciones para realizar las pruebas de caracterización.

Referencias

Altos Hornos de Mexico, S.A. de C.V. AHMSA (2011). Manual de especificaciones y garantías AHMSA, 5ª Ed, Coahuila México.

American Society for Testing and Materials ASTM E-18 (2013). Standard test methods for Rockwell hardness of metallic materials.

American Society for Testing and Materials ASTM E-23M (2007). Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials.

American Society for Testing and Materials ASTM E8M (2013). Standard test methods for tension testing of metallic materials.

American Society for Testing and Materials ASTM E3 (2011) Standard guide for preparation of metallographic.

Askeland D.R., (2013). Ciencias e ingeniería de los materiales. 3ª Ed. Thompson, p.221.

Paredes M., Sarzosa B.D.F., Saviolli R.G., Wierzicki T., Jeong DY., Tyrell David C., (2018). Ductile tearing analysis of TC128 tank car steel under mode I loading condition, *Theorical and applied Fracture Mechanics*, 96, 658-675.

Vargas-Arista B., Albiter C., Chavez A.J., Hallen J.M. (2006). Effect of Artificial Aging Time on the Mechanical Properties of Weldment on API 5L X-52 Line Pipe –Steel. *Metallurgy and Materials Transaction A-Physical Metallurgy and Materials Science*. 37A (9), 2683-90, issn1073-5623.

Vargas-Arista B., Hallen M.J., Albiter (2007). A. Efect of the Artificial Aging on the Microstructure of Weldment on API5L X-52 Steel Pipe, *Materials Characterization*, 58 (8-9), 721-29.

Vargas-Arista B., Chavez A., Albiter A., Halle M. J. (2009). Metallurgical Investigation of the Aging Process on Tensile Fracture Welded Joints in Pipeline Steel. *Materials Charact.* 60 (12), 1561-1568, ISSN 1044-5803.

Vargas-Arista B., Albitier A., García V.F., Mendoza C.O., Hallen M.J. (2014) Effect of natural aging on the microstructural regions, mechanical properties, corrosion resistance and fracture in welded joints on API5L X52 steel pipeline. *Revista de Metalúrgia*, 50(3), 1-11.

Vargas-Arista B., Hallen J.M., Albiter A., Ángeles C. (2008). Degradación de la tenacidad al impacto durante el envejecimiento acelerado de soldadura en acero microaleado, *Revista de Metalurgia,* 44 (6), 485-492.

Vega A. A., Barrales G. V.R., Vargas A B., Aguilar S. M., Barrales G. R., Polo V. A. (2019) Application of dimensional analysis in the study of impact behaviour on tank truck structures. *IOP Conference Serie: Journal of Physics*, 1221/012025 ISSN 1742-6588, E-ISSN 1742-6596.

Zhang Z., Tan J., Wua, Hou H. E., Ke W., Rao J. (2019). Effects of temperature on corrosion fatigue behavior of 316LN stainless Steel in high-temperature pressurized water. *Corrosion Science,* 146: 80-89.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Estudio de la deformación plástica derivada del movimiento de dislocaciones en materiales metálicos

Salas Reyes Antonio Enrique[1*], García Robledo Jaime Francisco[1], Altamirano Guerrero Gerardo[2]
Rodríguez Ortiz Gabriel[3], Villanueva Pérez Omar Enrique[4]

[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]Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. Venustiano Carranza 2400, Col. Tecnológico, Saltillo, Coahuila. C.P. 25280, México.
[3]Universidad Politécnica de Juventino Rosas, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Hidalgo 102, Comunidad de Valencia, Santa Cruz de Juventino Rosas, Guanajuato. C.P. 38253, México.
[4]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Edificio "U-3", Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán. C.P. 58030, México.
*Autor para correspondencia: enriquesalas@comunidad.unam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
25/agosto/2019

Palabras clave:
Deformación plástica, dislocaciones, bandas de deslizamiento

Keywords:
Plastic deformation, dislocations, shear bands

RESUMEN

Los materiales metálicos policristalinos, formados por un gran número de granos, donde la existencia de dislocaciones permite conformarlos hasta alcanzar geometrías deseadas, representan el mayor porcentaje de aplicación en la manufactura de productos. En este trabajo se discute la deformación plástica en materiales metálicos convencionales (Cu, Sn, latón, acero 1045) y un acero avanzado de alta resistencia (TWIP), sometidos a ensayos de compresión. La microestructura y propiedades mecánicas fueron determinadas por microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y ensayos de dureza. Mediante la metodología desarrollada fue posible observar los efectos de la deformación plástica alcanzada a nivel microscópico, al identificarse líneas o bandas de deslizamiento inherentes al movimiento de dislocaciones, en planos y direcciones preferenciales, característicos de cada material. Los resultados han sido analizados y discutidos en términos de la teoría dinámica de dislocaciones.

ABSTRACT

Polycrystalline metallic materials, formed by a large number of grains, where the existence of dislocations allows forming them until reaching desired geometries, represent major percentage of application in the manufacturing of products. In this work it is discussed plastic deformation in conventional metallic materials (Cu, Sn, brass, 1045 steel) and an advanced high strength (TWIP) steel, subject to compression tests. Microstructure and mechanical properties were determined throughout optical and scanning electron microscopy techniques and hardness tests. In general, through current experimental methodology it was possible to observe the effects of reached plastic deformation at the microscopic level, by identifying slip or shear bands inherent to dislocations motion, in preferential planes and directions, own of each material. So, results have been analyzed and discussed in terms of dynamics dislocation theory.

Introducción

En 1934, de manera independiente los investigadores Orowan, Taylor, Polanyi y Burgers, demostraron el concepto y la existencia de dislocaciones en cristales de materiales metálicos (Suzuki et al., 1989), en donde bajo muchas condiciones se origina deformación plástica antes de fallar. De manera general, la deformación se relaciona con el cambio de forma de un cuerpo sólido debido a la aplicación de fuerzas externas, pudiendo tener lugar según diversos modos y en diversas direcciones que provocan distorsiones en la forma de dicho cuerpo de manera permanente (Smith y Hashemi, 1998). Por lo tanto, la deformación plástica es el resultado del movimiento de dislocaciones (deslizamiento) a través de sistemas cristalinos bajo la acción de una tensión aplicada en cristales superior al valor del límite elástico, con lo que se puede decir que las dislocaciones transportan de manera discreta el flujo plástico.

De esta manera, es bien sabido que las dislocaciones no se mueven con el mismo grado de facilidad en todos los planos y direcciones cristalográficas, sino que existen sistemas preferenciales, donde existe elevada densidad planar de átomos, de acuerdo al sistema cristalino característico. El desplazamiento se favorece en los planos de máxima compactación porque la tensión de cizalladura requerida para el deslizamiento atómico es menor que en los planos menos compactos. También se favorece el deslizamiento en direcciones de máxima compactación porque la energía requerida para mover átomos de una posición a otra es menor cuando éstos están más próximos. En consecuencia, se llama "sistema de deslizamiento" al conjunto de planos y direcciones en donde las dislocaciones pueden moverse más fácilmente (Hirt and Lothe, 198). Por ejemplo, en metales con estructura cristalina FCC como el Cu, Al, Ni, Pb, Au, Ag, Feγ etc., el deslizamiento tiene lugar en los planos octaédricos {111} que son de máxima compacidad y en las direcciones de máxima compactación <11$\bar{0}$>.

Aunque en algunos materiales cerámicos y polímeros puede ocurrir deslizamiento, el fenómeno es de particular utilidad para entender el comportamiento mecánico de los metales. El deslizamiento les da ductilidad a los metales. Sin dislocaciones presentes, los metales no podrían ser conformados utilizando los diversos procesos (forja, extrusión, laminación, etc.) que involucran deformación plástica para obtener formas útiles.

Así, el deslizamiento no se produce sobre un plano únicamente, sino sobre pequeñas regiones de planos paralelos llamados *"bandas de deslizamiento"* o *"líneas de deslizamiento"*, dependiendo de sus espesores dentro del cristal. Puesto que todas las líneas de deslizamiento están en grupos paralelos dentro de cada cristal (cada grano), deben corresponder a una misma familia de planos *(hkl)* ocupados del grano particular. Por lo que a partir de mediciones sobre especímenes de monocristales con orientaciones conocidas se puede determinar: i) los planos sobre los cuales se produce el deslizamiento y ii) la dirección de deslizamiento dentro de estos planos (Asaro, 1983). Como se puede observar en la figura 1, en una barra cilíndrica de un metal monocristalino, se observa el deslizamiento causado por la deformación plástica debido a las fuerzas aplicadas en la barra, que haciendo un acercamiento, se pueden ver las líneas de deslizamiento contenidas en las bandas de deslizamiento. Como el deslizamiento es causado por esfuerzos cortantes y el límite elástico se expresa en términos de un esfuerzo cortante "critico resuelto" que está determinado sobre el plano y dirección de deslizamiento, ocasionara el movimiento de un numero suficientemente grande de dislocaciones en tal forma que se pueda observar una deformación microscópica.

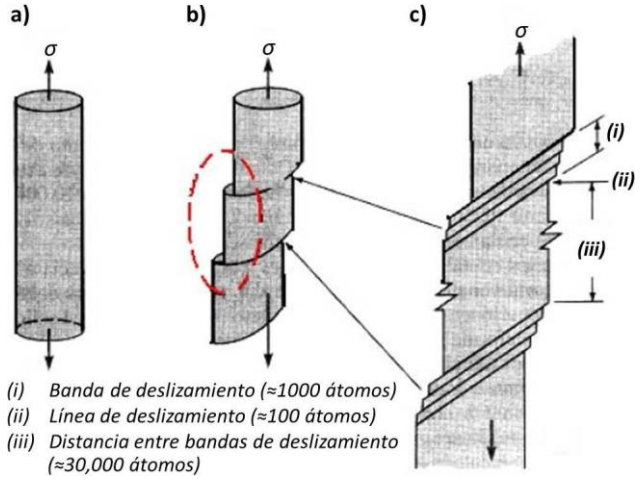


Figura 1. Formación de las líneas de deslizamiento y bandas de deslizamiento durante la deformación plástica de un monocristal metálico (Smith and Hashemi, 1998).

Bajo esta percepción, se hace posible que estudiantes de licenciatura con especialidad en metalurgia y materiales observen experimentalmente y comprendan la deformación plástica que se presenta en los materiales metálicos a nivel microscópico, en el interior de los granos, a través de la formación de bandas de deslizamiento, al ser ensayados a compresión en especímenes con superficies previamente preparadas con acabado a espejo.

Metodología

Para realizar el presente trabajo se emplearon probetas de 1 cm^3 de los materiales metálicos listados en la tabla 1, previamente recocidos, con la finalidad de tener al momento del experimento, un grano burdo suave que fuera idóneo para lograr la mejor observación microscópica. Cabe resaltar que la deformación plástica

de dichos materiales metálicos fue comparada con el comportamiento a deformación de un acero avanzado de alta resistencia (acero TWIP: Twinning-Induced Plasticity) laminado en frío en un molino reversible FENN AMCA de 25 HP de potencia. Primeramente, una de las caras, de cada cubo, fue preparada metalográficamente hasta obtener una superficie pulida a espejo (ver figura 2). Para ello, se empleó la técnica convencional de preparación de muestras de previo desbaste burdo con lijas de carburo de silicio y pulido fino con pasta de diamante de alta concentración. Posterior al pulido, se realizó una limpieza en ultrasonido por un tiempo de 10 minutos.

Tabla 1. Características de los materiales metálicos utilizados.

MATERIAL	SISTEMA CRISTALINO	COMPOSICIÓN QUÍMICA (% en peso)
Cobre (pureza comercial)	FCC	97.7%Cu - 0.5% Be - 1.8%Ni
Estaño (pureza experimental)	TI	95%Sn – 5%Bi
Latón (pureza comercial)	FCC	57%Cu-40%Zn – 2%Pb – 0.6%Fe – 0.4%Sn
Acero 1045 (pureza comercial)	BCC	98.5%Fe – 0.45%C – 0.25%Si – 0.75%Mn – 0.05%S
Acero TWIP (pureza experimental)	FCC	68.21%Fe – 0.1%C – 26%Mn –1.9%Si – 2%Al – – 0.03%Ti – 0.005%B – 0.02%S

Una vez hecho lo anterior, cada probeta fue ensayada a compresión uniaxial, empleando una velocidad del cabezal de 2 mm/s, hasta alcanzar una reducción teórica en su espesor del 20%. Así mismo, la superficie pulida fue colocada de frente al ojo del observador, con la intención de rastrear *in situ* lo que sucedía en el material al momento de la deformación. Además, para controlar el porcentaje de reducción, se siguió el desplazamiento del cabezal, medido directamente en la regla graduada del equipo hasta una marca de referencia, comprendiendo una distancia inicial y final, anticipadamente calculada. Los ensayos se llevaron a cabo en una maquina universal MORE A FEDERMAFF AG con capacidad de 50 Ton.

La observación de la superficie deformada se realizó mediante microscopía óptica (MO) y, en casos específicos, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Los equipos empleados para este análisis correspondieron a un microscopio óptico AXIOVERT 25 y un microscopio electrónico de barrido JSC-6000 PLUS. Finalmente, la estimación de la resistencia mecánica de cada material fue realizada a través de mediciones de macrodureza en un durómetro para ensayos tipo Rockwell LOUIS SMALL, empleando las escalas B y A, según la naturaleza de cada metal. Para ello, se realizaron tres indentaciones, en cada probeta, con una separación de 1 mm entre ellas, para evadir la deformación plástica generada por la indentación previa, según lo estipulado en la norma ASTM E18.

Resutados y discusión

En la figura 2a se puede observar la superficie de la probeta del acero 1045 tras ser deformada a compresión uniaxial. Se percibe la forma de una *"X"*, generada por diagonales que van de esquina a esquina e inclusive, notándose el *"abarrilamiento"* de la probeta. El mismo comportamiento se observa en el elemento, que representa dicha acción de compresión, presentado en la figura 2b. De tal manera, que las superficies de interés, de todas las probetas ensayadas de cada material, una vez deformadas plásticamente, presentaron este patrón en forma de *"X"*, presentando un tipo de ondas que crecen desde las aristas exteriores, donde al acercarse al centro de la probeta chocan unas con otras, formándose un ángulo visible macroscópicamente de 45°. Se resalta que este tipo de comportamiento está en función del tipo de material y de la cantidad de esfuerzo suministrado.

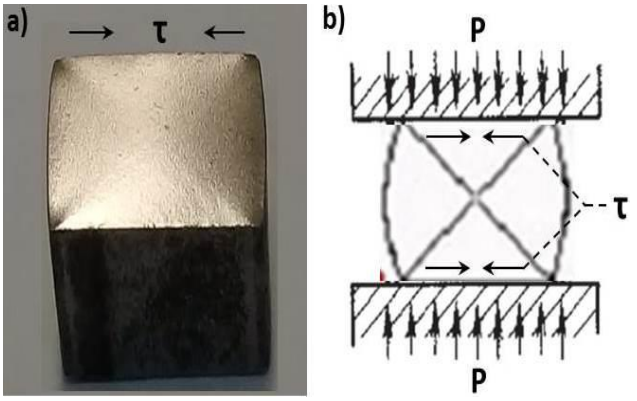


Figura 2. Comportamiento de la superficie de un material sometido a cargas de compresión: a) Probeta de acero 1045 y b) Diagrama de cuerpo libre del elemento representando la distribución de cargas.

Entonces, al someterse a compresión los materiales metálicos de naturaleza más dúctil, se deforman en la sección media, ya que en las caras laterales no actúa ninguna fuerza externa. Es decir, al momento del contacto de las caras de la probeta con los platos de agarre de la máquina universal se produce un rozamiento y éste impide el deslizamiento transversal, evidenciándose el efecto de la fricción. En consecuencia, se origina un estado tensional compuesto, siendo la razón principal de que las probetas adquieran la forma de barril, al impedirse la libre deformación transversal (Dradas and Thomas, 1983). Por ello, es bien sabido que para disminuir el efecto del rozamiento se aconseja lubricar el sistema de ensayo con una sustancia apropiada (Lovato and Stout, 1992).

Por lo tanto, los datos de carga y desplazamiento, para graficar el esfuerzo y la deformación, son más exactos para la mayoría de los materiales.

Por otro lado, la figura 3 muestra el conjunto de micrografías, obtenidas por MO, del total de las probetas ensayadas, conteniendo alta calidad visual, debido a la ganancia de emplear una superficie previamente pulida a espejo. En todos los casos, se observan claramente las líneas o bandas de deformación dentro de cada grano. Es por ello que la condición policristalina de los materiales metálicos empleados genera en la superficie pulida un grado de rugosidad. Esta rugosidad representa la orientación cristalográfica al azar de cada grano y que permite alcanzar una deformación heterogénea localmente.

Así, tanto en el cobre como en el estaño ha sido posible observar de mejor manera la formación de las líneas o bandas de deslizamiento, en comparación con el latón y el acero 1045; donde sus estructuras cristalinas no son iguales, teniendo diferente número de sistemas de deslizamiento. Sin embargo, tras el flujo plástico, la naturaleza de cada metal ensayado a compresión mantiene la misma estructura cristalina, donde en cada grano hay líneas paralelas entre sí que indican la naturaleza cristalográfica del deslizamiento y, como los granos tienen definida su orientación cristalográfica entre ellos, las líneas de deslizamiento también tienen diferente orientación entre grano y grano. Es por ello que fácilmente son observables en las micrografías.

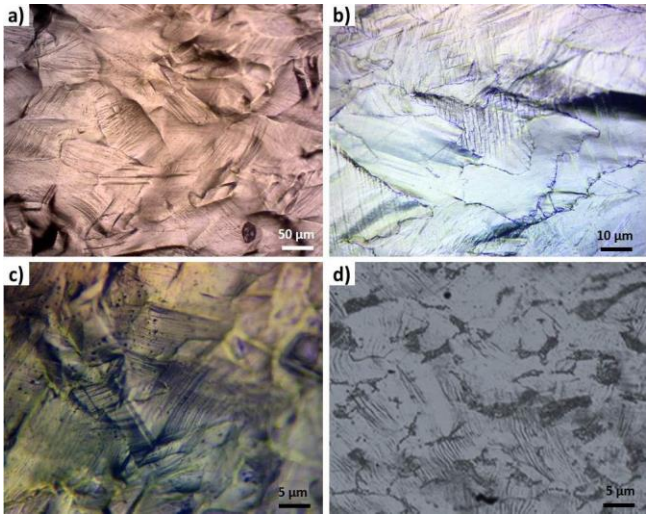


Figura 3. Observación de líneas o bandas de deslizamiento en: a) Cobre, b) Estaño, c) Latón y d) Acero 1045.

Las primeras publicaciones que refirieron la formación de líneas de deformación corresponden a los trabajos de Ewing y Rosenhain, entre los años de 1898 y 1900, al realizar estudios metalográficos en metales policristalinos deformados plásticamente (Asaro, 198). La objetividad de sus observaciones radicó en la visualización de "pequeños escalones" causados por la aparición de "bandas de deslizamiento", formadas a lo largo de planos cristalográficos, en la superficie de los especímenes estudiados.

Puntualmente, estás líneas o bandas de deformación pueden ser observadas microscópicamente debido a que finitas porciones de planos dentro de un limitado número de posiciones consecutivas presentan pequeñas porciones de clivaje inclinado o trepado de superficies y, cuando son observadas al microscopio óptico, bajo luz normalmente incidente, esas superficies aparecen oscuras o negras porque el haz de luz incidente no es reflejado por el lente objetivo hacia el ocular del microscopio. Consecuentemente, éstas se muestran como líneas oscuras o como bandas estrechas. Entonces se dice que el deslizamiento ha ocurrido a lo largo de planos cristalográficos.

Una observación más a detalle puede ser alcanzada empelando la técnica de MEB. Así, en la figura 4 se presentan las micrografías correspondientes al estaño y al acero 1045. Intencionalmente se ha sobrepuesto un acercamiento a una zona de la superficie del estaño, con la intención de magnificar dichas bandas. Como puede observarse, las bandas de deslizamiento, formadas por la agrupación de varias líneas de deslizamiento generadas por efecto del esfuerzo de corte al moverse las dislocaciones, son uniformes ya que ocurre en muchos planos de deslizamiento, las cuales son detenidas al alcanzar los límites de grano. En términos energéticos, poca energía es requerida para que suceda el deslizamiento porque éste ocurre en aquellos planos densamente poblados, donde existen los planos más compactos de empaquetamiento atómico, por ello, las líneas o bandas de deslizamiento tienden a propagarse a medida que la deformación aumenta.

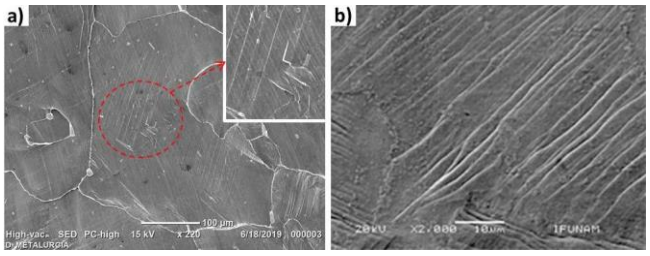


Figura 4. Observación por MEB de líneas o bandas de deslizamiento en: a) Estaño, y b) Acero 1045.

Estas características que se han presentado han sido comparadas con aquellas generadas al deformar plásticamente un acero avanzado grado TWIP, con estructura FCC y que macla por trabajo mecánico en frío. Como puede verse en la figura 5a, la generación de bandas de deslizamiento es muy evidente. Sin embargo, es muy importante resaltar que bajo esta condición no debe de confundirse la ausencia de maclas dentro del grano austenítico, ya que la componente energética, en

términos del esfuerzo de corte crítico resuelto, hace que suceda el maclado mecánico (Gutierrez et al., 2010), observándose "manojos" de maclas de deformación a más altos aumentos, por ejemplo, las encerradas en el círculo rojo de la micrografía en la figura 5b.

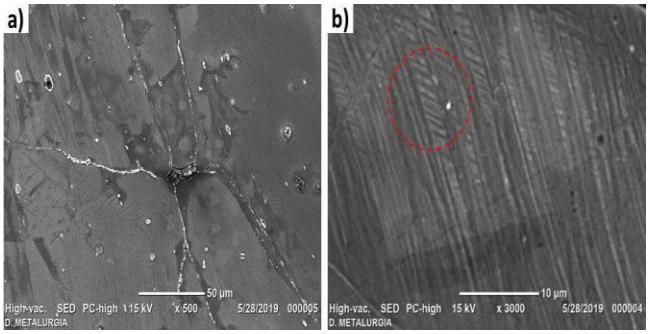


Figura 5. Micrografías por MEB de un acero TWIP: a) Bandas de deslizamiento y b) Manojo de maclas de deformación.

Así, cuando un metal macla, la red dentro de la macla se realinea con frecuencia dentro de una orientación de planos deslizantes, los cuales se pueden alinear más favorablemente con respecto a los esfuerzos aplicados para el deslizamiento.

Lo que sí es evidente, en todos los casos estudiados, que la deformación plástica inducida tras la formación de bandas de deslizamiento, genera las condiciones para el establecimiento de texturas cristalográficas, debido a la cinemática de una subsecuente deformación (Dillamore et al., 1979). En el caso del acero TWIP, la evolución de la textura presente permite la puesta a punto de las bandas de corte para la deformación por maclado. Es por ello que las texturas cristalográficas determinan en gran medida la anisotropía de las propiedades mecánicas de un material metálico, y que influencian significativamente las diferentes etapas de los procesos de manufactura (de conformado mecánico de metales).

La figura 6 muestra la estimación de la resistencia mecánica de cada material metálico en función de su dureza. Los resultados muestran un incremento en el valor de la dureza desde el cobre hasta el acero 1045 (sin que guarden una relación directa entre ellos), alcanzándose 98 unidades Rockwell B para el acero 1045. Como dato extra, la dureza en el acero TWIP rebasa los 110 en dicha escala de dureza. A saber, durante la deformación plástica y, debido a la existencia de defectos dentro de los cristales, llamados dislocaciones, que al moverse permiten deslizar los planos cristalinos y, así mismo, multiplicarse, interactuar, obstaculizarse entre sí e impedirse el deslizamiento, con lo cual se hace más difícil proseguir con la deformación plástica, alcanzándose así un estado de endurecimiento del metal (Armstrong and Walley, 2008).

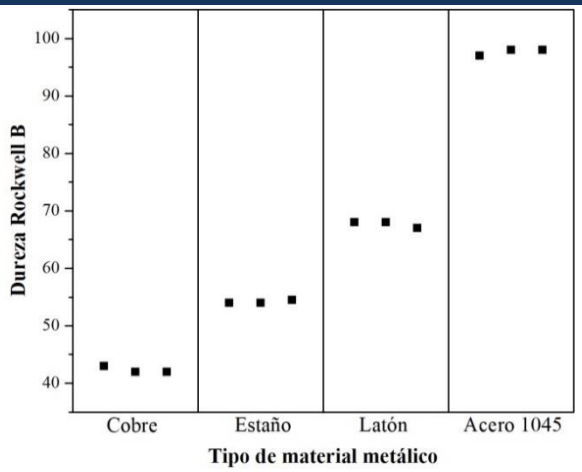


Figura 6. Perfil de dureza Rockwell B en las probetas ensayadas al 20% de deformación en compresión.

Cabe resaltar que la ductilidad de un material metálico depende del grado de compactación de los planos de deslizamiento y del número de sistemas de deslizamiento. En general, los metales con estructuras FCC son más dúctiles que los BCC por tener planos más compactos, a pesar de tener menor cantidad de sistemas de deslizamiento. Además, un aspecto importante en la conducta de endurecimiento por deformación en frío y que queda fuera del alcance de este texto, es el efecto restrictivo del tamaño de grano al movimiento de las dislocaciones, en este sentido es sabido que el borde de grano representa una barrera para el movimiento de las dislocaciones; por lo tanto, un tamaño de grano fino incrementa de manera sustancial el endurecimiento por deformación en frío. Por otra parte, el efecto de endurecimiento por solución se aprecia de manera comparativa en el cobre y el latón, en donde se observa el efecto de los átomos soluto de Zn, presentando una mayor dureza este último. Cottrell, en su teoría propone que el endurecimiento a partir de átomos solutos se produce por la interacción de estos átomos, en forma de atmosferas, con las dislocaciones (Cottrell, 1953).

Un punto fuerte a recalcar en esta discusión, es que las bandas de deformación, e inclusive las maclas, no son propiamente el resultado de una pérdida en la capacidad de cada material para endurecerse por deformación respecto de los sistemas de deslizamiento o, por el contrario, cualquier microfractura que puede estar en progreso; sino que dichas bandas se forman en un material libre de daño, pero que más tarde servirán como sitios preferenciales para que suceda el corte macroscópico, que finalmente provoca fractura. Lo anterior debido a la acumulación de grupos de bandas en los límites de grano, que por concentración de esfuerzos nuclean microcavidades (Salas, 2014). Además, macroscópicamente las bandas de deformación llegan a acumular tanta deformación que causan fractura dúctil.

Finalmente, toda esta analogía permite a los estudiantes de metalurgia y materiales llegar a la conclusión de que la deformación plástica puede ser explicada en términos de la teoría dinámica de dislocaciones y comprendida en la práctica, visualizando las líneas o bandas de deslizamiento.

Por lo tanto, con esta actividad didáctica, se priorizan los canales kinestésicos y visuales para el manejo del concepto de deformación plástica. De tal manera, que es esencial, en la formación académica de estos estudiantes, tener un buen conocimiento de cómo se comporta un metal ante la acción de un esfuerzo de tracción o de compresión, para posteriormente aplicarlo en el conformado de metales.

Conclusiones

Mediante la metodología desarrollada en esta actividad didáctica-práctica fue posible observar los efectos de la deformación plástica alcanzada por compresión, al identificarse las líneas o bandas de deslizamiento inherentes al movimiento de dislocaciones, en planos y direcciones preferenciales según cada sistema cristalino en materiales metálicos policristalinos; además de relacionar la componente deformada con el endurecimiento. Aunque el alumno de metalurgia y materiales no comprenda por completo la teoría de dislocaciones, puede relacionar el concepto de dislocación al observar en probetas deformadas las líneas o bandas de deslizamiento; activándose los canales visuales y kinestésicos que priorizan el aprendizaje. De tal manera que el concepto de plasticidad es fundamental para entender el conformado mecánico de los metales.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la DGAPA - UNAM por el financiamiento a través del proyecto PAPIIT IA104219. Al Dr. Federico Chavéz y a los profesores I. Guadarrama-Hernández y F. Gutiérrez-López de la ESIQIE-IPN por el apoyo en la fabricación del acero TWIP en sus intalaciones. Así mismo, al M. en M. S. García-Galán (FQ-UNAM), M. en M. G. Arámburo-Pérez (FQ-UNAM), M. en I. I. Chaparro-Reyes (FQ-UNAM), M. en I. J.F. Flores-Álvarez (FQ-UNAM), Dra. G. González-Mancera (FQ-UNAM), M. en C. J.R. González-Parra (FI-UNAM) y al Dr. G. Lara-Rodríguez(IIM-UNAM) por su apoyo en el desarrollo de la parte experimental, al facilitar el uso de equipo e instalaciones.

Referencias

Armstrong R. W., Walley S. M. (2008). High strain rate properties of metals and alloys. *International Materials Reviews*, 53,105-128

Asaro R.J. (1983). Micromechanics of crystal and polycrystals. *Advances in Applied Mechanics*, 23, 1-11

ASTM 18 (2018). Métodos de prueba standard para la dureza de Rockwell de materiales metálicos.

Cottrell A.H., (1953). Dislocations and plastic flow in crystals. Oxford University Press, New York.

Dillamore I. L., Roberts J. G., Bush A. C. (1979). Ocurrance of shear bands in heavily rolled cubic metals. *Metal Science*, 13, 73-77

Dradas P., Thomas J. F. (1983). Compression testing of homogeneous materials and composites. R. Chait and R. Papirno, ed., ASTM STP 808, ASTM, Philadelphia, 24-39.

Gutierrez U. I., Zaefferer S., Raabe D. (2010). The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe-22 wt.% Mn-0.6 wt.% C TWIP steel. *Materials Science and Engineering* A, 527, 3552-3560

Hirt J. P., Lothe J. (1982). Theory of dislocations. 2nd edition, Wiley, 15

Lovato M. L., Stout M. G. (1992). Compression testing techniques to determine the stress/strain behavior of metals subject to finite deformation. *Metallurgical Transactions* A, 23, 935-951

Salas R. A. (2014). Estudio de la ductilidad en caliente de aceros Fe-Mn-C-Si-Al de plasticidad inducida por maclaje (TWIP). Tesis de Doctorado, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

Smith W., Hashemi J. (2006). Fundamentos de Ciencia y la Ingeniería de Materiales. 4a Ed., McGraw Hill, p. 232

Suzuki T., Takeuchi S., Yoshinaga H. (1991). Dislocation Dynamics and plasticity. 1st Edition, Springer-Verlag, 1

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Caracterización microestructural de un acero avanzado de alta resistencia de fase compleja tratado térmicamente

Salas Reyes Antonio Enrique[1*], Vera Aguilar Selene Berenice[1], Chávez Alcalá José Federico[2], González Mancera Guillermina[1], Ruíz Tamayo Agustín Gerardo[1], García Robledo Jaime Francisco[1]

[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]Instituto Politécnico Nacional, ESIQUIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. 07738, Distrito Federal, México.

*Autor para correspondencia: enriquesalas@comunidad.unam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
25/agosto/2019

Palabras clave:
Acero de fase compleja, tratamientos térmicos, microadiciones de boro

Keywords:
Complex phase steel, heat treatments, boron microadditions

RESUMEN

Con el interés de introducir nuevos materiales que ayuden a reducir la contaminación ambiental, la industria automotriz ha centrado sus esfuerzos en desarrollar aceros avanzados de alta resistencia. En este trabajo investigación, se analizó el efecto de diferentes tratamientos térmicos convencionales y el novedoso tratamiento de temple y partición de un paso (Q&P) en un acero experimental avanzado de alta resistencia de fase compleja microaleado con boro. Para ello, se calcularon teóricamente las transformaciones de fase usando el software JMatPro y se emplearon las técnicas de microscopia óptica y electrónica de barrido. Así mismo, mediante mediciones de microdureza se estimó la resistencia mecánica. Tras el tratamiento térmico, los resultados indican la presencia de microconstituyentes tales como ferrita y austenita retenida en una matriz bainítico-martensítica, generándose la condición microestructural multifásica. Finalmente, se concluye que la microadición de boro promueve la formación de martensita y bainita e incrementa la dureza del acero.

ABSTRACT

With the aim in introducing new materials that help to reduce environmental pollution, automotive industry has focused its efforts in developing advanced high strength steels. In this research work, it was analysed the effect of various conventional heat treatments and the newness one step quenching and partitioning heat treatment (Q&P) in an experimental advanced high strength complex phase steel microalloyed with boron. For this purpose, phase transformations were calculated theoretically using JMatPro software and optical and scanning electron microscopy techniques were employed. Besides, through microhardness measurements mechanical resistance of steel was estimated. After steel heat treatment, results indicate the presence of microconstituents such as ferrite and retained austenite into bainita-martensite matrix, generating thus the multiphase microstructural condition. Finally, it is concluded that boron microaddition promotes martensite and bainita formation, increasing steel hardness.

Introducción

En las últimas décadas, el sector de la industria automotriz ha tenido el desafío de incorporar materiales que cumplan con los lineamientos ambientales globales. Una de las iniciativas más recientes de la industria siderúrgica, el consorcio de la ULSAB-AVC (UltraLight Steel Auto Mody – Advanced Vehicle Concepts) propone soluciones a la industria del acero ante estos retos que enfrentan los fabricantes de automóviles de todo el mundo. Las demandas actuales requieren de automóviles que reduzcan el impacto ambiental, mejoren la seguridad y rentabilidad del vehículo. Así, se logró satisfacer esta demanda, en parte, a través del uso de aceros de alta resistencia, HSS (High Strength Steels), pero se redujo la ductilidad y, por lo tanto, también la conformabilidad. Estas soluciones de diseño lograron un ahorro de combustible, pero no abordaron por completo el alto volumen de fabricación, confiabilidad y seguridad ante los choques y colisiones. Las aplicaciones estructurales en los automóviles requieren materiales caracterizados por su alta resistencia y rigidez, que a menudo se logran con un mayor grosor. El uso de esto materiales no permite una disminución del consumo de combustible ni reducción de las emisiones de gases con efecto invernadero, sino hasta que se reduce el espesor de dichos componentes (Keeler et al., 2017). Una de las soluciones más innovadoras se da con el uso de nuevos aceros denominados aceros de alta resistencia (AHSS), que absorben más energía al impacto que los aceros más convencionales y, que permiten el diseño de los componentes automovilísticos con geometrías más compleja y con espesores más delgados, con mejores propiedades mecánicas y, que, además, permiten cumplir con los nuevos requisitos de seguridad del usuario (Shaw et al., 2002). De esta manera, los aceros AHSS presentan una combinación superior de resistencia y ductilidad.

La primera familia de estos aceros comprende los de doble fase, DP (Dual Phase), aceros de plasticidad inducida por transformación, TRIP (TRansformation Induced Plasticity), los aceros martensíticos (MART) y los aceros de fase compleja, CP (Complex Phase).

Los aceros de fase compleja (CP) se caracterizan por presentar una microestructura multifásica que comprende ferrita, bainita, martensita y/o austenita retenida. Estos aceros son microaleados con niobio, titanio y vanadio, para lograr un mayor endurecimiento por precipitación. La combinación de estas fases proporciona a estos aceros una resistencia alta a la tensión, logrando niveles superiores a los 800 MPa. Además, presentan una buena combinación de soldabilidad-resistencia-ductilidad (Nanda, at al., 2016). Para obtener aún mejores propiedades mecánicas, se emplean procesos tales como el tratamiento térmico, que permite transformar la microestructura de los aceros, generando nuevos comportamientos.

El tratamiento térmico de temple y partición, Q&P (Quenching and Partitioning), es relativamente nuevo; se utiliza para generar microestructuras que contienen austenita retenida, estabilizada por la partición del carbono en martensita (Madias, 2016). Para llevar a cabo este tratamiento se calienta el acero hasta una temperatura de austenización. Después el acero se enfría rápidamente a una temperatura entre M_s y M_f. El acero se mantiene a esa temperatura de enfriamiento por un tiempo determinado para permitir la partición de carbono desde la martensita templada hasta la austenita. El carbono que enriquece a la austenita tiene el efecto de estabilizarla de manera que ésta permanezca a temperatura ambiente (Thomas et al., 2014). Los investigadores Speer y Streicher-Clarke (Fonstein, 2015) denominaron a este tratamiento térmico como de temple y partición (Q&P) para enfatizar el rol clave de la obtención de martensita por pretemplado parcial y subsecuente partición del carbono entre la martensita y austenita retenida no transformada. En la figura 1 se puede observar el ciclo térmico para realizar el tratamiento de temple y partición en un acero, ya sea de un paso o de dos pasos.

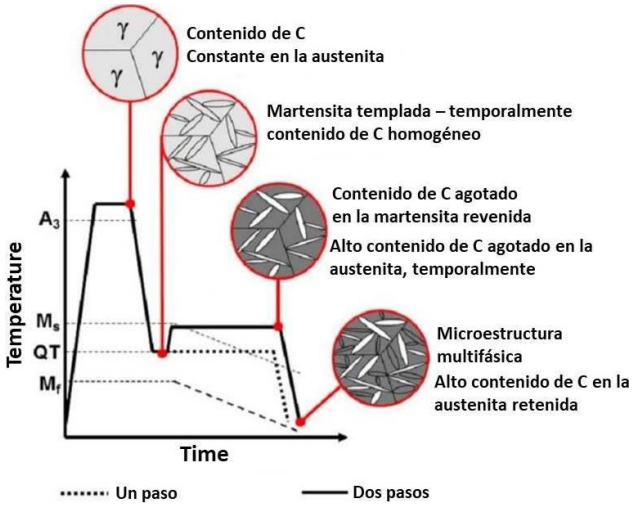


Figura 1. Perfil térmico convencional para producir aceros con tratamiento de temple y partición; RT, TA, Ms, Mf, QT, PT y T son a temperatura ambiente, de austenización, temperatura de inicio de transformación martensítica, temperatura final martensítica, temperatura de templado, temperatura de partición y tiempo de partición, respectivamente (Klemradt et al., 2012).

Con lo planteado anteriormente, en el presente trabajo de investigación se estudia el efecto que tiene la aplicación de diferentes tratamientos térmicos convencionales (homogenizado, temple, temple y revenido, recocido y normalizado) y del peculiar tratamiento de temple y partición, en la evolución de la

componente microestructural y de resistencia mecánica, en un acero de fase compleja microaleado con 16 y 60 ppm de boro, partiendo de una condición de colada.

Metodología

Se emplearon tres aceros experimentales, en la condición de colada, identificados de acuerdo a la cantidad de boro presente en su composición química; a saber, CP-B0 (acero de referencia), CP-B1 (acero microaleado con 16 ppm B) y CP-B3 (acero microaleado con 60 ppm B). La composición química de los aceros de fase compleja se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los aceros experimentales de fase compleja (% en peso).

Elemento (% en peso)	Acero CP		
	CP-B0	CP-B1	CP-B3
C	0.165	0.143	0.160
Si	0.595	0.583	0.591
Mn	1.930	1.930	1.940
P	0.021	0.020	0.023
S	0.031	0.028	0.029
Cr	0.447	0.446	0.449
Mo	0.401	0.397	0.397
Ni	0.120	0.118	0.120
Al	0.0115	0.0109	0.0102
Cu	0.068	0.064	0.067
Nb	0.151	0.144	0.156
Ti	0.018	0.017	0.0138
V	0.010	0.010	0.010
B	0.000	0.0016	0.0060

A partir de lingotes se obtuvieron probetas seccionadas en dimensiones de 1 cm^3, de tal manera que se obtuvieron 18 probetas, 3 por cada acero CP, para los 6 tipos de tratamiento térmico.

Para determinar las fases presentes en cada acero CP en la condición de colada, se empleó la técnica de difracción de rayos-X (DRX), que consistió en un ensayo tipo θ/2θ, rango de medición de 20 hasta 120° en 2θ, con incrementos de 0.02° y una velocidad de 4.

Para establecer las temperaturas de trabajo para cada ciclo térmico tratamiento térmico, se empleó como referencia el diagrama TTT teórico generado mediante el software JMatPro para cada acero CP.

Lo anterior debido a que el material es experimental se carece de una caracterización más a fondo a través del tiempo. Con este diagrama fue posible definir el tiempo de enfriamiento y predecir las fases que se formarían en según la curva de enfriamiento.

De manera general, la tabla 2 muestra los parámetros experimentales de tratamiento térmico (T.T.) aplicados a cada acero CP.

Tabla 2. Parámetros experimentales en cada acero por tipo de tratamiento térmico.

TIPO DE ACERO	TIPO DE T.T.	PARÁMETROS DE T.T.
CP-B0 CP-B1 CP-B3	Homogenizado	T_γ=1100 °C, υ_{cal}=5 °C/min, t_γ=3 hr, υ_{enf}=1 °C/min, $medio_{enf}$=dentro horno
	Temple	T_γ= 930 °C, υ_{cal}=20 °C/min, t_γ=30 min, υ_{enf}=35 °C/s, $medio_{enf}$=aceite
	Temple y revenido	T_γ=930 °C, υ_{cal}=5 °C/min, t_γ=30 min, υ_{enf}=35 °C/s, temple=aceite, T_{rev}=400, υ_{cal}=20 °C/min, t_{rev}=30 min, υ_{enf}=10 °C/s, $medio_{enf}$=aire
	Recocido	T_γ= 930 °C, υ_{cal}=20 °C/min, t_γ=30 min, υ_{enf}=1 °C/s, $medio_{enf}$=dentro horno
	Normalizado	T_γ=930 °C, υ_{cal}=20 °C/min, t_γ=30 min, υ_{enf}=10 °C/min, $medio_{enf}$=aire
	Temple y partición de un paso	T_γ=1100 °C, υ_{cal}=20 °C/min, t_γ=1 hr, υ_{temple}=22 °C/s, Ttemple=400 °C, $medio_{temple}$=sales fundidas, $t_{partición}$=8 min, $\upsilon_{enf\text{-}final}$=35 °C/s, $medio_{enf\text{-}final}$=aceite

Después de aplicar los tratamientos térmicos, se procedió a realizar la caracterización microestructural en los tres aceros CP. Para ello, las probetas se prepararon metalográficamente mediante la técnica convencional de desbaste con lija de SiC y pulido fino con pasta de diamante de 0.1 µm. Para el análisis mediante microscopía óptica (MO) se realizó un ataque químico con LePera por 15 s.

Para el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó un ataque con LePera por 30 s seguido de una limpieza con ácido acético por un minuto. Finalmente, la caracterización mecánica se llevó a cabo usando un Microdurómetro Digital Vickers modelo HVS-1000, aplicando una carga de 0.5 kg durante 10 s. Cada indentación se realizó con una distancia de separación de 1 mm entre sí. Esta técnica permite conocer de manera localizada fases y límites de grano.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X

En la figura 2 se presentan los difractogramas que indican las fases presentes en los tres aceros CP en la condición de colada. Se puede observar que las fases encontradas principalmente corresponden a ferrita y austenita (austenita retenida obtenida desde la solidificación), donde todos los aceros la contienen a un ángulo de 116°. Sin embargo, se percibe claramente que el acero con 16 ppm B (CP-B1) es el que contiene la mayor fracción de austenita, al difractar en 45, 74.5 y en 96°. Este hecho indica que el alto contenido en boro no necesariamente promueve la retención de austenita en el acero CP durante el enfriamiento. Esto debido a que los átomos de boro retrasan la formación de ferrita al segregarse en los límites de grano de la austenita (Tomerhiro et al., 1987), en consecuencia, existe una disminución de la energía interfacial, con lo que se reducen los sitios preferenciales para la nucleación de la ferrita.

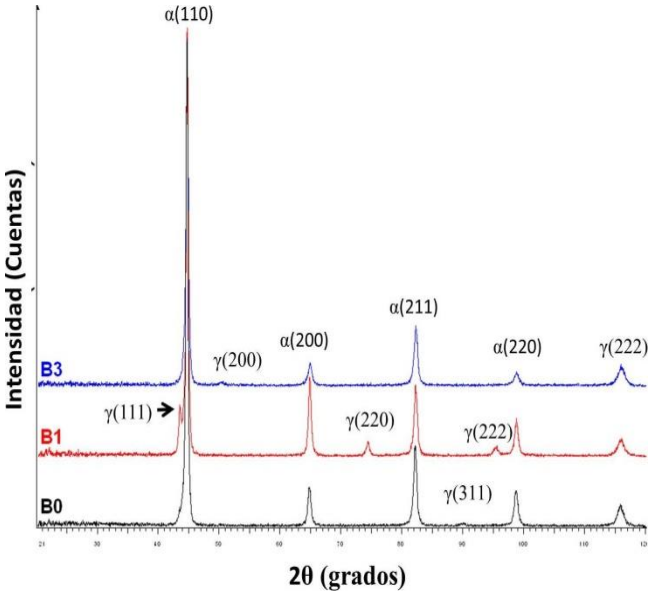


Figura 2. Espectros de difracción de rayos-X de los diferentes aceros de fase compleja en la condición de colada.

Diagramas TTT teóricos

En la figura 3 se presentan los diagramas TTT obtenidos en JMatPro. Éstos indican las fases que se pueden formar a distintas temperaturas durante el enfriamiento, que son críticas para la obtención de microestructuras específicas.

Para el acero CP-B0 se puede notar que la región de la bainita se encuentra desplazada más a la izquierda, en comparación con los aceros microaleados con boro, que la desplazan más hacia la derecha; situación que corrobora el efecto de templabilidad que genera el boro en los aceros. Por lo tanto, el tiempo disponible para templar el acero CP-B0, antes de tocar la nariz de la curva de la bainita, es de 10 segundos, mientras que para el caso de los aceros CP-B1 y CP-B3 es de 50 segundos, no percibiéndose un mayor efecto en la templabilidad del acero al aumentar de 16 a 60 ppm B en el acero CP. En consecuencia, elementos tales como el B, Mo, Cr y el Mn actúan como gammágenos, ampliando y estabilizando el campo de la austenita.

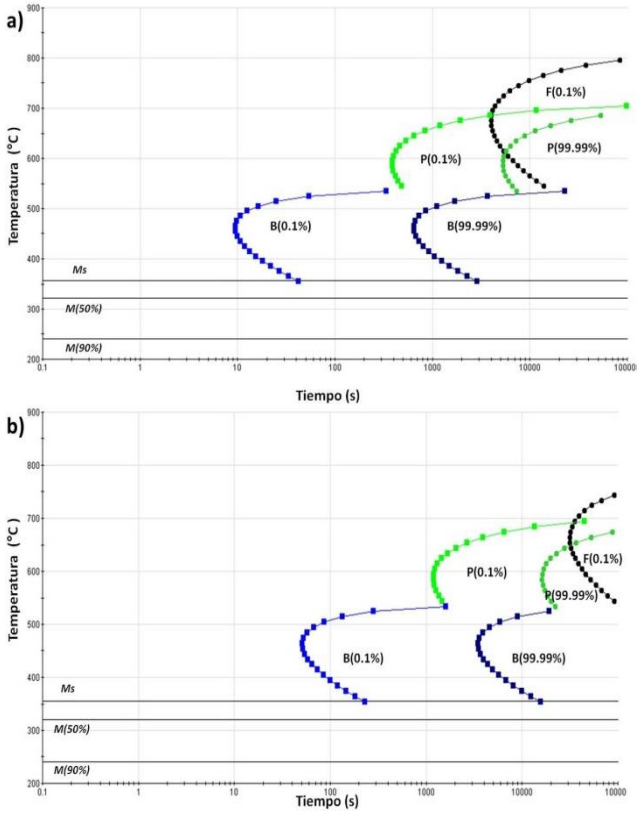


Figura 3. Diagramas TTT teóricos obtenidos en JMatPro para el acero: a) CP-B0 y b) CP-B1 y CP-B3.

Tratamiento de homogenizado

En la figura 4 (a, c, d) se observa la microestructura obtenida después del tratamiento de homogenizado, en donde persiste la componente de colada, con lo que es evidente que el tiempo de permanencia en el horno modificó no tan significativamente la microestructura. Consecuentemente, para lograr destruir por completo la estructura dendrítica, es necesario modificar parámetros del ciclo térmico. Sobrepuesto se encuentran acercamientos a la microestructura, donde se observa austenita retenida en los límites de grano en un color blanco brillante, siendo muy evidente para el acero CP-B1, en menor fracción para CP-B3 y no presente en CP-B0. En efecto, dicho comportamiento ha sido predicho según los resultados de DRX presentados anteriormente.

Por otro lado, en la figura 4 (b, e, f) se presenta a mayor detalle la microestructura, evidenciándose la presencia de microconstituyentes tales como la bainita y la perlita, obtenidas de acuerdo al lento enfriamiento. Adicional a ello, se observan carburos que precipitaron en el acero, por ejemplo, en CP-B3, alojados en los límites de grano.

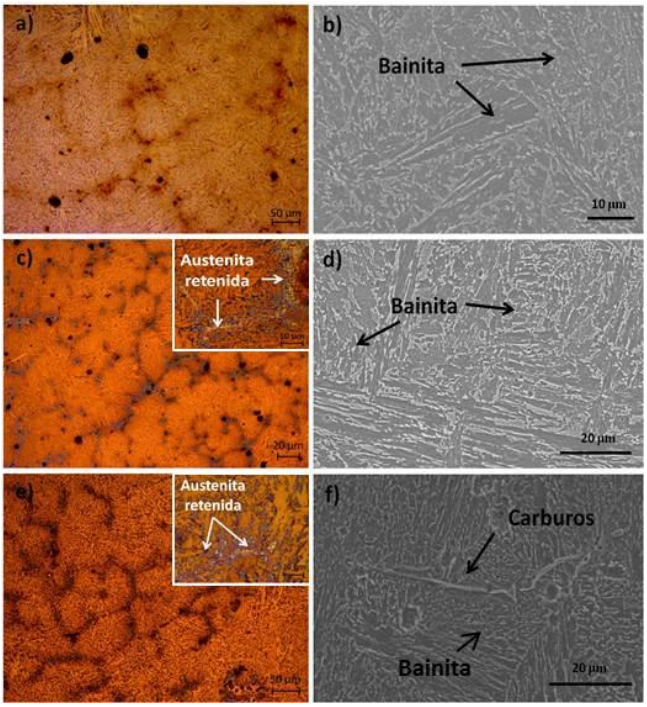


Figura 4. Microestructura del acero CP con tratamiento térmico de homogenizado: a, c, e) Micrografías de MO para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente, y b, d, f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente.

Temple

En la figura 5 se observa la microestructura después del tratamiento de temple. En general, la conversión de austenita a martensita es evidente, sin embargo, existen pequeñas cantidades de bainita, en mayor proporción y, de ferrita, en menor proporción; conservándose la condición de fase compleja. Este efecto se hace más notable en el acero CP-B1, ya que el boro también promueve a la formación de bainita en aceros con bajo contenido de carbono y alta aleación (Baker, 2016). Así, la martensita tiene la característica forma de *"V"* y/o *"Z"*. Es bien sabido que para alcanzar una buena transformación martensítica es necesario el enfriamiento rápido para que la austenita metaestable alcance la temperatura M_s y se inhiban las reacciones difusionales, que nuclean la ferrita, bainita y perlita (Pastor, 2015).

Además, en aceros de alta aleación, la martensita puede adoptar una estructura diferente a la cúbica centrada o tetragonal. En el caso específico de esta investigación, la morfología de la martensita corresponde a placas, una martensita atérmica, con distintos tamaños y direcciones, como resultado de su crecimiento en la fase austenítica justo hasta su encuentro con un límite, ya sea de otra placa o de grano, que se interponga a su crecimiento (Yue-jun et al., 2006). Es decir, tiene una forma lenticular.

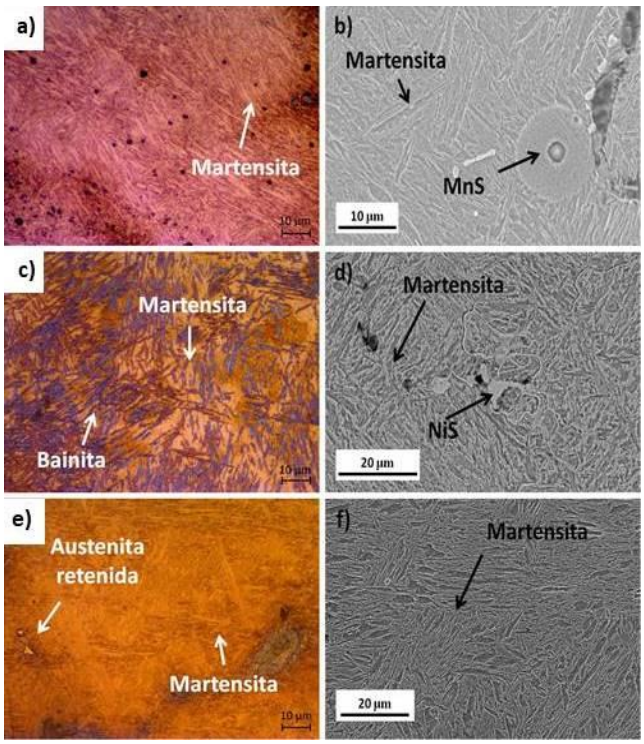


Figura 5. Microestructuras de acero CP con tratamiento térmico de temple: a, c, e) Micrografías de MO para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente, y b, d, f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente.

Temple y revenido

La figura 6 muestra las micrografías correspondientes a los aceros CP en la condición de temple y revenido. En el CP-B1, además de contener martensita revenida se conserva una fracción apreciable de bainita. Lo que se debe de notar, en total de aceros revenidos, es que la martensita revenida no es una fase ni es ya martensita, sino que en su lugar se han formado finas partículas de cementita en una matriz ferrítica (Di Schino et al., 2018).

Por lo tanto, el efecto primordial del revenido es cambiar la estructura cristalina distorsionada del acero tras el temple para alcanzar microconstituyentes más estables, por causa del proceso difusional durante el calentamiento, obteniéndose una ganancia en propiedades mecánicas, tales como la tenacidad. Estos agregados microestructurales tienen igual morfología que la bainita, tal y como se observa en las micrografías de los tres aceros. Además, las micrografías contienen zonas donde se observan partículas precipitadas burdas, sobretodo alojadas en los límites de grano.

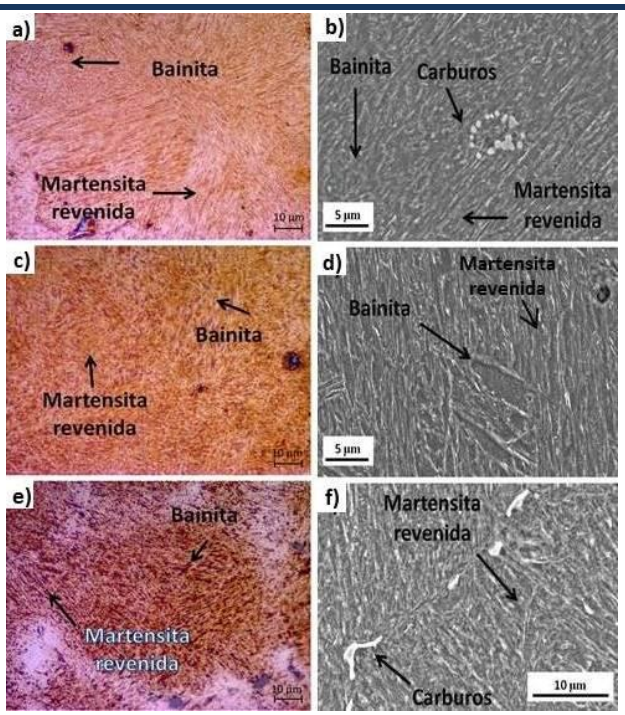


Figura 6. Microestructuras de acero CP con tratamiento térmico de temple y revenido: a, c, e) Micrografías de MO para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente, y b,d,f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente.

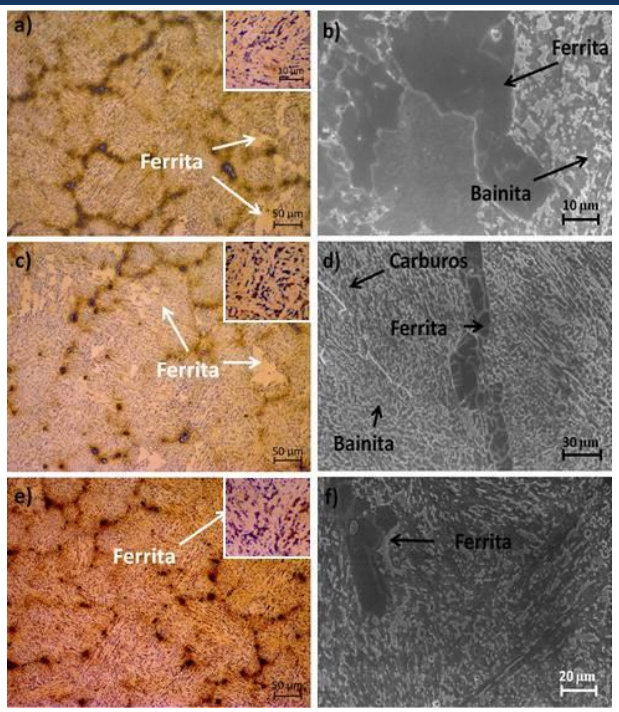


Figura 7. Microestructuras de acero CP con tratamiento térmico de recocido: a, c, e) Micrografías de MO para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente, y b, d, f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente. B1 y CP-B3, respectivamente, y b, d, f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente.

Recocido

La microestructura que se obtuvo en el tratamiento térmico de recocido fue una mezcla de ferrita con agregados de perlita gruesa y una fracción pequeña de bainita, tal y como se observa en la figura 7, para los tres aceros CP. Para notar a mayor detalle la presencia de la perlita, intencionalmente se ha sobrepuesto un acercamiento a ésta.

Es evidente que persiste la componente de solidificación, donde el acero CP-B1 contiene la mayor fracción de ferrita, en menor proporción el acero CP-B0 y CP-B3, con el menor contenido. Esta ferrita se ha formado a partir de los límites de grano, a través de la descomposición de la austenita, según lo predicen los diagramas TTT teóricos.

Normalizado

La figura 8 presenta la microestructura obtenida con el tratamiento térmico de normalizado, donde también se obtuvo perlita y ferrita. La morfología de ésta se muestra más fina en comparación con el tratamiento de recocido. Al realizarse un enfriamiento al aire, se puede promover la formación de austenita retenida que se presenta en los límites de grano. Conforme aumenta el contenido de boro en estos aceros se nota un incremento en el contenido de segundas fases en la microestructura.

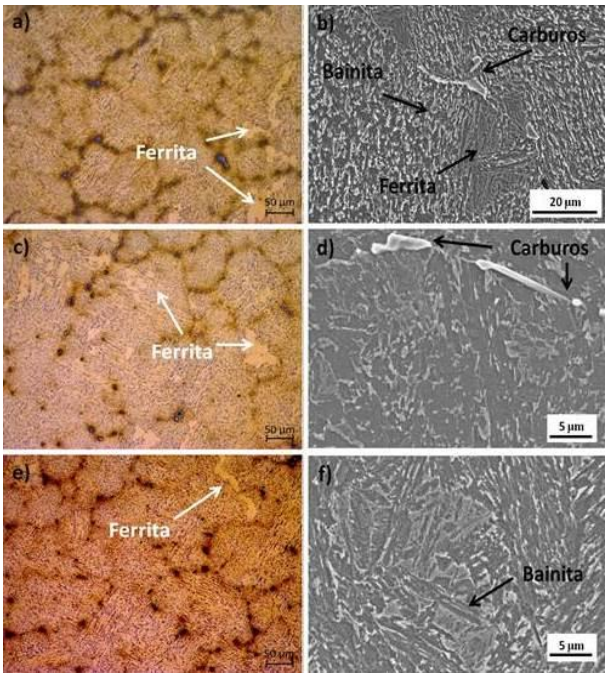


Figura 8. Microestructuras de acero CP con tratamiento térmico de normalizado: a, c, e) Micrografías de MO para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente, y b, d, f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente.

Temple y partición de un paso

Con este particular tratamiento se pretende formar martensita a partir de austenita retenida. En la figura 9a muestra una notable cantidad de carburos que se formaron durante este tratamiento, se pueden observar con mayor claridad en campo oscuro (ver figura 9b). Este tratamiento muestra martensita en los tres aceros y para aquellos aleados con B exhiben una proporción considerable de carburos (ver figura 9 c-f), en comparación con el acero de referencia.

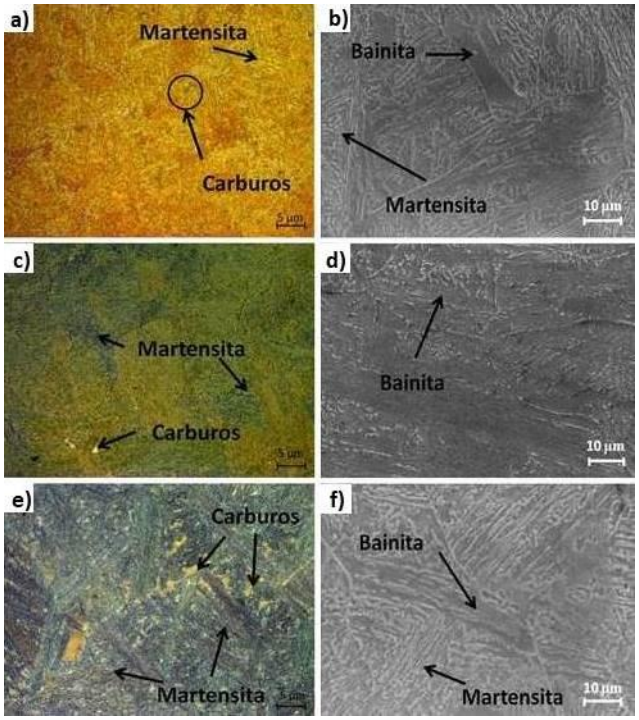


Figura 9. Microestructuras de acero CP con tratamiento térmico de temple y partición: a, c, e) Micrografías de MO para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente, y b, d, f) Micrografías de MEB para CP-B0, CP-B1 y CP-B3, respectivamente.

Caracterización mecánica

En la figura 10 se muestra el perfil de microdureza de cada acero CP en cada tratamiento térmico. La dureza promedio en el homogenizado es más notoria en el acero CP-B3 (*inciso a*), que contiene mayor porcentaje de boro, con en valor de 334.8 HV. En el caso del temple se presentan las mayores durezas respecto de todos los tratamientos efectuados, alcanzándose el valor más alto de 455.3 HV en el acero CP-B3 (*inciso b*). En este sentido, existe un efecto de endurecimiento, por un lado, dependiendo del contenido de carbono, la martensita es muy frágil y dura, sobretodo porque la martensita formada posee un tamaño de cristal vinculado directamente con el aumento de volumen, lo cual genera tensiones internas. Por el otro, los elementos de aleación y microaleación se disuelven sustitucional e intersticialmente en la austenita y martensita, provocando una deformación pequeña, reflejándose esto también sobre la dureza del acero. Además, las tensiones de carácter térmico, debidas a las altas velocidades de enfriamiento, influencian dicha dureza. Es por ello que se hace necesario aliviar dichas tensiones a través del revenido. En el *inciso c*, se puede observar como la dureza disminuye hasta en 40 unidades de dureza HV en el acero CP-B3, respecto de los otros aceros.

En este sentido, es necesario enfatizar que el objetivo de aplicar el revenido no es para eliminar los efectos del temple, sino modificarlos, disminuyendo la dureza y la resistencia, ganando tenacidad. Así, el revenido se produce como consecuencia de la inestabilidad de la martensita, que tiende a volver a fases estables cuando es calentada por debajo de la temperatura intercrítica Ac_1. Para el caso de los tratamientos de recocido y normalizado (*incisos d y e*), se observa una tendencia similar debido a la fracción de ferrita formada, siendo más alta la dureza en el acero CP-B3.

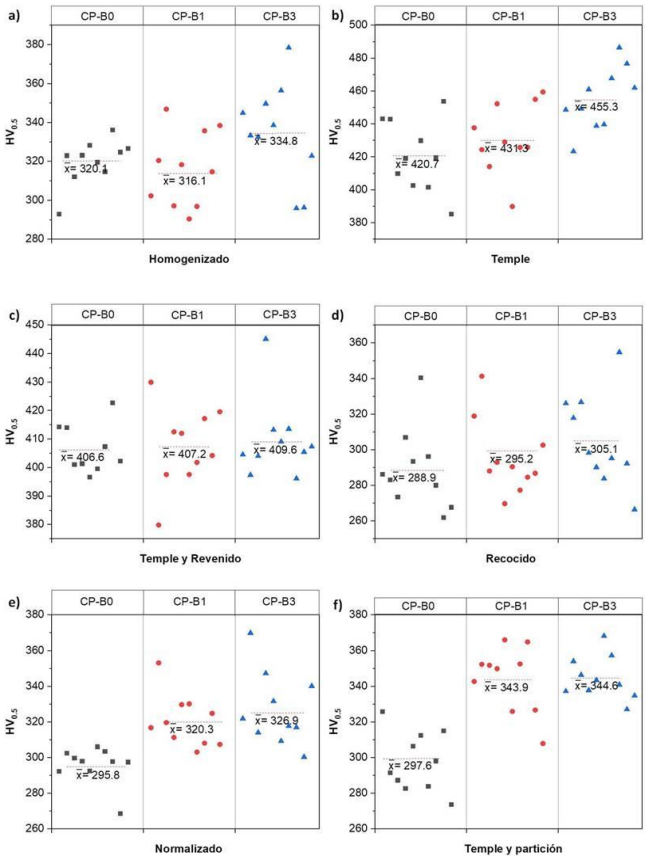


Figura 10. Perfil de microdureza $HV_{0.5}$ en aceros CP con diferentes tratamientos térmicos: a) Homogenizado, b) Temple, c) Temple y revenido, d) Recocido, e) Normalizado y f) Temple y partición.

Sin embargo, en el caso específico del tratamiento de temple y partición, los aceros CP-B1 y CP-B3 presentan

las durezas más altas, y muy similares entre sí, en comparación con el acero CP-B0, pero mucho más bajas que aquellas obtenidas únicamente por temple, tal y como se observa en el *inciso f*. Es sabido que los aceros tratados por temple y partición forman parte de la tercera generación de aceros AHSS y cada día se van abriendo paso para potenciales aplicaciones en la industria automotriz, debido al tipo de propiedades mecánicas que se pueden alcanzar (Speer et al., 2005). Por lo tanto, la diferencia de los resultados alcanzados en el temple y partición, respecto de aquellos reportados en otras investigaciones, recaen en el hecho de la condición microestructural de partida; en este caso de colada.

Finalmente, es evidente que la adición de boro al acero CP mejora notablemente su dureza, sobre todo debido al efecto de endurecimiento por solución sólida, al promoverse la formación tanto de martensita como de bainita, más que por fenómenos de precipitación.

Conclusiones

Mediante diferentes tratamientos térmicos fue evaluada la evolución microestructural de un acero de fase compleja en condición de colada. Notablemente la microadición de boro mejora la templabilidad del acero, abriendo el campo de la austenita. Microconstituyentes tales como ferrita, martensita, bainita y perlita fueron identificadas, conservándose el carácter multifásico. Sin embargo, es notable la persistencia, en mayor o menor proporción, de la componente de colada tras cada tratamiento.

El hecho de aplicar el temple y partición no causa una mejora en el comportamiento del acero; siendo más relevantes los resultados de microdureza en su similar de temple y revenido, para las condiciones en las cuales se trató térmicamente. Finalmente, existe un efecto benéfico del boro en el acero CP, siendo muy notorio cuando se microalea con 60 ppm, actuando sobre todo en solución sólida, e inclusive, promoviendo la formación de martensita y bainita en todos los casos.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Facultad de Química - UNAM por el financiamiento del proyecto PAIP 5000-9168. Al profesor I. Guadarrama-Hernández y al profesor F. Gutiérrez-López de la ESIQIE-IPN por el apoyo en la fabricación del acero en sus intalaciones. Así mismo, a los profesores S. García-Galán (FQ-UNAM), G. Arámburo-Pérez (FQ-UNAM), I. Chaparro-Reyes (FQ-UNAM), J.F. Flores-Álvarez (FQ-UNAM), A. Tejeda (IIM-UNAM), S. Tehucanero-Nuñez (IF-UNAM), P. López (FI-UNAM) y al M.enC. J.R. González-Parra (FI-UNAM) por su apoyo en la parte experimental, al facilitar el uso de equipo e instalaciones.

Referencias

Barker T. N. (2016). Microalloyed steels. *Ironmakinmg and Steelmaking*, 43, 264-307

Di Schino A., Corradi M. (2018). Quenching and tempering (Q&T) effect on steel for forging with Cr and Mo addition. *Metalurgija*, 4, 307-309

Fonstein N. (2015). Advanced High Strength Sheet Steel: Physical Metallurgy, Design, Processing and Properties. Ed. Springer, 327, 328

Keeler S., Kimchi M., Mooney P. J., (2017). Advanced High-Strength Steels Application Guidelines, Version 6.0.

Klemradt U., Rieger T., Herrmann K., Carmele D., Meyer S., Lippmann T., Stark A., Bleck W. (2012). Monitoring of heat treatment processes by high energy synchrotron radiation. *Acta Physica Polonica*, 121, 39-43

Madías J. (2016). Avances tecnológicos: Aceros de temple y partición. *Acero Latinoamericano*, 558, 44-51

Nanda T., Singh Vishal., Singh Virender., Chakraborty A., and Sharma S. (2016). Third generation of advanced high strength steels: Processing routes and properties. *J. of Materials Design and Applications*, 233, 209-238

Pastor M. A. (2015). Estudio de la transformación martensítica, optimización de la microestructura y prevención de la rotura frágil en piezas coladas de acero X38CrMoV5-1 de alta resistencia. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, España.

Shaw J., Heenan W., Smith V. (2002). ULSAB-AVC (Advanced Vehicle Concepts): A Solution for Today (Engineering, Life Cycle Inventory and Cost Analyses). *American Council for an Energy-Efficient Economy*, 1, 117-131

Speer J. G., Rizzo F. C., Matlock D. K., Edmonds D. V. (2005). The "quenching and partitioning" process: Background and recent progress. *Materials Research*, 8, 417-423

Tamerhiro H., Murata M., Habu R., Nagumo M. (1987). Optimum microalloying of niobium and boron in HSLA steel for thermomechanical processing. *Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan*, 27, 120-129

Thomas G. A., Danoix F., Speer J. G., Thompson S. W., Cuvilly F. (2014). Carbon Atom Re-Distribution during Quenching and Partitioning. *ISIJ International*, 54, 2900-2906.

Yue-jun L., Yi-min L., Bo-yun H. (2006). Apparent morphologies and nature of packet martensite in high carbon steels. *International Journal of Iron and Steel Research*, 13, 40-46

Nanoquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Análisis espectroscópico de las propiedades optoelectrónicas de las nanopartículas de TiO_2

Espinoza–Tapia Julio César[1]*, Sánchez–Viveros José Manuel[2], Hernández–Jiménez Miguel Sergio[1]
Barrera–Calva Enrique[3], Vigueras–Ramírez Juan Gabriel[1], Morales–Ibarria Marcia Guadalupe[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 – Lerma, Departamento de Procesos Productivos. Av. de las Garzas No. 10 Col. El Panteón, Lerma de Villada, Estado de México, C.P. 52005. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina Iztapalapa Ciudad de México C.P. 09340. México.

*Autor para correspondencia: jespinoza@correo.cua.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
19/septiembre/2019

Palabras clave:
Nanopartículas, semiconductores, TiO_2 Anatasa

Keywords:
Nanoparticles, semiconductors, TiO_2 Anatase

RESUMEN

En el presente trabajo se hace énfasis en las diferentes propiedades que presentan los nanomateriales al interaccionar con la luz y los distintos fenómenos que ocurren cuando interacciona un haz luminiscente con una superficie solida (tales como son la reflexión, difracción, transmisión, absorbancia, entre otros); adicionalmente se incluye una breve explicación físico–matemática y la importancia que tienen estos fenómenos en las diferentes técnicas espectroscópicas en el estudio de nanopartículas. Experimentalmente se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 anatasa por el método sonoquímico ultrasónico, se analizaron y se compararon con un TiO_2 anatasa comercial Degussa P–25 mediante espectroscopia de DRX, UV–Vis, Infrarrojo, Raman y Fotoluminiscencia (fluorescencia); y se confirmó que las propiedades ópticas del semiconductor se modifican a causa del contar tamaños de partícula a escala nanométrica. Para valorar las propiedades optoelectrónicas se utilizó una evaluación fotocatalítica para la degradación de colorante textil (RL6).

ABSTRACT

In this work emphasis is placed on the different properties that nanomaterials present when interacting with light and the different phenomena that occur when a luminescent beam interacts with a solid surface (such as reflection, diffraction, transmission, absorbance, among others); additionally, a brief physical-mathematical explanation is included and the importance of these phenomena in the different spectroscopic techniques in the study of nanoparticles. Experimentally anatase TiO_2 nanoparticles were synthesized by the sonochemical ultrasonic method, analyzed and compared with a commercial anatase TiO_2 Degussa P-25 by DRX, UV-Vis, Infrared, Raman and Photoluminescence (fluorescence) spectroscopy; and it was confirmed that the optical properties of the semiconductor are modified due to the counting of nanoscale particle sizes. To assess the optoelectronic properties, a photocatalytic evaluation for the degradation of textile dye was found (RL6).

Introducción

La luz es una frecuencia electromagnética, y es también una energía cuantizada (emitida en ciertas cantidades); que está compuesta por ciertas entidades corpusculares denominados fotones y además presentan un fenómeno cuántico comprobado la "dualidad onda – partícula", en la cual las partículas presentan comportamientos de ondas en ciertos experimentos y aparecen como partículas localizadas en otros experimentos. La radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de onda, pero esta radiación al hacer contacto con la estructura molecular de un compuesto o un reactivo ha impulsado avances importantes dentro del conocimiento científico (Espinoza, 2016).

Como la luz es una frecuencia electromagnética y a la par es una energía, provocado por la combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan en el espacio mediante un movimiento ondulatorio; y la energía proporcionada por dichas ondas será proporcional a la frecuencia de las mismas, por tal motivo mientras mayor sea la frecuencia de la onda mayor será su energía. Retomando los términos anteriores con los criterios de la mecánica cuántica podemos expresar la cantidad de energía transportada en función de la longitud de onda, mediante la expresión desarrollada por la Ecuación De Broglie (Ec. 1); en donde ΔE es la Energía (J), h es la Constante de Planck (6.62×10^{-34} J s), c es la Velocidad de la luz (299 792 458 m/s), v es la Frecuencia y λ es la Longitud de onda (Chang, 2008).

$$\Delta E = hv = hc/\lambda \qquad (1)$$

La energía otorgada por la luz (por sus diferentes longitudes de onda) se utiliza hoy en día en el análisis de diversos nanomateriales; y la espectroscopia es una herramienta que se obtuvo a partir de la irradiación de un haz luminiscente a los átomos de un compuesto, y dependiendo de la longitud de onda que se utilice y la muestra en cuestión se tendrá como resultado un espectro del compuesto analizado, por lo cual existen diversos tipos de espectroscopia como son la vibracional o rotacional de moléculas poliatómicas que son aquellas en las cuales los átomos de los compuestos reciben la energía suficiente para realizar diferentes movimientos; y también tenemos a la espectroscopia electrónica que es aquella en la cual las muestras reciben la energía suficiente para conseguir la transición de los electrones entre diferentes capas o niveles atómicos (Requena, 2004).

Dentro de las técnicas espectroscópicas existe la Difracción de Rayos X (DRX) que es una técnica que resulta útil para reconocer arreglos estructurales en compuestos inorgánicos, además de reconocer el entre las diferentes fases de un compuesto que presente polimorfismo, esta técnica se basa como su nombre lo indica en el fenómeno de difracción, en cual se produce una desviación de los rayos luminiscentes cuando interaccionan con un cuerpo; en esta técnica la longitud de onda que incide es de un tamaño cercano a 1×10^{-10} nm, lo cual indica que tiene la capacidad de pasar entre los enlaces atómicos (Skoog, 2008). Otra de las técnicas espectroscópicas son aquellas que promueven la transferencia electrónica o movimiento de electrones a aquellos compuestos conductores y semiconductores gracias al efecto fotoeléctrico; dicho fenómeno se lleva a cabo gracias a que la energía que recibe un compuesto es la suficiente para que un electrón que se encuentra en la capa más alejada al núcleo (banda de conducción) pase a la capa siguiente (banda de valencia), este tipo de análisis se llevan a cabo con la energía proporcionada por la luz ultravioleta y la luz visible (longitudes de onda entre los 950–110 nm) y su fundamento se basa en la absorbancia (cantidad de luz que se incide en una muestra y queda atrapada) o la transmitancia (cantidad de luz que se incide en una muestra y no queda atrapada) (Rouessac, 2003).

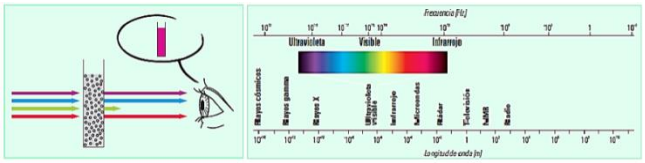


Figura 1. Fenómeno de absorción y transmisión de luz (izq.), y el espectro electromagnético (der.)

Las técnicas que nos proporcionan información de transición electrónica son la espectroscopia de UV – Vis (determinamos anchos de banda y conocemos si un material presenta propiedades conductoras) y la fotolumiscencia (técnica que nos indica si un material presenta propiedades luminiscentes generadas por transiciones electrónicas) (Skoog, 2008; Rouessac, 2003). Por ultimo pero no menos importante podemos mencionar a las espectroscopias vibracionales que son aquellas que le proporcionan energía suficiente a la molécula para propiciar la vibración o rotación de sus átomos; esta se lleva a cabo mediante rayos luminiscentes con longitud de onda entre los 0.4 y las 0.7 micras, el fenómeno de análisis se lleva a cabo gracias a la absorbancia o transmitancia en una muestra y las técnicas que se utilizan para este tipo de espectroscopia son el análisis por Infrarrojo (útil en la identificación de compuestos) y el análisis por Raman (Chang, 2008; Rouessac, 2003). El avance científico y tecnológico que tenemos hoy en día se lo debemos en gran medida a la nanotecnología, porque gracias al estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicaciones de los materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la

materia a una escala nanométrica se obtienen nuevas propiedades las cuales no son posibles fuera de la escala nanométrica. Para afirmar que estamos trabajando en una escala nanométrica es necesario el contar con tamaños cercanos a los 1 X 10^{-9} m (se puede considerar un compuesto nanométrico se llega hasta los 50 X 10^{-9} m) (Gnaser, 2004).

Metodología

Para corroborar las bondades de las diferentes técnicas espectroscópicas anteriormente mencionadas, se recurrió al método de síntesis por sonoquímica ultrasónica (González, 2011) para la preparación de nanopartículas de TiO_2 anatasa y además se utilizó el TiO_2 anatasa comercial (Degussa P – 25) Sigma – Aldrich para contar como referencia.

A los materiales se les realizo un análisis estructural mediante DRX (en un equipo Philips Xpert, Cu-Kα, λ = 0.15409 nm) velocidad de barrido de 0.02 °/s, 45 kV y 40 mA, y recurriendo a la ecuación de Debye – Scherrer se determinó el tamaño de cristal de ambas muestras; posteriormente se recurrió al análisis de UV–Vis (equipo Varian–Cary I de sólidos, equipado con esfera de integración y referencia de MgO) y a la relación de Tauc para determinar el ancho de Bandgap de los materiales. Se recurrió al análisis vibracional mediante FTIR (equipo Perkin Elmer Frontier con ATR para muestras solidas) y Raman para encontrar las vibraciones características (y corroborar el efecto de un tamaño nanométrico), por último, se observó mediante fotoluminiscencia de fluorescencia (excitación y emisión) en un equipo Varian de ambas muestras para confirmar el cambio en las propiedades ópticas generadas por contar con tamaño nanométrico.

En la evaluación fotocatalítica se empleó un sistema de reducción conformado por un reactor de cuarzo por lotes con chaqueta de recirculación (para controlar la temperatura), en donde se utilizó una lámpara UV comercial en espiral (10 W y con λ = 365 nm) como fuente luminiscente, y las evaluaciones se desarrollaron a presión atmosférica (101.021 KPa en la CDMX) y temperatura ambiente (297 K). En cada análisis se empleó una solución de 250 ml de una solución acuosa de colorante textil Rojo Lanasol No. 6 (RL6) de 50 ppm; las reacciones se realizaron durante periodos de 180 min cada evaluación, también se adicionaron 0.25 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente iniciador de radicales; y en cada reacción se utilizaron 250 mg de fotocatalizador, y por último el comportamiento cinético se monitoreo mediante espectroscopia de UV–Vis.

Resultados y discusión

Dentro del análisis realizado a las muestras de TiO_2, el análisis de DRX nos muestra las señales características a la fase anatasa a los 25° (101), 38° (004), 48.4° (200), 54.1° (105), 55.1° (211) y 63.2° (204); lo que confirma la presencia de dicha fase en los materiales analizados. Adicionalmente empleando la ecuación de Debye–Scherrer se determinó el tamaño de cristal del TiO_2 comercial 59.8 nm; y el tamaño de cristal del material sintetizado 30.2 nm.

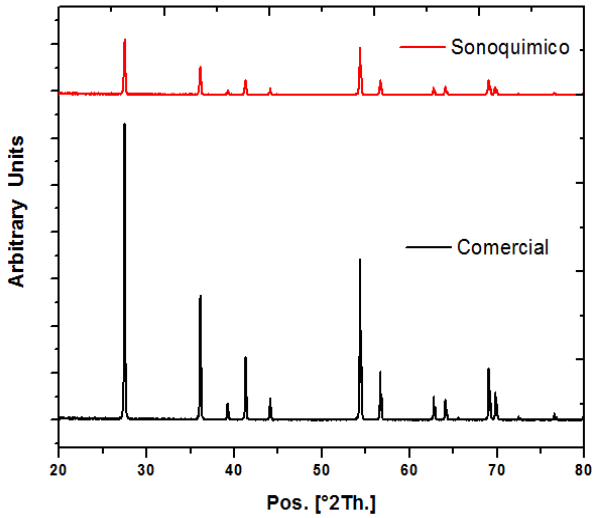


Figura 2. Patrones de DRX de las muestras de TiO_2.

Adicionalmente se realizó el análisis mediante espectroscopia de UV–Vis de sólidos y recurriendo al método de Tauc (López, 2012) se determinó que el tamaño de la brecha prohibida del material sintetizado es menor en comparación al material comercial (3.18 eV y 3.40 eV respectivamente)**; e**sto gracias a la presencia de un fenómeno de confinamiento cuántico en las muestras con un menor tamaño de cristal. En base a los datos obtenidos con el análisis de UV–Vis es posible el conocer que las muestras de análisis presentan propiedades fotoluminicentes, por lo cual en el primer paso del análisis se lleva a cabo una excitación de los electrones de la muestra (para generar el salto a la banda siguiente), y en el caso de nuestras muestras esta excitación se logró a los 255 nm; posteriormente dentro del proceso existe un decaimiento del electrón a un nivel inferior el cual se puede dar en uno o varios pasos (debemos recordar que en cada disminución existe desprendimiento de energía en forma de luz), y para nuestro caso en particular se llevó a cabo en dos etapas desprendiendo energía a los 255 nm y a los 237 nm.

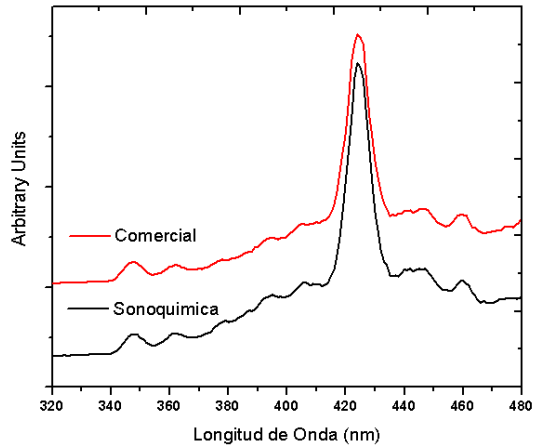


Figura 3. Espectros de excitación (428 nm).

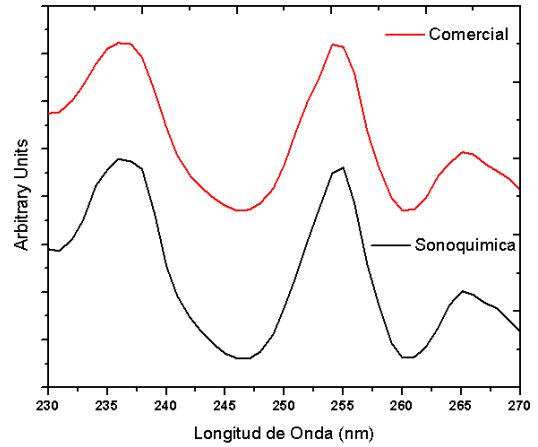


Figura 4. Espectros de emisión (255 y 237 nm).

En el caso del análisis vibracional de las muestras la espectroscopia por infrarrojo (FTIR) nos mostró las bandas típicas para los grupos funcionales de OH (aprox. a los 3500 cm^{-1}) lo que nos indica la presencia de humedad en ambas muestras y también se distingue una señal de baja intensidad a los 1600 cm^{-1} típica de los enlaces terminales de C – O (Wen–Bin, 2016), así esta técnica no nos proporciona datos relevantes entre las muestras. Por lo cual se recurrió al análisis por espectroscopia Raman el cual es una técnica que nos detecta las vibraciones prohibidas (Antistockes y Stockes) de la muestra las cuales nos indican las características de una muestra con respecto a su tamaño de cristal y su arreglo estructural.

En la figura 6 se observa que ambas muestras presentan las mismas tres señales típicas de un TiO_2 fase anatasa (400, 525 y 650 cm^{-1}). Esto se debe a que en ambos casos se presenta la misma estructura, es decir el mismo arreglo estructural (como se corroboro por DRX); pero también se vislumbra que las intensidades de las señales de la muestra sintetizada son menores a las señales de la muestra comercial, esto se debe a que como el tamaño de los cristales de TiO_2 en la muestra sintetizada se presentan un menor número de señales prohibidas debido al menor tamaño del cristal, por lo cual nuevamente se confirma que la muestra comercial presenta un mayor tamaño de cristal.

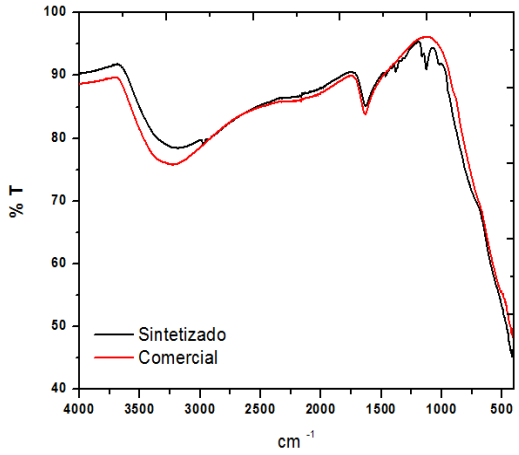


Figura 5. Espectros de vibración FTIR del TiO_2.

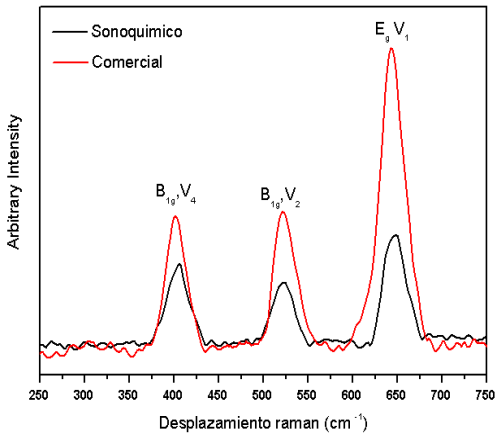


Figura 6. Espectros de vibración Raman del TiO_2.

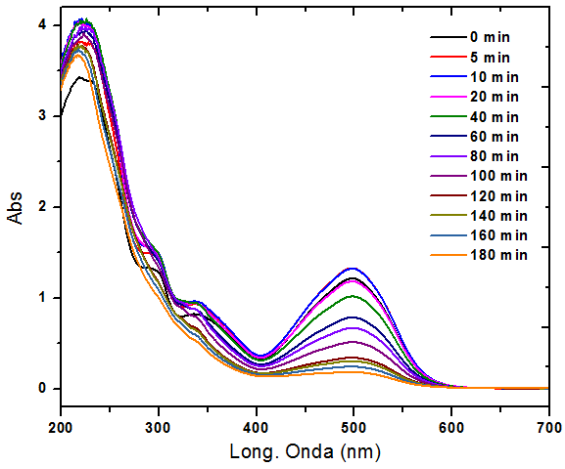


Figura 7. Comportamiento de degradación del RL6 empleando TiO_2 sintetizado.

Para la evaluación fotocatalítica se recurrió a las bandas características de absorción obtenidas para la molécula del RL6, en espectroscopia de UV–Vis para líquidos, las cuales se observan en la Figura 7; y utilizando la ley de Lamber–Beer se determinó la concentración durante los diferentes intervalos de tiempo durante las pruebas de evaluación.

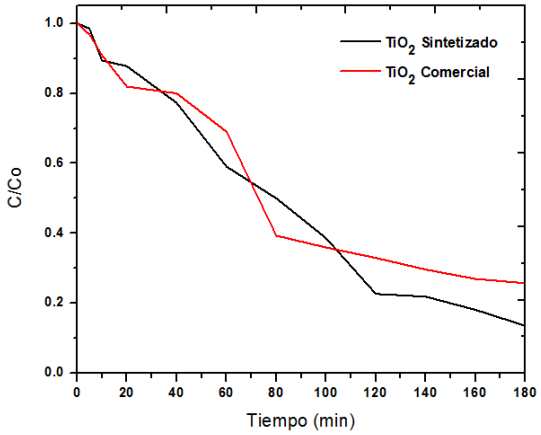


Figura 8. Curva de degradación fotocatalitica del RL6.

La degradación fotocatalítica del RL6 (ver Figura 8), se obtuvo mediante el monitoreo de la disminución de la concentración con respecto al tiempo; y se determinó empleando la relación C/C_0, donde C_0 es la concentración inicial y C es la concentración que varía en función del tiempo (t = 20, 40, 60, 180 min). Después de la evaluación se observó que con el TiO_2 comercial se logró un 74% de degradación y con el caso del TiO_2 sintetizado se obtuvo un 86 % de degradación.

Conclusiones

En el presente trabajo se corroboró que el modificar el tamaño de partícula de un material inorgánico modifica sustancialmente las propiedades físicas (ópticas) del mismo esto se observó específicamente al determinar el tamaño de brecha de banda y al observar la intensidad en las señales Stockes y Antistockes de las muestras, y este cambio en las propiedades es ocasionado por el efecto de confinamiento cuántico presente en materiales con tamaño de partícula de escala nanométrica. El contar con un tamaño nanométrico facilita el flujo electrónico de una banda de valencia hacia una banda de un nivel superior lo cual resulta en que las propiedades ópticas se vean mejoraras al contar con tamaño pequeño; adicionalmente las técnicas espectroscópicas son una herramienta eficiente en el análisis de materiales a escala nanométrica y a su vez permiten el diseñar y sintetizar compuestos con estas características.

Adicionalmente cada técnica tiene una aplicación en particular la cual nos proporciona información en base a sus alcances y limitantes, por lo cual es conveniente el conocer las bondades que presentan estas herramientas para así lograr explotar al máximo la información que nos puede proporcionar en un análisis determinado. Por último, un material nanométrico de menor tamaño presenta diferentes propiedades optoelectrónicas, lo cual se comprobó durante la evaluación fotocatalítica.

Agradecimientos

Los autores agradecen al T–128 Laboratorio de DRX de la UAM–I y al Ing. Ricardo Rosas Cedeño por el apoyo en la realización del análisis de DRX.

Referencias

Chang Raymond (2008). Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas, Mc Graw Hill, 3ª Ed. México.

Espinoza Tapia J. C. (2016). Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales, Revista Tendencias en Docencia e Investigación Química, 2, 219–230.

Gnaser H., Huber B., Ziegler C. (2004). Nanocryst. TiO_2 for Photocatalysis, Encyclopedia of Nanotechnology, 6, 505–535.

González Reyes L., Hernández Pérez I., Robles Hernández F.C., (2011). Effect of coarsening of sonochemical synthesized anatase on BET surface characteristics, Chemical Engineering Science, 66, p. 721–728.

López Rosendo, Gómez Ricardo, (2012). Band–gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO2: a comparative study, Journal Sol–Gel Science and Technology, 61, 1–7.

Requena Rodríguez A, Zúñiga Román J., (2004). Espectroscopía, Ed. Pearson Prentice Hall, 1ra Ed., Madrid España, 309 – 359. ISBN: 84-205-3677-6.

Rouessac F., Rouessac A., (2003). Análisis Químico, Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas, Mc Graw Hill, 1ra Ed, España, 137–197. ISBN: 84-481-3785-X.

Skoog Douglas A., James Holler F., Crouch Stanley R., (2008). Principios de análisis instrumental, Cengage Learning Editores, Sexta Edición, México, 335 – 589.

Wen–Bin T. et al., (2016). Dispersion of Titanium Oxide Nanoparticles in Aqueous Solution with Anionic Stabilizer via Ultrasonic Wave, Journal of Nanoparticles 11, 11–24.

Polímeros

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estudio de las propiedades fisicoquímicas y texturales de polímeros acetilénicos y diacetilénicos como cadenas principales y grupos cromóforos en cadenas laterales

Castañón Alonso Sandra Luz[1]*, Esparza Schulz Juan Marcos[1], Báez Pimiento Sandro[2], Domínguez Ortiz Armando[1], Almaraz Girón Marco Antonio[1], Hernández Rojas María Elena[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Área de Fisicoquímica de Superficies. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.
[2]Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Óptica, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510, México.
[3]Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Industrial. Kilómetro 7, vía al Aeropuerto, Manizales. C.P. 4-72. Colombia.

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

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
06/septiembre/2019

Palabras clave:
Polímeros diacetilénicos, óptica no lineal, isotermas de adsorción

Keywords:
Diacetylenes polymers, nonlinear optics, adsorption isotherms

RESUMEN

Se sintetizaron dos polímeros diacetilénicos que contienen grupos polares diacetilénicos y tolanos como cromóforos a través de la técnica de acoplamiento oxidativo. También se realizó un electrohilado de uno de los polímeros para poder observar y hacer un análisis textural comparativo. A partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K se obtuvo el área superficial específica para el polímero 2,5. La isoterma del material refleja las características de sólidos con baja porosidad, lo cual se corrobora con los estudios de microcopía de barrido. Con la finalidad de explorar su afinidad con el dióxido de carbono (CO_2), se obtuvieron las isotermas de adsorción de CO_2 a la temperatura de 298 K, para ambos polímeros.

ABSTRACT

Two diacetylene polymers containing diacetylene polar groups and tolan as chromophores were synthesized through the oxidative coupling technique. An electro-spinning of the polymer was also performed to observe and make a comparative textural analysis. The specific surface area for polymer 2.5 was obtained from the nitrogen adsorption isotherm at 77 K. The isotherm of the material reflects the characteristics of solids with low porosity, which is corroborated by scanning microcopy studies. In order to explore their affinity with carbon dioxide (CO_2), the CO_2 adsorption isotherms at a temperature of 298 K were obtained for both polymers.

Introducción

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los cromóforos para la síntesis de los compuestos tolánicos y diacetilénicos, estos cromóforos son insertados a los monómeros a través de un acoplamiento oxidativo dando como resultado los polímeros **I)** Poli(propargiloxi)benzoato que contiene el cromóforo 4-nitro-4´-*N*, *N*-dietanolaminotolano. **II)** Polihexa 2,4 diinilenen-1,6-dioxi-benzoato, que contiene el colorante 4-nitro-4'-*N*-etil, *N*-2-hidroxietilamino-difenilbutadiino. Se hizo un estudio termogravimétrico para determinar su estabilidad térmica (Sandra L. Castañon et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Recientemente, la incrustación de supramoleculas de polidiacetilenos (PDA) en las matrices y las moléculas huésped se han utilizado para la creación de nano y microescalas bien definidas estructuras y sustancias con propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas (Sang Kyun Chae., et al., 2007). El estudio optoelectrónico de los polímeros, ha sido publicado previamente (Sandra L. Castañon et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

El electrohilado ha demostrado ser un método eficiente para la formación de largas fibras poliméricas con diámetros en el rango de nanómetros a varios micrómetros. En esta técnica se aplica un alto voltaje a un capilar conductor, que está unido a un depósito que contiene una solución de polímero. Una solución concentrada y cargada y es expulsada de la superficie del polímero cuando la carga excede la tensión superficial de la solución del polímero. Se forman fibras poliméricas cuando la corriente en la solución polimérica, impulsada por fuerzas electrostáticas, se mueve a el colector de pantalla con conexión a tierra. La técnica de electrohilado se aplica de forma única a la fabricación rápida y rentable de polímeros conjugados con PDA en forma de microfibras con una gran superficie (Sang Kyun Chae., et al., 2007).

Las grandes cantidades emitidas hacia la atmósfera de gases de efecto invernadero, tales como CO_2 y CH_4, han motivado a la búsqueda de soluciones para su captura utilizando procesos de adsorción cuya ventaja respecto a otros es su bajo costo energético.

En particular para el caso CO_2 se encuentra reportado en la literatura el uso de soluciones de etanolaminas (S.Satyapal, et al., 2001; E. Rinker, et al., 2000). Considerando que los polímeros del presente trabajo poseen átomos de nitrógeno en su estructura molecular, nos interesamos en hacer el estudio sobre sus propiedades de adsorción hacia el CO_2, debido a que el nitrógeno funciona como base de Lewis y moléculas con éstas características han sido ancladas en la superficie de materiales mesoporosos con la finalidad de adsorber grandes cantidades del gas mencionado.

Metodología

Se llevó a cabo las síntesis y la caracterización de dos polímeros, a través de la técnica de acoplamiento oxidativo de Hay. Los polímeros Poli (propargiloxi) benzoato y Polihexa 2,4 diinilenen-1,6-dioxi-benzoato ha sido reportado previamente por los autores.

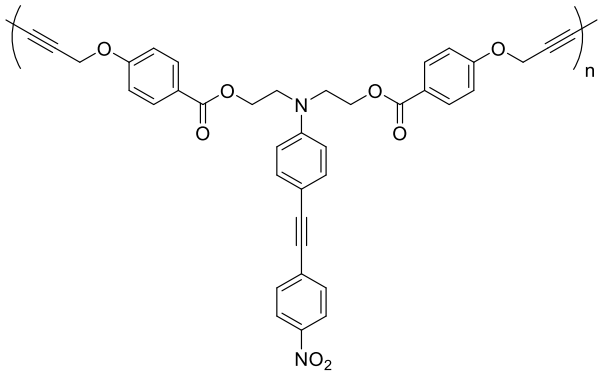


Figura 1. Estructura del polímero **I**.

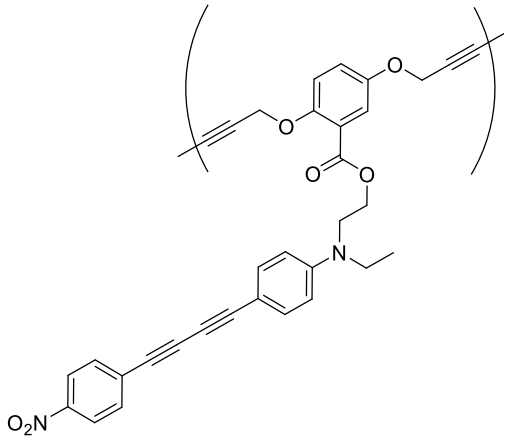


Figura 2. Estructura del polímero **II**.

En la técnica de electrohilado, se comenzó con la preparación de la muestra, para el polímero **II**, se preparó una solución de 20 % en peso del polímero y se disolvió en DMF. Se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

- Distancia de deposición: 11cm de la punta de la aguja hasta el colector de aluminio
- Voltaje aplicado: 12 kV
- Velocidad de flujo: 0.02 mL / h
- Diámetro de la aguja: ¼ de pulgada

Para el estudio de química de adsorción de CO_2, el material se desgasifica previamente utilizando vacío y

aplicando una temperatura de 100 °C por 24 h con la finalidad de asegurar la completa eliminación de impurezas o disolventes presentes en su superficie que interfieran en la interacción del CO_2 con el material. Posteriormente las isotermas de adsorción fueron obtenidas con un equipo volumétrico, marca Quantachrome modelo ASAP 1, la temperatura se mantuvo a 298 K empleando un baño térmico con una precisión de 0.1 K.

Resultados y discusión

Estudio textural

Se determinaron los pesos moleculares a través de la técnica de Comatografía de Permeación en Gel (GPC) para saber el tamaño de los polímeros y así aplicarlo en las diferentes técnicas de estudio (Sandra L. Castañon et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Tabla 1. Determinación del peso molecular promedio de los polímeros por la técnica de Cromatografía de Permeación de Gel (GPC).

Estandar de Referencia: Polimetilmetacrilato			
Polímero	Mn	Mw	Polidispersidad (Mw/Mn)
Polibentol (I)	4289	4809	1.121
Poli 2,5 (II)	8114	12560	1.548

La temperatura de transición vítrea (*Tg*) de los polímeros es suficiente para determinar la temperatura máxima que se puede calentar la muestra en el estudio de adsorción, los valores son: Polímero **I**: 98 °C y para el polímero **II**: 105 °C (Sandra L. Castañon et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Se hizo un estudio en publicaciones previas sobre el comportamiento térmico de los polímeros (Sandra L. Castañon et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Tabla 2. Determinación de propiedades térmicas por Análisis Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termomecánico (TMA).

Polímero	DSC	TMA
Polibentol (I)	Tg=100 °C T_{R1}=140-190 °C	Tg=98 °C
Poli 2,5 (II)	Tg=115 °C T_{R1}=140-195 °C	Tg=105 °C

En la figura 3 podemos observar que en la microscopía de SEM del polímero **I** hay una limitada porosidad y esto está relacionado con la nula adsorción de N_2 razón por la cual no se presenta una baja adsorción de CO_2

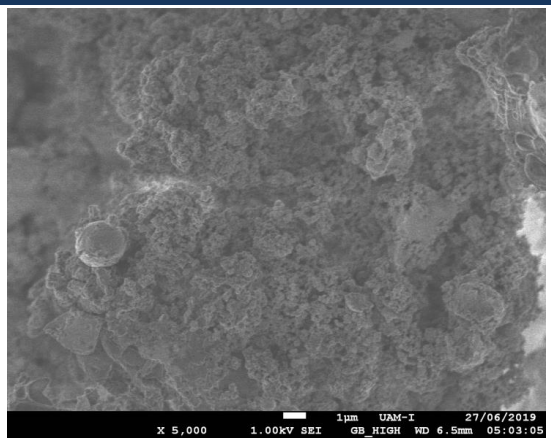


Figura 3. Microscopía SEM del polímero **I**.

En la figura 4 podemos observar la microscopía de SEM del polímero **II** y en consideración al polímero **I** hay una mayor adsorción de N_2 y CO_2.

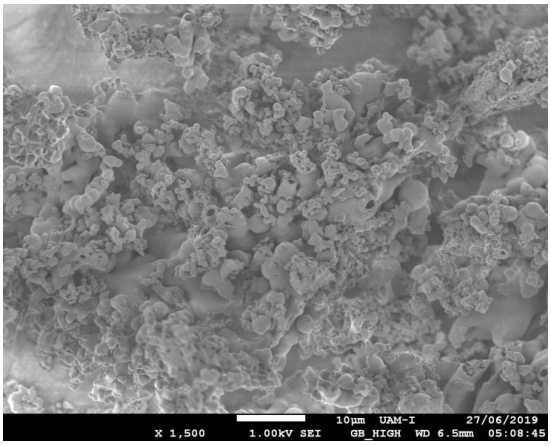


Figura 4. Microscopía SEM del polímero **II**.

Polímero Electrohilado

Lo que obtuvimos fue una película uniforme sobre la superficie, éste efecto probablemente se deba a modificaciones químicas o modificaciones estructurales mecánicas que surgen durante todo el proceso de electrohilado a altos voltajes; tales efectos también pueden producir reacciones de reticulación molecular moderadas, de modo que varios cromóforos permanecen orientados permanentemente y se van conjugando entre sí.

Podemos decir que con base a los resultados obtenidos en el estudio termogravimétrico de los polímeros, hay un comportamiento de reticulaciòn, que puede deberse tanto a la aplicación de un capo eléctrico externo proveniente de la fuente de poder del equipo de elctrohilado o a la tempretura por encima de la *Tg*. Esto lo pudimos corroborar espectroscópicamente por SEM.

En la figura 5 podemos observar la microscopía de SEM del polímero **II** electrohilado y nos está indicando que

cualitativamente hay una distribución más uniforme del colorante presente en la molécula; es decir que hay reacciones de acoplamiento entre los diacetilenos y por lo tanto presenta una respuesta de entrecruzamiento o reticulación.

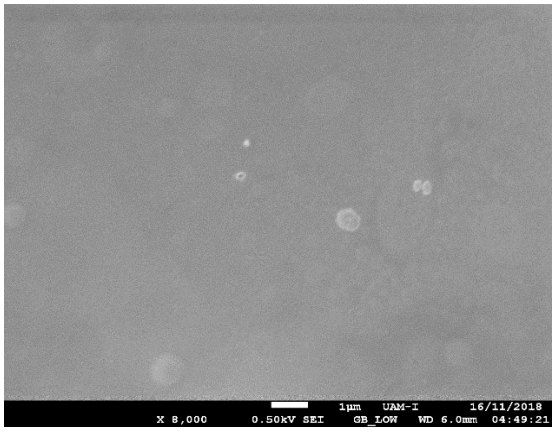


Figura 5. Microscopía SEM del polímero **II** electrohilado.

Estudio de Química de Adsorción de N_2

A partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno (a 77 K) del polímero **II** que corresponde a la figura 6, se aprecia una baja porosidad del material, exhibiendo un área superficial específica de aproximadamente 2.0 $m^2\ g^{-1}$ característica propia de un material no poroso, la isoterma obtenida es tipo IV (a) con un ciclo de histéresis tipo H3, de acuerdo a la IUPAC. La estructura del polímero podría considerarse conformada de espacios entre placas paralelas, dichos espacios presentan dimensiones mayores a los 50 nm. De acuerdo a la isoterma, el volumen total de poro puede considerarse despreciable respecto a otros materiales porosos. Este resultado quizás está correlacionado con la facilidad que posee el polímero para formar películas uniformes, también se llevó a cabo un estudio de microscopía SEM.

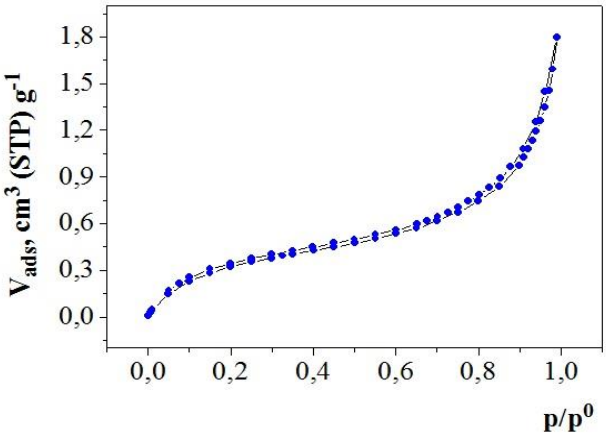


Figura 6. Isoterma de adsorción de N_2 del polímero **II**.

Estudio de Química de Adsorción de CO_2 a 298 K

Se hizo un estudio de química de adsorción de CO_2 para ambos polímeros, ésta metodología nos permite caracterizar la especificidad entre los gases anteriormente mencionados con las matrices poliméricas en presencia de los grupos amino y acetilenos, de tal forma que se tenga mayor preferencia hacia la adsorción de CO_2.

En la figura 7, se muestran las isotermas de adsorción de CO_2 para los dos polímeros. El polímero **II** presentó una mayor capacidad de adsorción de CO_2 respecto al polímero **I**, lo cual puede estar relacionado con la presencia de los dos grupos diacetilenos en su cadena lateral, el triple enlace proporciona una mayor densidad electrónica hacia a molécula de CO_2, este resultado debe de estudiarse con mayor detalle.

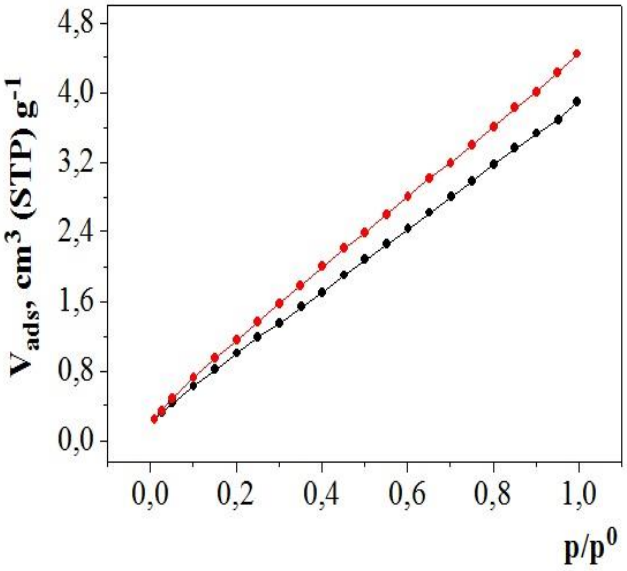


Figura 7. Isotermas de adsorción de los polímeros **I** y **II**.

Como perspectiva se pretende construir las isósteras de adsorción de CO_2 para estudiar la fuerza de interacción polímero-gas utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron para sistemas capilares. Este tipo de estudios ha sido acotado a sistemas porosos por lo que es necesario extenderlo a otro tipo de sistemas no explorados aún y obtener así información relevante sobre el parámetro termodinámico denominado: entalpía isostérica de adsorción. El comportamiento de cada uno de los polímeros que se estudiaron con la técnica de adsorción de CO_2 a temperatura a temperatura ambiente, éste estudio proporciona información sobre adsorción de gases en superficies sólidas.

Conclusiones

Por medio de GPC se determinaron los pesos moleculares de los polímeros, los cuales estuvieron por arriba de 4000 *Mw*.

Se determinaron las propiedades térmicas de los polímeros con ayuda de las siguientes técnicas: DSC, TMA.

Se realizó un polímero electrohilado a través de la técnica de elctrospinning para un análisis microscópico por la técnica de SEM.

Se llevó a cabo un estudio textural y de adsorción para los polímeros estudiados, presentando una baja adsorción de nitrógeno, la adsorción de CO_2 fue mayor para el polímero **II** que para el **I** y esto es lo podemos atribuir a la presencia de un colorante diacetilénico, ya que como lo vimos tanto en el estudio termogravimetrico como el de microscopia SEM del polímero electrohilado y del polímero sin electrohilar nos corrobora nuestra hipótesis.

Agradecimientos

S.L.C.-A. Gracias Ing. Patricia Castillo Ocampo del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica de la DCBI UAM-I por imágenes de SEM, Salvador López Morales por determinación de peso molecular, M.A. Canseco por datos DSC y TMA. M.A. Almaraz-Girón agradece a PRODEP – SEP – México por su beca posdoctoral (Grant 511-6 / 2019-201).

Referencias

Castañón S. L., et al., (2011). The synthesis, characterization and third-order nonlinear optical character of poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) containing a polar aromatic diacetylene. *Dyes and Pigments*, 88, 129-134.

Castañón-Alonso S. L., et al., (2012). Synthesis and overall nonlinear optical characterization of poly(hexa-2,4-diynylen-1,6-dioxydibenzoate) containing 2,2'-(4-((4-nitrophenyl)ethynyl)phenylazanediyl)diethanol. *Materials Chemistry and physics*, 133, 528-540.

Hernandez S., et al., (2002). *Designed Monomers and Polymers*, 5, 125-139.

Rinker E., Ashour S. S., Sandall O. C., (2000). Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of Diethanolamine and Methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4346-4356.

Sang Kyun Chae., et al., (2007). Polydiacetylene Supramolecules in Electrospun Microfibers: Fabrication, Micropatterning, and Sensor Applications. *Adv. Mater.,* 19, 521–524.

Satyapal S., et al; (2001). Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO2 Capture. *Energy Fuels*; 15, 250-255.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Efecto de cargas inertes en las propiedades del concreto polimérico

Padilla Ramírez Amando José*, Panamá Armendáriz Mauricio Iván, Hurtado López Grissel, Flores Bustamante Antonio, López Ruiz Manuel de Jesús

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
*Autor para correspondencia: ajpr@uam.azc.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
04/octubre/2019

Palabras clave:
Concreto polimérico, agregados inertes, BMC reciclado

Keywords:
Polymer concrete, inert aggregates, recycle BMC

RESUMEN

Se presenta un estudio comparativo entre tres tipos de cargas para elaborar concreto polimérico (CP). En particular, las cargas participan en un alto porcentaje en el concreto polimérico. Generalmente entre un 70 al 85% en peso, por lo que su selección resulta importante no solo desde el punto de vista de costos, sino también en las propiedades del CP. Los agregados considerados son: carbonato de calcio o calcita empleado usualmente en CP, reciclado de BMC de desecho y microesferas de bajo peso específico. Los resultados de ensayos físico mecánicos muestran que el BMC puede ser empleado en la elaboración de CP, con la ventaja de tener un costo por litro ligeramente menor a la calcita y de esta manera darle un uso al BMC de desecho. Esto permite potencialmente reducir la contaminación plástica por los desechos de este proceso de termoformado de BMC.

ABSTRACT

This work presents a comparative study between three different fillers for manufacturing polymer concrete (PC). Fillers content in PC represents 70% to 85% in weight. For this fact, selection of filler is important; from the viewpoint of the cost as well as the physical and mechanical properties of PC. Selected fillers are: calcium carbonate or calcite, which is usually employed in PC, recycles BMC from waste of thermoforming process and lightweight micro spheres. Physical and mechanical results shown that recycle BMC could use as filler for PC, with cost additional advantage, since the cost per liter of PC based on BMC is lower than PC based on calcite. This allows the use of recycle BMC and the potential contamination reduction of thermoforming BMC process.

Introducción

El concreto polimérico, es un material compuesto a base de resinas termofijas y cargas minerales (agregados inertes) y eventualmente reforzada con fibra de vidrio. Las ventajas de este tipo de concreto son una mayor resistencia mecánica, alta resistencia al medio ambiente y agentes químicos, mínima absorción de agua, aislante eléctrico y transparente a las radiaciones electromagnéticas.

En particular, los agregados inertes participan en un alto porcentaje en el concreto polimérico. Generalmente entre un 70 al 85% en peso, por lo que su selección resulta importante no solo desde el punto de vista de costos, sino también en las propiedades en el estado fresco como en el estado sólido del concreto polimérico.

De la información disponible en la literatura (Asif A. and Anis A. 2013, Czarnecki L 2007 y Wahby 2003) y resultados preliminares, usando el mismo tipo de agregado, en este caso arena sílice, muestran una resistencia mecánica de concreto polimérico mayor en un 100% en comparación con el concreto hidráulico Portland, y un peso específico ligeramente menor, aproximadamente en un 20%, tal y como lo muestra los datos de la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del concreto polimérico y del concreto Portland (Asif y Anis, 2013; Czarnecki, 2007; Wahby 2003).

Muestra	Densidad media g/cm^3	Resistencia a la compresión Kg/cm^2
Cemento Hidráulico	2.40	23.5
Concreto polimérico	2.04	52.0

Por lo anterior, la mayoría de las propuestas de optimización de los concretos poliméricos se orientan a controlar y evaluar el efecto de las siguientes variables:

• Tipo de carga (arenas y micro-esferas de vidrio)

• Contenido de carga

Metodología

Este estudio se enfoca en la caracterización de diversos tipos de agregados inertes y el efecto que presentan en las propiedades físicas y mecánicas del concreto polimérico.

El concreto polimérico es evaluado en:

• Su densidad,

• Su resistencia a la compression

Diseño experimental

El trabajo está orientado en la determinación del efecto de cada agregado en: la densidad del concreto, la fluidez, y en su resistencia a la compresión.

Por lo que se determinó primeramente las características de los agregados. En este estudio se agregan dos cargas nuevas no utilizadas antes:

• **BMC reciclado** con el objeto de darle un aprovechamiento a este desecho.

• **Microesferas de aluminosilicato de baja densidad** (del orden de 0.25 a 0.33 g/cm^3), con el objeto de bajar el peso específico del concreto polimérico.

Materiales

Resina

Se emplea una matriz de resina termofija a base de una resina poliéster no tixotrópica de baja viscosidad. Esta resina es ampliamente usada en concretos poliméricos (Bonig 1964 y Nava 2005). La viscosidad de la resina es de 197 cp @ 25°C, determinada usando un viscosímetro Brockfiel, con aguja #3, a 60 rpm.

Las cargas empleadas son:

• BMC reciclado procedente de la molienda de material de desperdicio. El BMC es un material conformado en mayor parte (alrededor de un 60% en peso) por cargas del tipo de carbonato de calcio, fibra de vidrio corta (entre 10 y 15% w), y el resto por resina poliéster y aditivos. Debido a que proviene de una molienda, el BMC ofrece una amplia distribución de tamaños de partícula que van desde malla 8 hasta malla 100.

• Carbonato de calcio con un tamaño medio de partícula de 44 micras.

• Micro esfera de alumino silicato M200, de baja densidad (0.25 g/cm^3) con un tamaño medio de partícula de 76 micras.

Ensayos

El concreto polimérico es evaluado en:

• En su densidad, mediante picnómetro de acuerdo a la Norma ASTM D-854

• En su resistencia a la compresión, usando como probetas cubos de 5cm de lado y empleando una prensa hidráulica de acuerdo a la Norma NMX-C-051-ONNCCE.

Resultados y discusión

Caracterización de materias primas

Las propiedades de la resina poliéster determinadas fueron:

1. Densidad en estado líquido mediante picnometría, resultando un valor medio de densidad de 1.108 g/cm^3.

2. Viscosidad de la resina, determinada en viscosímetro Broockfield a la temperatura de 25°C. El grafico de la figura 1, muestra la relación de la viscosidad con la rapidez de giro de la aguja, observándose que la viscosidad permanece prácticamente constante (alrededor de 50,000 MPa*seg) en el rango de velocidad de giro. Lo que muestras se trata de una resina newtoniana (no tixotrópica).

Figura 1. Viscosidad de resina poliéster en función de la velocidad de giro usando viscosímetro Brookfield.

3. Densidad en el estado sólido, determinada usando un picnómetro de sifón y obteniendo una densidad media de 1.18 g/cm^3.

4. Resistencia mecánica a la compresión. Se determinó utilizando bloques del material en cubos de 5 cm de lado. La resistencia a la compresión media es del orden de 61.5 MPa

La tabla 2, muestra los valores medios de las propiedades determinadas en las cargas inertes empleadas en este estudio.

Tabla 2. Valores medios de las propiedades determinadas en las cargas inertes.

Carga	Densidad g/cm^3	Absorción de agua %	Tamaño de partícula medio micras
Carbonato de calcio	2.6	<1%	325
BMC reciclado	1.98	<1%	2,360
Carga ligera	0.29	5%	76

Se encontró una importante variación en las densidades de las cargas empleadas en el análisis de los tres concretos poliméricos en los cuales variaba el volumen del contenido de la carga.

Efecto de las cargas en la densidad del concreto polimérico

La densidad resultante del concreto polimérico depende de manera directa y prácticamente lineal de la densidad y contenido de carga en la formulación del concreto.

De esta forma, las cargas de BMC reciclado y de carbonato de calcio (con densidades de 1.91 y 2.6 g/cm^3 respectivamente), incrementan la densidad del concreto polimérico, alcanzando densidades de 2.0 y 1.6 g/cm^3, cuando se tiene un contenido de prácticamente similar del 60% en volumen de carga, para ambos tipos de concreto. Por otro lado, la inclusión de microesferas reduce la densidad del concreto polimérico logrando densidades desde 1g/cm^3 hasta 0.7 g/cm^3, dentro del rango de ensayo. La figura 2 muestra gráficamente los valores de densidad de los tres tipos de concretos.

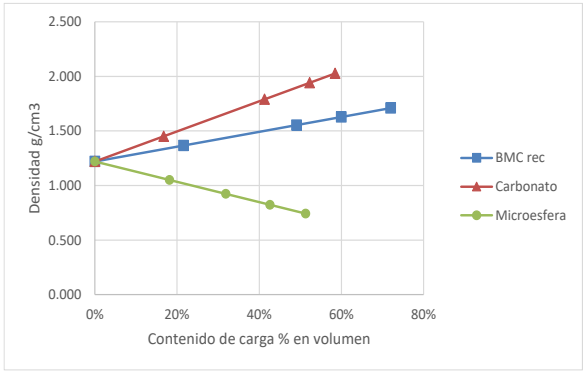


Figura 2. Efecto del contenido de cada tipo de carga en volumen en la densidad del concreto polimérico.

Efecto de las cargas en la resistencia a la compresión del concreto polimérico

El concreto con base en BMC reciclado

Al presentar un aumento en el contenido de la carga de hasta un 50% en su volumen aproximadamente presenta una tendencia al incremento en la resistencia a la compresión. A concentraciones mayores la resistencia disminuye debido a la reducción de mojado de la resina sobre las partículas de carga lo que genera espacios vacíos que provocan la disminución mecánica del concreto.

El concreto con base en carbonato de calcio

Muestra también una tendencia similar a la del concreto de BMC, pero la resistencia a la compresión alcanza valores mayores a 100 MPa a concentraciones de la carga del orden de 45% en volumen. A partir de este contenido de carga la resistencia mecánica disminuye.

Concreto reforzado con microesferas base de alumino silicato M 200

La resistencia disminuye fuertemente con el incremento de la carga en el concreto, de tal forma que a niveles de carga del 50% en volumen la resistencia es 6 veces inferior a la resistencia de la resina pura empleada en la elaboración del concreto.

La variación de valores a la compresión y comportamiento mecánico de los tres tipos de concretos poliméricos se muestra en la figura 3.

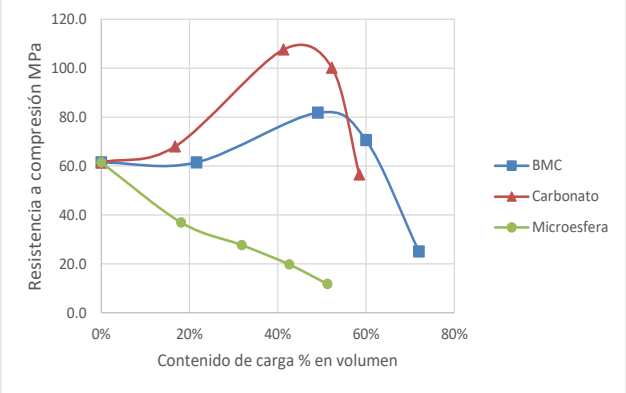


Figura 3. Variación de la resistencia a la compresión de los tres tipos de concreto polimérico con el contenido de carga en cada uno de ellos.

Correlación resistencia versus densidad

En los tres tipos de concretos poliméricos, existe una relación directa entre su densidad y la resistencia a la compresión. A mayor densidad mayor resistencia. Los gráficos de las figuras 4 y 5 muestran estas tendencias. En particular en la figura 5 se muestra una correlación lineal de todos los datos de densidad y resistencia correspondientes a los tres tipos de concretos poliméricos.

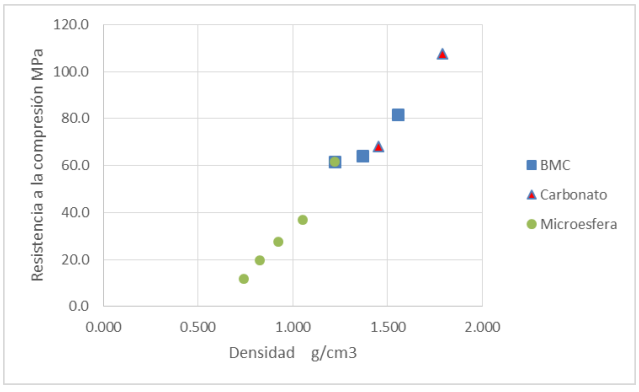


Figura 4. Variación de la resistencia a compresión con la densidad en cada tipo de concreto polimérico.

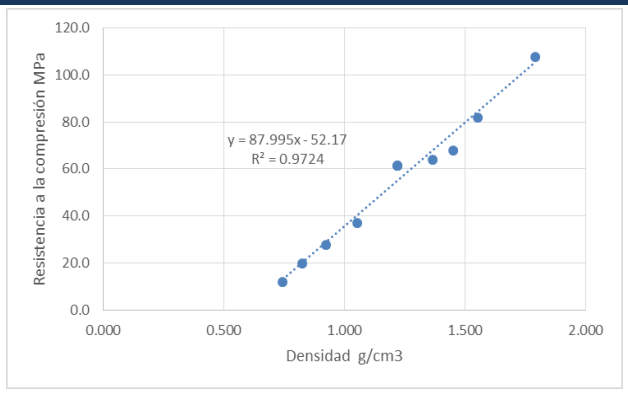


Figura 5. Correlación entre la densidad y resistencia a la compresión de los tres tipos de concretos poliméricos.

Efecto de las cargas en el costo del concreto polimérico

Un punto relevante es el costo del producto para fines de aplicación industrial, por lo que se realiza este breve análisis de costo de materiales para cada tipo de concreto polimérico.

Las figuras 6 y 7 muestran los costos volumétricos de cada tipo de concreto en función del contenido de carga, a medida que incrementa la carga, se reduce gradualmente el costo del concreto. En estas Figuras se grafican los costos de todas las formulaciones elaboradas. En este caso, el concreto con menor costo por litro resulta ser el concreto a base de BMC reciclado, seguido por el concreto a base de carbonato de calcio y finalmente el concreto a base de microesfera de alumino silicato.

Es importante hacer notar, que la reducción de costo para los concretos a base de BMC y carbonato de calcio, en los porcentajes que se alcanza la mayor resistencia mecánica, la reducción en costo es de 47% y 38% respectivamente con respecto al de a resina poliéster.

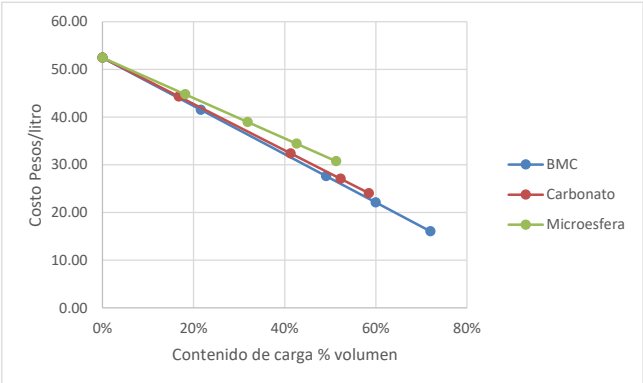


Figura 6. Variación del costo en función del contenido de carga de cada tipo concreto polimérico.

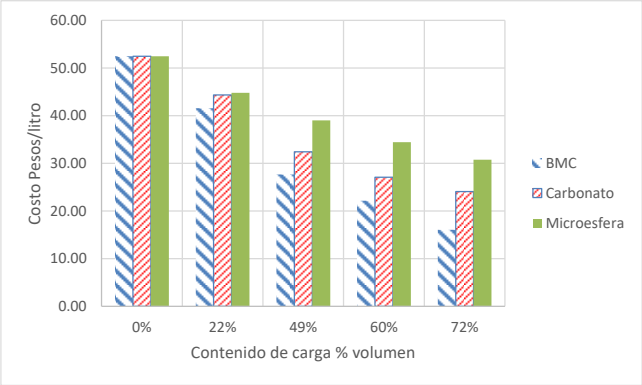


Figura 7. Variación del costo por litro en función del contenido de carga de cd tipo de concreto polimérico.

Conclusiones

La inclusión de los tres tipos de carga empleados en los concretos poliméricos tiene efectos diversos en las propiedades de los mismos.

Respecto a los concretos a base micro esfera se reduce la densidad del concreto polimérico, se observa también una reducción de la resistencia mecánica a niveles del concreto Portland, lo cual es poco atractivo.

En el caso de los concretos a base de carbonato de calcio, al ser esta carga la de mayor densidad, favorece una mayor resistencia mecánica en el concreto. Y si bien reduce también el costo, este resulta ser ligeramente mayor al del concreto a base de BMC

Finalmente el BC como se menciona anteriormente presenta un costo por litro inferior en un 15% al del carbonato de calcio, también su resistencia máxima mecánica es menor en un 18% a la del concreto base carbonato de calcio.

Con base a estos datos se puede recomendar el uso de BMC reciclado en l elaboración de concreto polimérico, ya que además permitiría contribuir a uso de desechos y mejorar al medio ambiente.

Referencias

Asif Ali., Anis Ansari (2013). Polymer Concrete as Innovative Material for Development of Sustainable Architecture, 2nd International Conference on Emerging Trends in Engineering & Technology, April 12-13, 2013, College of Engineering, Teerthanker Mahaveer University, Moradabad India.

Boenig H. (1964). Unsaturated Polyesters Structures and Properties, *Elsevier Science*, Inc., New York.

Czarnecki L., (2007). Concrete-polymer Composites: Trends Shaping the Future, Int. *J. Soc. Eng. Resour*. 15, 1.

NAVA I. (2005 Polyesters Unsaturated, Encyclopedia of Polymer Science and Technology,). John Wiley & Sons, Inc. Vol. 11.

Wahby W.S., (2003). Fifty Years History of Polymers in Concrete in Review, American Concrete Institute, International SP-214.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Evaluación de cargas inertes en laminados de polímeros reforzados con fibra de vidrio

Padilla Ramírez Amando José*, Panamá Armendáriz Mauricio Iván, Hernández Pérez Isaías, López Ruiz Manuel de Jesús

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

*Padilla Armando ajpr@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
14/octubre/2019

Palabras clave:
Laminados de PRFV, agregados inertes, microesfera

Keywords:
PRFV laminates, inert aggregates, microsphere

RESUMEN

Este trabajo muestra el efecto de tres cargas ligeras en forma de microesferas en la densidad y propiedades mecánicas a flexión de laminados a base de resina poliéster termofija reforzada con fibra de vidrio. Si bien el objetivo es reducir el peso de estos laminados empleados en la industria del transporte, con el fin de reducir el peso de la unidad y la consecuente reducción de energéticos. Sin embargo, es importante verificar que las propiedades mecánicas cumplan con las especificaciones para dicha aplicación. El estudio muestra que, si bien se reduce la densidad entre 15 y 18%, también se reduce la resistencia mecánica. Por otro lado, resulta interesante el hecho de usar microesferas con tres tamaños medios y consecuentemente tres densidades diferentes. Los resultados muestran que el uso de microesferas de diámetro de 43 micras y densidad de 0.33 g/cm^3, reduce en menor proporción la densidad del laminado, las propiedades a flexión son suficientes aun para el uso de laminados en la industria del transporte automotriz.

ABSTRACT

This work shows the effect of three light loads in the form of microspheres on the density and mechanical properties of a laminated bending of a fiberglass reinforced polyester resin base. Although the objective is to reduce the weight of these laminates used in the transport industry, in order to reduce the weight of the unit and the consequent reduction of energy. However, it is important to verify that the mechanical properties meet the specifications for that application. The study shows that while reducing the density between 15 and 18%, it also reduces the mechanical strength. On the other hand, it is interesting to use microspheres with three media sizes and consequently three different densities. The results that show the use of microspheres with a diameter of 43 microns and a density of 0.33 g/cm^3, reduce in a smaller proportion the density of the laminate, the flexural properties of the sound even for the use of laminates in the transport industry Automotive.

Introducción

Los llamados polímeros o plásticos reforzados con fibra de vidrio (PRFV), son materiales compuestos formados fundamentalmente por una matriz polimérica en la que se embebe fibras de refuerzo como las fibras de vidrio o de carbono. (ASTM, 2003). Estos compuestos de PRFV han sido empleados como laminados en la fabricación de diversos tipos de piezas para diferentes mercados o aplicaciones /ASTM, 2002). Uno de los mercados ha sido la industria del transporte, debido a las propiedades físico mecánicas y de resistencia al ambiente que ofrecen los PRFV. Particularmente en el transporte terrestre, se emplea en piezas tanto externas como internas para autobuses y tracto-camiones, debido a la versatilidad de diseño y bajo costo de producción para volúmenes de bajo y medio volumen.

Por otro lado, en la actualidad, existe la tendencia a la reducción del costo y el peso de los componentes de los autotransportes. La reducción de peso tiene como fin el reducir el consumo de energéticos, tener una mayor competitividad y rentabilidad en el mercado y contribuir al mejoramiento del medio ambiente (Vikas et al., 2013). Se han incorporado diferentes tipos de cargas inertes en los laminados de PRFV, como es el carbonato de calcio o calcita, que debido a su bajo costo permite una reducción del costo del lamiando. Sin embargo, este tipo de carga tiene un peso específico de 2.6 g/cm^3, lo que incrementa el peso del laminado y por otro lado también reduce propiedades mecánicas relevantes para la aplicación como son las propiedades mecánicas a flexión e impacto del laminado (Shyamkumar, 2014). Estudios preliminares (Murugesh and Sadashivappa, 2012) realizados usando por un lado calcita (carbonato de calcio con densidad de 2.6 g/cm^3) y por otro lado una carga ligera de densidad del orden de 0.30 g/cm3, muestran que si bien existe una reducción de la densidad del laminado testigo (resina –fibra de vidrio) en un 11%, con la adición de la carga ligera, también existe una reducción del orden del 30% de las propiedades mecánicas a flexión del laminado con este tipo de carga. En el caso de la adición del carbonato de calcio también se observa una reducción de dichas propiedades del orden del 11% pero un incremento de la densidad del laminado en un 7%. Los datos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Ensayos preliminares de laminados de PRFV con adición de cargas de carbonato de calcio y ligera.

Propiedad	Unidad	Testigo	Carbonato de calcio	Carga ligera
Densidad	g/cm^3	1.43	1.53	1.28
Modulo de flexión	MPa	7326	6359	4719
Resistencia a la Flexión	MPa	284	250	199

Metodología

Este estudio se enfoca en la caracterización de diversos tipos de agregados inertes y el efecto que presentan en las propiedades físicas y mecánicas los laminados de PRFV.

Los laminados de PRFV son evaluados a:

- En su densidad
- En la viscosidad de la mezcla
- En su resistencia a la flexión

Diseño experimental

En base al objetivo, se propone la incorporación en la resina polimérica de cargas inertes con pesos específicos entre 0.25 y 0.33 g/cm^3. Esto con el fin de incrementar el volumen de la mezcla resina-carga y reducir el consumo de resina y con esto reducir no solo el peso del laminado, sino también su costo.

Debido a la baja densidad de la carga, se adiciona solo un 5% en peso sobre la resina. Es importante mantener una mezcla homogénea ya que debido a la diferencia de pesos específico entre la resina (del orden de 1.1 a.1.2 g/cm^3) hay una tendencia de la carga a flotar.

Materiales

Los materiales empleados en este estudio son:

- Resina poliéster tipo isoftálica tixotrópica con una viscosidad de 450 cp., medida 60 rpm y un índice tixotrópico de 2.52.

- Fibra de vidrio en forma de colchoneta de fibras cortas dispuestas al azar, con un gramaje nominal de 450 g/m^2.

- Iniciador tipo peróxido de metil etil cetona empleado al 1.5% sobre la resina

- Tres cargas ligeras a base de alumino silicato en forma de micro esferas, que varían en el tamaño medio de las micro esferas, así como en su densidad real.

Elaboración de laminados

Los laminados se elaboran usando una concentración de fibra de vidrio de 1,350 gramos por metro cuadrado, sobre la cual se deposita la resina observando se humecte la fibra y posteriormente se compacta el laminado. Se determina el peso del laminado y se evalúa mecánicamente a flexión.

Ensayos

Las materias primas fueron caracterizadas determinado su densidad por picnometría, y viscosidad usando un Viscosímetro Brockfield. Los laminados, son evaluados físicamente en su peso por metro cuadrado y posteriormente se evalúan sus propiedades a flexión (Resistencia y modulo a la flexión) de acuerdo a la Norma ASTM D 790 en un ensayo en tres puntos.

Resultados y discusión

Caracterización de las cargas ligeras

Las cargas de microesferas ligeras a base alumino silicato, se les determino la densidad real mediante picnometría usando aceite con una densidad de 0.97 g/cm^3. Los valores medios determinados para los tres tipos de microesferas ligeras se reportan en la tabla 2. Como se puede observar, la densidad se incrementa conforme disminuye el tamaño nominal de la microesfera.

Tabla 2. Propiedades de los tres tipos de microesferas empleados.

Micro esfera	Diámetro nominal miccras	Densidad g/cm^3
100-S	152	0.245
200-S	76	0.292
325-S	43	0.326

Efecto de las cargas en las propiedades del laminado

Las propiedades evaluadas en el laminado en función del tipo de microesfera fueron:

- El peso por metro cuadrado del laminado
- La densidad del laminado
- La resistencia a la flexión del laminado
- El módulo de flexión del laminado

Los valores medios se estas evaluaciones tanto en el laminado testigo, como en los laminados con el 5% en peso de microesferas sobre la resina, se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de los laminados testigo (S/C) y con la inclusión de los diferentes tipos de microesferas al 5% en peso sobre la resina.

Propiedad	Unidad	S/C	100S	200S	325S
Peso laminado	Kg/m^2	3.841	3.669	3.639	3.753
Densidad laminado	g/cm^3	1.493	1.223	1.248	1.259
Resistencia a flexión	MPa	289.4	175.0	192.1	194.6
Modulo a flexi.on	MPa	10794	5695	6493	7206

Efecto en el peso del laminado

De los datos de la tabla 3, se observa que el peso del laminado de PRFV disminuye de 3,841 kg/m^2 a valores de 3,669 a 3,756 kg/m^2, es decir, existe una reducción del peso del orden de 4.5% al 2.3%. La mayor reducción de peso se da con la microesfera de mayor tamaño medio de partícula y de menor densidad. La figura 1 muestra gráficamente esta variación.

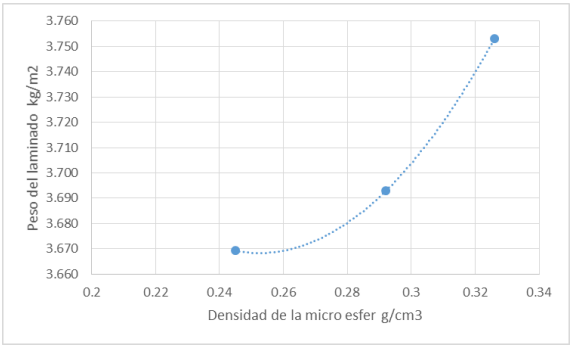


Figura 1. Efecto de la densidad de la microesfera en el peso del laminado de PRFV.

Efecto en la densidad del laminado de PRFV

En esta relación, al igual que el en el peso del laminado, la reducción de la densidad del laminado de PRFV es proporcional a la densidad de la microesfera. Sin embargo, la relación es más bien lineal, tal y como lo muestra el gráfico de la figura 2. La reducción de la densidad del laminado de PRFV por la presencia de las diferentes microesferas va de un 18% con las microesferas M100 al 15% con las microesferas M325.

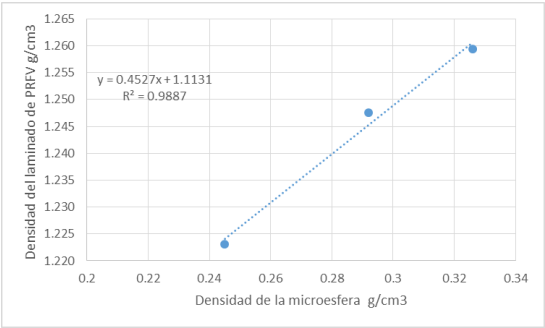


Figura 2. Efecto de la densidad de las microesferas en la densidad del lamiando de PRFV.

Efecto en la resistencia y módulo de flexión

Las pruebas y la evaluación de las propiedades mecánicas en piezas PRFV son fundamentales para definir la calificación para el uso final del producto.

La prueba de flexión o pandeo se puede utilizar para obtener una idea semi cualitativa de la resistencia interfacial entre la fibra y la matriz de un material

compuesto. La inclusión del 5% en peso sobre la resina de este tipo de microesferas en los laminados de PRFV disminuye de manera importante (del orden del 30%) la resistencia a la flexión y el módulo., lo cual implicaría que la micreoesfera reduce la resistencia interfacial entre la fibra y la resina.

Por otro lado, Christiansen y colaboradores (Christiansen, 1974) han investigado el efecto de en las propiedades a flexión y la fracción de volumen de las fibras en los ensayos a flexión de tres puntos de los laminados de PRFV reforzados con fibra de vidrio. Estos autores, encontraron que la resistencia a la flexión obedece a una ley simple de la regla de mezclas, de tal forma que la presencia de la microesfera reduciría la fracción en volumen de la fibra, que es la que mayor aportación tiene a la resistencia global del material compuesto. Considerando que, en este ensayo, se generan esfuerzos de tensión en las capas inferiores y de compresión en las capas superiores al eje neutro, la microesfera influye en ambos procesos, al modificar la resistencia mecánica de la matriz.

La inclusión de este tipo de microesferas en la matriz termofija, disminuye la resistencia a la compresión de la matriz conforme se incrementa el contenido de microesfera. Pero también existe un efecto adicional que es el tamaño de la microesfera. El grafico de la figura 3, muestra este decaimiento de la resistencia mecánica a la compresión, observándose al 5%w de carga, un decaimiento entre el 24% y 27%; siendo el mayor decaimiento en los laminados con microesferas M100-S que son las de menor densidad y mayor diámetro de partícula. Estos resultados son concordantes con el decaimiento de la resistencia a la flexión y el módulo en los laminados de PRFV en función al tamaño de la partícula media de la microesfera empleada.

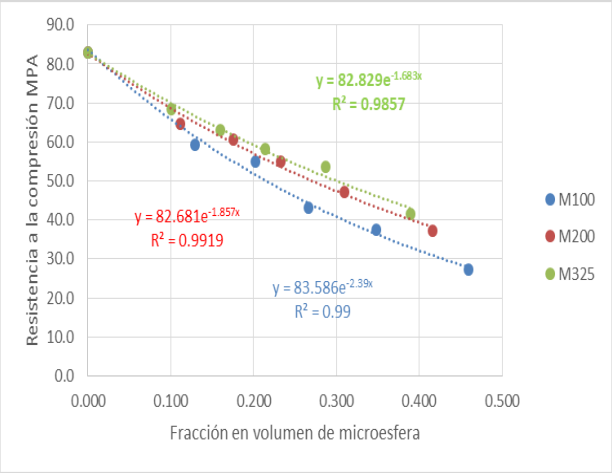


Figura 3. Efecto de las microesferas en la resistencia a la compresión de la matriz de resina poliéster.

En el caso de la resistencia a la flexión, el decaimiento tiende a acrecentarse con la reducción de la densidad de la microesfera empleada, tal y como lo muestra el gráfico de la figura 4. Al incrementar la densidad de la microesfera, se reduce el diámetro de la misma, haciendo más compacta la microesfera y ofreciendo una mayor resistencia.

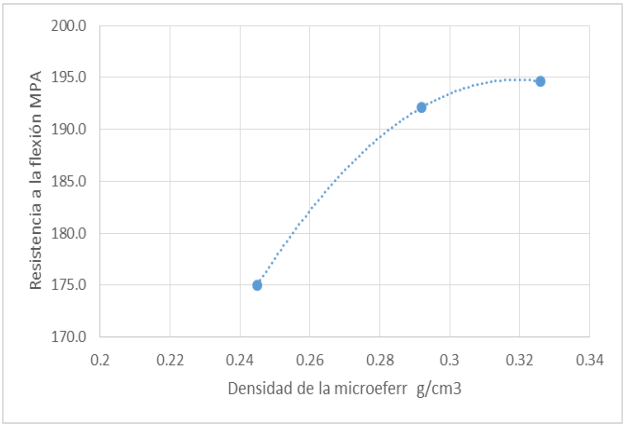


Figura 4. Efecto de la densidad de la microesfera en la resistencia a la flexión en los laminados de PRFV.

En el caso del módulo elástico a flexión, el decaimiento tiene un comportamiento más lineal, es decir el módulo decae directamente con la densidad de la microesfera, tal y como lo muestra el gráfico de la figura 5.

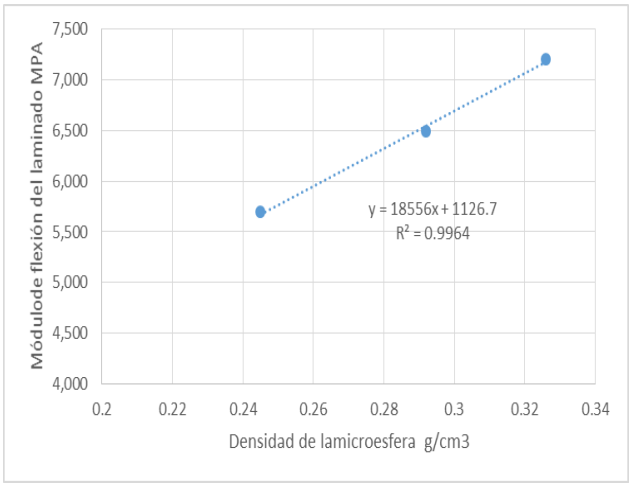


Figura 5. Correlación entre módulo de flexión y densidad de la microesfera.

Este decaimiento está relacionado con el decaimiento de la resistencia a la compresión que se observa en los ensayos a compresión de cubos a base de resina poliéster con los tres diferentes tipos de microesferas en un rango de porcentajes del cero al 15% en peso.

Conclusiones

Por un lado, el objetivo de reducir el peso de estos laminados empleados en la industria del transporte, es logrado en el sentido que la densidad se puede reducir entre un 15% y 18%.

El estudio muestra que si bien se reduce la densidad, también se reduce la resistencia mecánica por la presencia de las microesferas en un 5%.

Resulta interesante el hecho de usar microesferas con tres tamaños medios y consecuentemente tres densidades diferentes, ya que las propiedades mecánicas de los laminados depende de la microesfera que se emplee en particular.

Los resultados muestran que el uso de microesferas de diámetro de 43 micras y densidad de 0.33 g/cm^3, reducen en menor proporción la densidad del lamiando, un 15%, pero las propiedades a flexión, una resistencia a la flexión de 194 MPa y un módulo de flexión de 7,200 MPa, que ofrecen los laminados con esta microesfera, son suficientes aun para su uso en la industria del transporte.

Referencias

Annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials (2002) Wahby, W.S., (2003). Fifty Years History of Polymers in Concrete in Review, American Concrete Institute, International SP-214, 200.

ASTM D 790-70, (2002). Plastics (I). Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.

Christiansen W., Lilley J., Shortall J.B, (1974). A three-point bend test for fiber reinforced composites, J Fiber Sci Technol, 1-13. ttps://www.hindawi.com/journals/jcomp/2013/792620/

Murugesh M.C., Sadashivappa K. (2012). In- fluence of filler material on glass fiber/ epoxy composite laminates during drilling, *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, Vol 3, No. 1, pp 233-239.

Shyamkumar Shah, Shyamkumar Shah, Akshaykumar Patil, Ramachandran Manickam Ramachandran Manickam and Kanak Kalita (2014). Effect of Coal Ash as a Filler on Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Material, *International Journal of Applied Engineering Research*, 9 (22), 973-4562.

Vikas Dhawan, Sehijpal Singh, and Inderdeep Singh, (2013). Effect of Natural Fillers on Mechanical Properties of GFRP Composites, Journal of Composites, Vol. 2013 Article ID 792620, 8.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas de BMC

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, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Av. San Pablo No. 180 Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Equipos Eléctricos Core, S.A. Prolongación Ciprés No. 3998, Azcapotzalco, Ciudad de México. 02970, México.

*Autor para correspondencia: ihp@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
29/octubre/2019

Palabras clave:
BMC, propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas

Keywords:
BMC, structural, mechanical and electrical properties

RESUMEN

Mediante estudios de difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría infrarroja (FTIR), microscopía de fuerza atómica (MFA) y resistencia eléctrica, se estudió la influencia de la composición sobre las propiedades estructurales, mecánicas y eléctricas de una serie de materiales compósitos obtenidas mediante el método de moldeo en "bulto" (BMC por sus siglas en inglés). Los resultados de caracterización muestran que, a pesar de la gran similitud en sus propiedades estructurales y morfológicas, estas presentan diferencias importantes en su desempeño mecánico y eléctrico, el cual puede estar relacionado con la composición de cada material. Adicionalmente, se encontró que hay una relación directa entre la densidad y la resistencia mecánica, pero ésta no afecta su comportamiento eléctrico; un mayor contenido de resina mejora la dispersión de la carga y el llenado del molde, pero un incremento en la a la compresión va en detrimento de las propiedades eléctricas.

ABSTRACT

Through of X-ray diffraction (DRX), infrared spectrophotometry (FTIR), atomic force microscopy (MFA) and electrical resistance studies, the influence of the composition on the structural, mechanical and electrical properties of a series of composite materials obtained by the "bulk" molding method (BMC) was studied. The characterization results show that despite the great similarity in their structural and morphological properties, these materials present important differences in their mechanical and electrical performance, which may be related to the composition of the each material. Additionally, it was found that there is a direct relationship between density and mechanical resistance, but this does not affect its electrical behavior; higher resin content improves the dispersion of the load and the filling of the mold, but an increase in the compressive strength is detrimental to the electrical properties.

Introducción

El BMC (Bulk Moulding Compound) es una variante de la tecnología SMC (Sheet Moulding Compound) y es un tipo de material compuesto formado por 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 con el propósito de mejorar o proporcionar determinadas propiedades finales a la pieza y se utiliza para producir componentes complejos, tales como equipos eléctricos, componentes de automóvil, carcasas de aparatos eléctricos y herramientas, en grandes volúmenes industriales. A diferencia de SMC, no es necesario incluir una etapa de curado, sin embargo, las formulaciones para BMC tienen un mayor contenido de relleno (Guijada et al., 2014).

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%; 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. Los filamentos de fibra de vidrio varían en longitud, dependiendo del nivel de desempeño requerido (por lo general entre 1/8" y 1/2"). El contenido de refuerzo generalmente oscila entre 15 y 20 %, sin embargo, puede llegar al 25 o incluso al 30% para las lograr un mejor desempeño. El BMC utiliza un contenido inferior de refuerzo que el SMC, lo que permite una mayor carga de relleno con la consecuente reducción de costos (Faruk el al., 2014; Chapple y Anandjiwala, 2010). El BMC se produce mezclando todos los ingredientes en un mezclador intensivo. Dependiendo de la aplicación y uso final, los compuestos se formulan para lograr un estricto control dimensional, resistencia al fuego, resistencia a las manchas, alta resistencia dieléctrica, estabilidad térmica, mecánica, a la corrosión y de color. En caso de que el producto final se encuentre expuesto a la intemperie (radicación solar, lluvia viento, etc.), también se le pueden agregar inhibidores de corrosión y absorbedores de radicales libres (luz UV y visible (Khan el al., 2005). 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, da inicio el curado de la resina. Sus excelentes características de fluidez hacen al BMC muy adecuado para una amplia variedad de aplicaciones que requieren precisión en los detalles y dimensiones (Munikenche et al., 1999), como se muestra en la figura 1.

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. 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 (Chiu et al., 1996; Le Corre et al., 2002).

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 (Bogoeva et al., 2007). 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 y Métodos

Resina poliéster insaturada base polipropilen maleato diseñada para proceso de molde cerrado, con una gran aceptación de carga (viscosidad media de 2,200 cp a 25°C, una HDT a 264psi de 144°C.

Carbonato de calcio de origen natural (malla 325) en una proporción de 3:1 con respecto a la resina.

Iniciadores tipo peróxido Trigonox 122 y Trigonox C en una proporción 1:1 masa.

Desmoldante interno, a base de grasas orgánicas del tipo esteres y amino (densidad media de 0.96 g/cm^3).

Pigmento rojo, base inorgánica, en forma de pasta suministrado por la empresa Poliformas Plásticas.

Diseño de formulaciones y obtención del compósito fresco

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.

La integración de los componentes se realizó agregando inicialmente el desmoldante interno, catalizadores y pigmento, posteriormente se agrega la carga (carbonato de calcio) de manera gradual a fin de evitar la formación de grumos. 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, como se muestra en la figura 1.

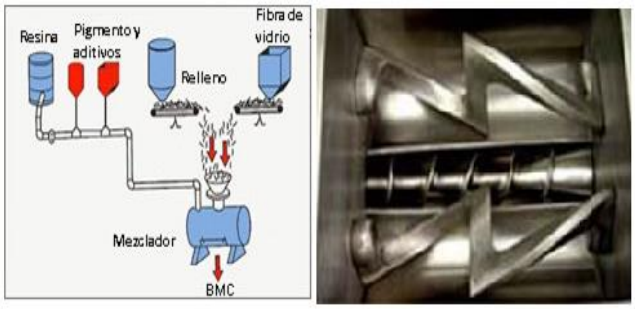


Figura 1. Diagrama esquemático de la producción de BMC y detalle del mezclador.

Procesamiento y Caracterización

El material obtenido en cada formulación presenta una apariencia similar al de la plastilina (ver figura 2), 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.

Figura 2. Textura y apariencia del material sintetizado en su "forma fresca".

Procesamiento

Una vez obtenida la "masa" polimérica que conforma el compósito se procede a la conformación de las piezas, mediante un sistema como el mostrado en la figura 3, en donde se muestra la secuencia del proceso de termo-formado por compresión de una pieza de 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.

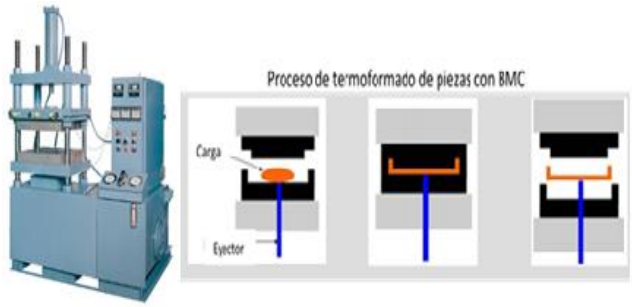


Figura 3. Prensa y moldeo por termo compresión para la fabricación de piezas con BMC.

Caracterización

Estructural

La determinación de las características estructurales se realizó mediante un Difractómetro Philips PW1800/10 con geometría, monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre y parámetros de trabajo estándar de 40kV y 30mA.

***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 Físicas

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.

Pruebas de resistencia mecánica. La medición de las resistencias a la compresión y flexión se realizó a 25 °C, utilizando probetas cúbicas de 5x5x5 cm de acuerdo con los métodos M-MMP-2-02-004/2004 y ANSI/ASTM D 790-71 empleando MAQUINAS Elvec 120TN y Elvec 100 TN respectivamente.

Pruebas de resistencia eléctrica

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. Se realizaron dos tipos.

(a) **no destructiva** (600 y 2600 V durante un minuto) y **destructiva** sin límite de tiempo (arco).

(b) **no destructiva** a10,000 V durante un minuto, seguida de una prueba destructiva sin límite de tiempo (hasta la perforación de la muestra).

Resultados y discusión

Caracterización Estructural

Todos los materiales aquí formulados, presentan una apariencia similar a una masa o plastilina, cuya densidad y propiedades reológicas dependen de la relación carga, fibra resina empleada, esto es a mayor cantidad de carga o fibra, la viscosidad y densidad se incrementan.

Por otro lado, los espectros de absorción FTIR de la figura 4 muestra la presencia de cinco bandas localizadas a 3082.0, 2891.5 cm^{-1}, corresponden a vibraciones longitudinales de enlaces C-H; 1721.2 cm^{-1} C=O cm^{-1}; la banda del grupo carboxilo aparece en 1682.2 cm^{-1}, mientras que las bandas finas e intensas en 1153 y 1289.2 cm^{-1} han sido asociadas a alcóxido o bloque de alcoholes en esteres (Mehta el al., 2006; Ravinovich et al., 2008). También se observan algunas bandas y agudas en 697.7, 776.2 y 908.6 y 990.0 cm^{-1}, 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 sustituido en posiciones 1,3- o 1,4- (para el PPM la banda C-H aparece en 723.3 cm^{-1} mientras que en el ácido isoftálico aparece en 734.8 cm^{-1}. En la misma figura 4, se observa una textura homogénea tanto de las muestras formuladas como la de referencia (T), mientras que la morfología de las mismas es poco rugosa y porosa.

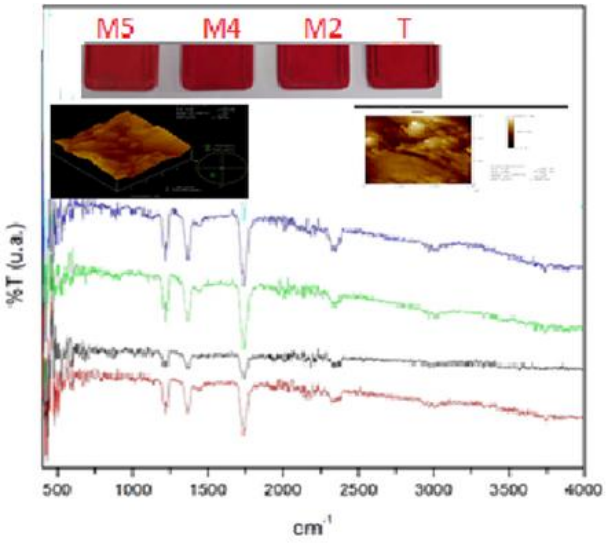


Figura 4. Apariencia textural, micrografías AFM y Espectros FTIR para las muestras de BMC comercial y formuladas.

Es importante mencionar la presencia de bandas a bajas frecuencias correspondientes a grupos de cadenas tipo siloxano (enlaces Si-O) y Ca-O.

El análisis estructural realizado mediante DRX, muestra la presencia de material altamente cristalizado en todas las formulaciones, como se puede apreciar en los espectros de la figura 5.

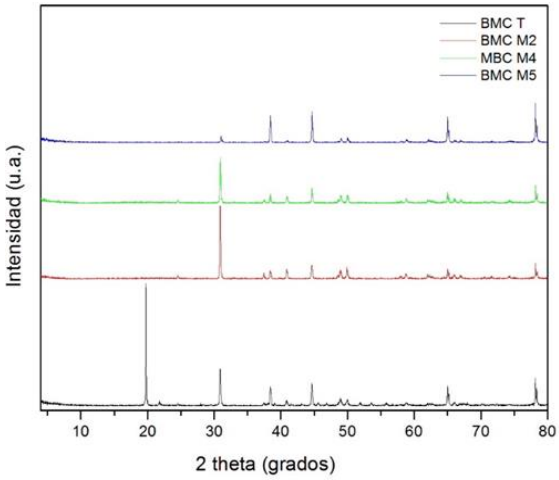


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X para las diferentes formulaciones de BMC.

De la figura anterior, es evidente el alto grado de cristalización logrado durante el procesamiento, particularmente en el termo curado, en donde ocurre el entrecruzamiento de las cadenas orgánicas e inorgánicas, la diferencia en las intensidades de las reflexiones localizadas a 31, 39, 45, 65 y 78° 2θ puede ser debido a las diferentes concentraciones en cada uno de los componentes de cada formulación, esto es relación fibra/carga, a menor relación fibra carga mayor grado de cristalinidad. También es importante mencionar, que todas las formulaciones presentan reflexiones en las mismas posiciones (planos cristalográficos), a excepción de la muestra de referencia (comercial), la cual presenta una reflexión intensa y aguda en 20° 2θ, esto posiblemente es debido a que se empleó otro tipo de carga, posiblemente Al_2O_3. Estos resultados se complementan con los espectros FTIR, ya que para frecuencias cercanas a los 1270 se puede asociar acierto grado de tacticidad u ordenamiento de largo alcance, entre menor es el entrecruzamiento de las cadenas mayor es el ordenamiento, esto es se tendrá una mayor cristalinidad del material (Sanadi et al., 1986; Sreenivasan et al., 2015).

Comportamiento Mecánico-eléctrico

De la figura 6 se observa, que la densidad no presenta ningún efecto sobre las propiedades eléctricas, esto es la composición (relación fibra/carga o fibra/resina) de cada una de las formulaciones no tiene poca influencia sobre las propiedades dieléctricas.

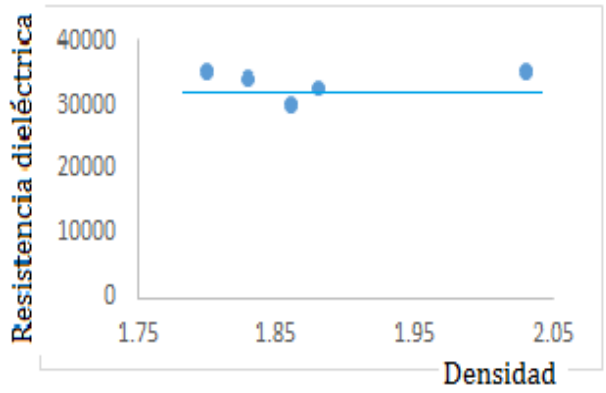


Figura 6. Influencia de la densidad sobre las propiedades dieléctricas.

Por otro lado es importante mencionar, que si existe un efecto importante del comportamiento mecánico sobre las propiedades dieléctricas de los materiales formulados y la muestra comercial, de las figura 7 se puede observar, que existe una funcionalidad directa entre el módulo elástico y la resistencia eléctrica, ya que un incremento en estas características mecánicas favorece directamente la resistencia dieléctrica, excepto para el caso de la muestra comercial (punto rojo), lo anterior puede ser debido a la diferencia en la composición, pues como se observó en el patrón de difracción de rayos X, esta muestra presenta una reflexión intensa en la región cercana a los 20° 2θ.

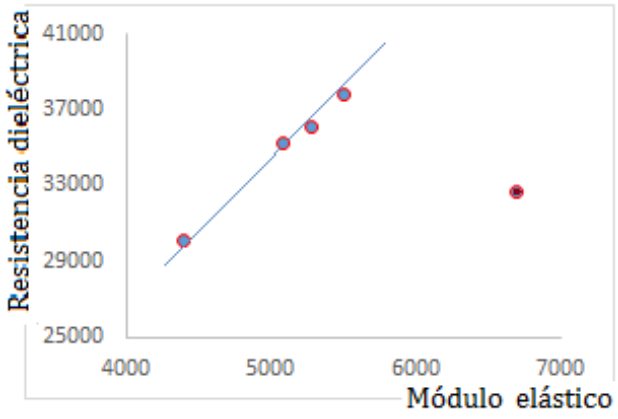


Figura 7. Influencia del módulo elástico sobre el comportamiento dieléctrico del BMC.

De igual forma, un comportamiento lineal es observado entre la resistencia a la flexión y el comportamiento dieléctrico de todas las muestras de BMC, incluyendo la muestra de referencia (punto marrón) que se puede apreciar en la figura 8.

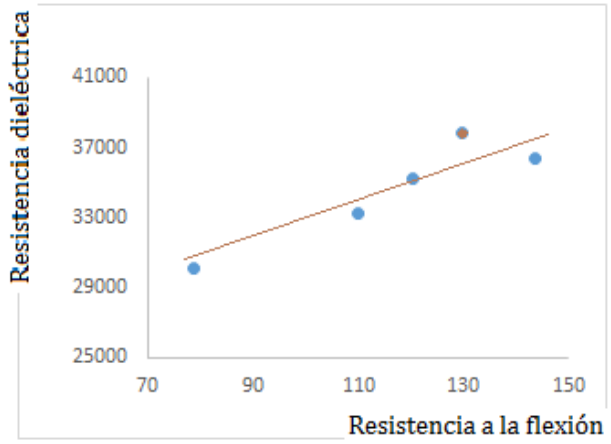


Figura 8. Relación entre la resistencia a la flexión y el comportamiento dieléctrico del BMC.

Finalmente, se estudió la influencia de la resistencia a la compresión sobre la resistencia dieléctrica de los materiales formulados y de referencia, encontrando, que a medida que se incrementa la resistencia a la compresión, la resistencia dieléctrica disminuye hasta un mínimo, como se puede apreciar en la gráfica de la figura 9, en donde la menor resistencia a la compresión (mayor resistencia dieléctrica) la presenta la muestra comercial o de referencia. Este comportamiento puede ser debido principalmente a dos causas, la primera a la presencia de aditivos con mayor resistividad.

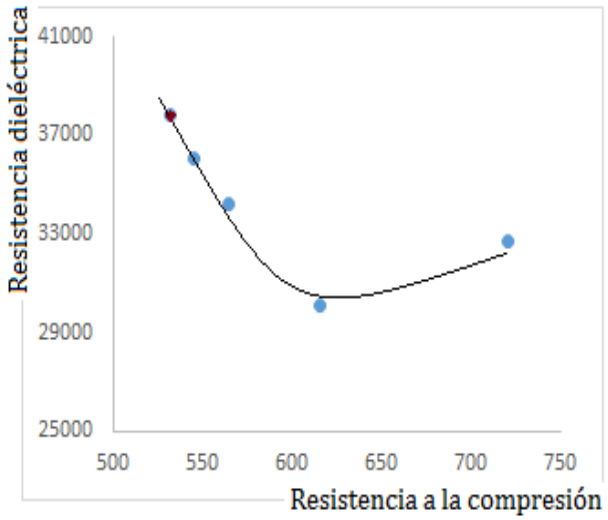


Figura 9. Influencia de la resistencia a la compresión sobre el comportamiento dieléctrico del BMC.

Mientras que la otra causa puede estar asociada con aspectos estructurales.

De los resultados de la figura 6 es evidente, que las diferencias en la composición de las muestras formuladas y de referencia tienen poca influencia sobre las propiedades dieléctricas, por lo que se puede asumir, que las diferencias en el comportamiento dieléctrico son atribuibles a factores estructurales, esto es a mayor cristalinidad mayor resistencia dieléctrica.

Desde el punto de vista estructural (térmico-mecánico), los materiales obtenidos presentan un comportamiento bimodal constituido por una red compleja, tanto química, como física. La primera está formada por cadenas poliéster-estireno, que recubren el entramado de la red física formada por la interacción carga-fibra, que van desde la superficie modificada hasta el llenado de todos los espacios disponibles; dicho entramado físico, proporciona estabilidad a la red de enlaces químicos, con lo cual se mejorar las propiedades mecánicas de los compósitos principalmente durante la etapa de termo-compresión, en donde se completa el reticulado estructural, poniendo en evidencia que la disminución de la resistencia mecánica está relacionada con el incremento en la densidad de ramificaciones en el compósito, lo cual produce una menor estabilidad electromecánica (Yi et al., 2007). Por el contrario, una disminución en el entrecruzamiento químico de los enlaces (menor densidad de ramificaciones) en la matriz incrementa las interacciones físicas, y la posible presencia de macro-islas de relleno, así como una mejora de la integridad estructural (mayor cristalinidad) y electromecánica de dichos materiales.

Conclusiones

Se encontró, que todas las formulaciones cumplen con los requerimientos dieléctricos, esto es presentan una alta resistencia a las fallas eléctricas.

El comportamiento electromecánico de los materiales obtenidos son el resultado de la competencia que existe entre la inhibición parcial de los entrecruzamientos poliéster-estireno, un ligero aumento de la reticulación física carga-fibra y una red bimodal formada por cadenas largas poco ramificadas. Por el contrario, la rigidez impartida directamente por el aumento en las ramificaciones provoca una disminución de la resistencia a la compresión y de la resistencia dieléctrica.

Adicionalmente, se encontró que existe un efecto sinergético entre el desempeño estructural y las propiedades mecánicas, dando como resultado una alta estabilidad eléctrica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la empresa EECORE S.A. y a la DCBI- Azcapotzalco por el 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 of *J. Thermoplast Compos Mater,* 23 (6), 871–93.

Chiu Y-Y, Saito R, Lee LJ. (1996). Modification of unsaturated polyester resins for viscosity control. *Polymer*, 37 (11), 2179–90.

Faruk O, Bledzki A. K., 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.

https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/09/bmc-bulk-molding-compound.html, *www.premix.com, www.bulkmolding.com, www.dswmould.com, www.all products.com,www.frprawmaterial.com, www.dsm.com, www.owenscorning.com.*

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. (2002). Shear and compression behaviour of sheet moulding compounds. *Compos Sci Technol*. 62, 571–7.

Mehta G, Drzal LT, Mohanty AK, Misra M. 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, 1055–1068.

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 PK. (1986). Sunhemp fibre reinforced polyester. *J. Mater Sci.*, 8 21, 4299–304.

Sreenivasan S, Sulaiman S, Baharudin B. T. H. T., Ariffin M. K. A., Abdan K. (2012). Mechanical properties of novel kenaf short fiber reinforced bulk molding compounds (BMC), *Adv. Mater. Proc. Technol.,* 5, 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.

Química Inorgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de hexamolibdocobaltato de glicina

Stepnova Ana F.[1], Kaziev Garry Z.[1], Xustalev Victor N.[2], Holguín Quiñones Saúl[3], Morales Sánchez Leticia Andrea[4], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa
[2]Centro Nacional de Investigaciones "Instituto Kurchatov", Federación Rusa
[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[4]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Col. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: shq@azc.uam.mx

Recibido:
19/junio/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
Glicina, heteropolicompuestos, estructura Perloff

Keywords:
Glycine, heteropolycompounds, Perloff structure

RESUMEN

El complejo hidratado hexamolibdocobaltato ácido de glicina con fórmula $(H_3NCH_2COO)_2$ $(H_3O)_4$ $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 4H_2O$ (I) fue sintetizado y caracterizado mediante difracción de rayos X, de cristal único, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear. El complejo cristaliza en la estructura monoclínica, grupo espacial $P2_1/m$ los parámetros de la celda elemental: a=11.031 (2) Å, b=12.055(2) Å, c = 12.492 (3) Å, β = 94.18 (3)°, V = 1656.8 (6) Å^3, ρ_{cal} = 2.652 mg/m^3, Z = 2.

ABSTRACT

The acid complex glycine hexamolydocobaltate $(H_3NCH_2SO_4)_2$ $(H_3O)_4$ $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 4H_2O$ (I) was synthesized and investigated by X-ray diffraction, IR and NMR spectroscopy. The complex crystallizes in a monoclinic structure, space group $P2_1/m$; Unitary cell parameters: a = 11,031 (2) Å, b = 12,055 (2) Å, c = 12,492 (3) Å, β = 94.18 (3)°, V = 1656.8 (6) Å^3, ρ_{with} = 2,652 mg / m^3, Z = 2.

Introducción

La química de heteropolíticompuestos (HPC) constituye una rama de la química de coordinación, encargada de estudiar la estructura y propiedades fisicoquímicas de los polimetalatos de elementos ***d*** formados a partir de octaedros MO_6 metal-oxígeno, unidos entre sí por sus vértices y caras, formando una estructura heteropolianiónica estable (Pope, 1978, Cotton y Wing 1965; Abramov et al., 2016; Zhang et al., 2009). Las tendencias actuales en el desarrollo de la química de HPC están asociadas con la síntesis de nanomateriales y de nuevos compuestos orgánico-inorgánicos (Bakeeva y Morosova 2006; Kaziev et al., 2016).

Este artículo está dedicado a la síntesis y estudio estructural del hexamolibdocobaltato ácido de glicina $(H_3NCH_2COO)_2(H_3O)_4$ $[CoMo_6O_{18}(OH)_6]\cdot 4H_2O$ (I).

Metodología

El compuesto (I) se sintetizó a partir de soluciones acuosas de sus reactivos. A 100 mL de una solución 0,1 M de hexamolibdocobaltato de amonio, se añadió, bajo agitación constante, una solución 0,1 M de glicina en una relación molar de 2:1 (glicina: hexamolibdocobaltato de amonio). La mezcla resultante se agitó a 80°C durante tres horas. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, colocándola enseguida en un desecador con hidróxido de potasio. Después de ocho días, los cristales formados fueron separados por filtración.

Análisis de rayos - X

Los parámetros de las celdas unitarias y la toma de datos de intensidad se realizaron en la estación sincrotrón "BELOK" del Centro Nacional de Investigaciones "Instituto Kurchatov" utilizando un detector de dos coordenadas CCD Rayonix SX165. Los datos experimentales se procesaron utilizando el programa iMOSFLM, incluido en el software CCP_4 (Battye et al., 2011). De los datos obtenidos, se tomó en cuenta la absorción de rayos X utilizando el programa Scala (Evans, 2006). Los principales datos de la estructura cristalina y los parámetros de precisión se presentan en la tabla 1; las distancias interatómicas en el HPA se muestran en la tabla 2.

La estructura se determinó por método directo con el programa SHELXT (Sheldrick, 2015) y se refinó por el método de mínimos cuadrados F^2 con el programa SHELXT(Sheldrick, 2015) . Los átomos de hidrógeno de los grupos NH_3 de los cationes de glicina, del HPA y cationes oxonio se identificaron objetivamente y se incluyeron en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo de *cabalgadura*) y parámetros de desplazamiento isotrópico [U_{iso} (H) = 1.5Ueq (N, O). Las posiciones del resto de los átomos de hidrógeno de las moléculas de glicina se calcularon geométricamente incluyéndose en el refinamiento con parámetros posicionales fijos (modelo de *cabalgadura*) y parámetros de desplazamiento isotrópico [U_{iso} (H) = 1.2Ueq (C)] (Tabla 3).

Las tablas de coordenadas atómicas, longitudes de enlace, ángulos de torsión y valencia, así como parámetros anisotrópicos de desplazamiento atómico anisotrópico para el compuesto (I) se ubican en el Cambridge Structural Data Bank (CCDC 1838808).

Tabla 1. Datos cristalográficos básicos del compuesto I.

Fórmula molecular	$C_4H_{36}CoMo_6N_2O_{36}$
T, K	100(2)
Peso molecular g/mol	1322.92
Estructura	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_{1/n}$
a, *b*, *c*, Å; *α*, *β*, *γ*, grado	11.031(2), 12.055(2), 12.492(3); 90, 94.18, 90
V, Å^3	1656.8(6)
P_{calc}, мг/м^3	2.652
Z	2
F(000)	1282
μ, mm^{-1}	6.482
Tamaño del cristal, mm	0.15 x 0.12 x 0.10
Intervalo de ángulo *Θ*, grados	4.185 a 38.420
Intervalo de índices *h, k, l*	-13 <= h <= 13, -13 <= k <= 13, -16 <= l <= 16
Reflexiones totales	20635
Reflejos independientes observados c *I>2σ(I)*	3253 [$R_{(int)}$ = 0.1170] / 2753
GOOF (F^2)	1.038
R_1 / wR_2 [*I>2σ(I)*]	0.0569 / 0.1126
R_1 / wR_2 [todos los datos]	0.0665 / 0.1192
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e.Å^{-3}	1.264 / -1.736
Extinción	0.0024(3)

Espectroscopía IR

Los espectros IR registraron en el intervalo de números de onda 400–4000 cm^{-1} en un espectrómetro Nicolet 380 Fourier, en luz reflejada. Los espectros obtenidos se procesaron utilizando el programa OMNIC y se compararon con espectros IR de los reactivos iniciales y con compuestos estudiados previamente que tienen una estructura similar (Quiñones S.H., Kaziev G.Z. et al 2007; Li H., Gumerova N. I, Kazyanova K. V. et al 2015; Kazanskii L.P, Golubev A.M. 1979). Los números de onda $\tilde{\nu}$ observados para el compuesto $(NH_4)_4$ $[CoMo_6(OH)_6O_{18}]$: 3139.7; 1623.8; 1408.2; 1111.3; 881.2;636.2; 544.2 cm^{-1}. Para el compuesto NH_2CH_2COOH: 1586.1; 1503.5; 1404.6; 1324.6; 897.0; 692.2; 506.3 cm^{-1}.

Tabla 2. Distancias interatómicas (d, Å) en heteropolioaniónes del compuesto (I).

Enlace	*d*, Å	Enlace	*d*, Å
Mo(1)-O(1)	1.710(3)	O(4)-H(4)	0.91
Mo(1)-O(2)	1.746(3)	O(5)-H(5)	0.92
Mo(1)-O(3)	1.927(3)	O(9)-Mo(3)#1	1.932(3)
Mo(1)-O(6)	1.944(3)	O(10)-Mo(3)#1	2.266(3)
Mo(1)-O(5)	2.259(3)	O(10)-H(10)	0.90
Mo(1)-O(4)	2.298(3)	O(13)-C(1)	1.265(5)
Mo(2)-O(8)	1.708(3)	O(14)-C(1)	1.265(5)
Mo(2)-O(7)	1.714(3)	N(1)-C(2)	1.484(6)
Mo(2)-O(3)	1.938(3)	N(1)-H(1A)	0.92
Mo(2)-O(9)	1.958(3)	N(1)-H(1B)	0.92
Mo(2)-O(10)	2.269(3)	N(1)-H(1C)	0.92
Mo(2)-O(4)	2.321(3)	C(1)-C(2)	1.525(7)
Mo(3)-O(12)	1.719(3)	C(2)-H(2A)	0.99
Mo(3)-O(11)	1.726(3)	C(2)-H(2B)	0.99
Mo(3)-O(9)#1	1.932(3)	O(15)-H(15A)	0.91
Mo(3)-O(6)	1.950(3)	O(15)-H(15B)	0.91
Mo(3)-O(10)#1	2.266(3)	O(15)-H(15C)	0.91
Mo(3)-O(5)	2.302(3)	O(16)-H(16A)	0.91
Co(1)-O(10)	1.894(3)	O(16)-H(16B)	0.91
Co(1)-O(10)#1	1.894(3)	O(16)-H(16C)	0.91
Co(1)-O(5)	1.916(3)	O(17)-H(17A)	0.92
Co(1)-O(5)#1	1.916(3)	O(17)-H(17B)	0.92
Co(1)-O(4)	1.927(3)	O(18)-H(18A)	0.91
Co(1)-O(4)#1	1.927(3)	O(18)-H(18B)	0.92

Tabla 3. Parámetros de los enlaces de hidrógeno en el cristal del compuesto I [Å y °].

D-H...A	*d(D-H)*	*d(H...A)*	*d(D...A)*	*<(DHA)*
O(4)-H(4)...O(14)#1	0.91	1.86	2.770(4)	176.0
O(5)-H(5)...O(17)	0.92	1.90	2.700(4)	143.9
O(10)-H(10)...O(13)	0.90	1.68	2.571(5)	166.5
N(1)-H(1A)...O(11)#2	0.92	1.96	2.875(5)	172.3
N(1)-H(1B)...O(8)#3	0.92	2.36	2.877(5)	115.4
N(1)-H(1B)...O(12)#4	0.92	2.22	3.002(5)	141.2
N(1)-H(1C)...O(1)#2	0.92	2.38	2.876(5)	113.5
N(1)-H(1C)...O(2)#5	0.92	2.15	2.940(5)	142.5
C(2)-H(2A)...O(13)#3	0.99	2.35	3.328(6)	169.6
C(2)-H(2B)...O(7)#5	0.99	2.35	3.325(6)	169.0
O(15)-H(15A)...O(18)#4	0.91	2.18	2.994(6)	148.0
O(15)-H(15B)...O(17)	0.91	2.18	3.036(4)	155.8
O(15)-H(15C)...O(3)	0.91	2.12	2.835(5)	134.2

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1, -y+1, -z+1; #2 -x+3/2, y-1/2, -z+3/2; #3 -x+2, -y+1, -z+1; #4 x+1, y, z;

#5 x+1/2, -y+3/2, z+1/2; #6 -x+3/2, y+1/2, -z+3/2; #7 x-1/2, -y+3/2, z-1/2

Espectroscopía RMN ^{1}H

Los resultados del estudio de RMN ^{1}H, para el compuesto (I), registrado en D_2O en un espectrómetro JEOL JNM-ECX400 a frecuencia operativa de 400 MHz se compararon con los espectros de los reactivos iniciales: RMN ^{1}H $(NH_4)_4[CoMo_6(OH)_6O_{18}]$, δ_{ppm}: 4,77 (H_2O); 2.10 (6[MoOH]). RMN ^{1}H NH_2CH_2COOH, δ_{ppm}: 4.63 (NH_3^+); 3,34 (CH_2)

Resultados y discusión

En el compuesto (I) participan el HPA $[CoMo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$ tipo Perloff, cuatro cationes oxonio H_3O^+, dos moléculas de glicina zwitteriónica $^+H_3NCH_2COO^-$, y cuatro moléculas de agua de cristalización (Fig. 1). En el HPA, seis átomos de molibdeno forman octaedros de MoO_6 distorsionados dispuestos en forma de toroidal, dentro de los cuales hay una cavidad octaédrica ocupada por un átomo de cobalto.

La distorsión de los octaedros de MoO_6 se debe a la rigidez de la carcasa heteropolianiónica y diferente naturaleza de enlace entre los átomos de oxígeno y molibdeno. En cada uno de los seis octaedros del heteropolianión, se observan dos enlaces terminales de molibdeno-oxígeno (Mo=O) cuya distancia interatómica promedio es de ~ 1.720 Å, dos enlaces de doble puente (Mo—O—Mo) con una distancia promedio de 1.941 Å y dos enlaces con átomos de oxígeno puente μ^3 con una distancia promedio de 2.286 Å.

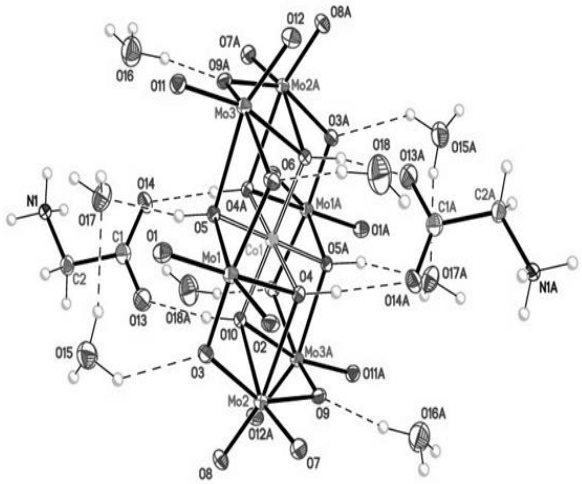
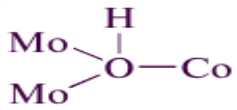


Figura 1. Estructura de Hexamolibdocobalto ácido de glicina hidratado.

El átomo central de cobalto, está ubicado en el centro de un octaedro casi regular, en cuyos vértices hay grupos OH donde la distancia interatómica promedio Co—O es de 1.912Å.

En la esfera externa de coordinación se ubican dos moléculas de glicina donde se aprecia la migración del protón del grupo carboxílico hacia el amino grupo. Ambos oxígenos del grupo carboxílico están implicados en la formación de fuertes puentes de hidrógeno con los grupos OH del puente:



En el espectro IR del compuesto (I), el pico observado a 3128,5 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace N—H del grupo NH_3^+. Las vibraciones asimétricas y simétricas de este grupo se presentan a 1557.5 y 1408.5 cm^{-1}, respectivamente.

Las vibraciones de estiramiento C=O en $(COO)^-$, por efecto de resonancia, se superponen. El pico a 1971.1 cm^{-1} se adjudica a vibraciones de estiramiento del enlace C - H en el grupo CH_2, y mientras que el pico a 1333.0 cm^{-1} responde a vibraciones deformativas. Las oscilaciones principales de los grupos terminales y puente metal-oxígeno del polianión se manifiestan en el rango de 400–1000 cm^{-1}.

La banda intensa en el área de 1110.1 cm^{-1} debe ser atribuida a vibraciones valentes asimétricas, de los enlaces puente de molibdeno-oxígeno; las vibraciones simétricas de estos grupos se manifiestan en el rango de 514.8-623.9 cm^{-1}. El pico a 876,6 cm^{-1} corresponde a oscilaciones de los grupos terminales Mo=O.

En el espectro RMN ^1H del compuesto (I) hay señales de fragmentos orgánicos e inorgánicos. La señal en campo fuerte a 2.11 ppm corresponde a protones fuertemente protegidos de grupos OH de HPA, la señal a 2,64 ppm corresponde a protones del grupo CH_2 de la glicina, y la señal a 4.02 ppm puede atribuirse a protones no seleccionados del grupo NH_3^+ de la molécula de glicina.

Los desplazamientos químicos observados, comparados con las señales del espectro de RMN de glicina pura, indican la inclusión de una molécula orgánica en la estructura del nuevo complejo y reflejan el efecto de HPA en las señales de protones.

Conclusiones

Las investigaciones físicas y químicas realizadas confirmaron la formación de un nuevo molibdocobaltato, cuya estructura incluye moléculas de glicina. Se detecta la presencia de glicina zwiteriónica. Se confirma la existencia de un heteropolianión con estructura Perloff.

Referencias

Abramov P.A., Kompankov N.B., et al., (2016). Na_4[trans-{Cp*Rh}2Ta6O19] ·24H2O: Synthesis, structure, solution studies, *Rus. J. de Coord. Chem.* V. 42. № 5. P. 311-315. DOI: 10.7868/S0132344X16050017.

Bakeeva I.V., Morozova I.V. (2006). Materiales nanocompuestos modernos-geles híbridos orgánico-inorgánicos de helio. Guía de estudio. M. MITXT M.V. Lomonosov.

Battye T.G.G., Kontogiannis L. (2011). IMOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM, *Acta Cryst.*, D67, 271. DOI: 10.1107/ S0907444910048675.

Evans P. (2006). Scaling and assessment of data quality, *Acta Cryst.* D62. 72. DOI: 10.1107/ S0907444905036693.

Gumerova N. I, Kazyanova K. V. (2015). Synthesis and Crystal Structure of Potassium–Nickel Heteropoly Hexatungstonickelate (II) $K_3Ni0_{,5}[Ni(OH)_6W_6O_{18}]\cdot 12H_2O$ with Anderson-Type Anion and Potassium–Nickel Paratungstate B $K_6Ni_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]\cdot 22H_2O$ *J. of Cluster Science*, 26, 1, 291. DOI 10.1007/s10876-014-0805-2.

Kazansky L.P., Holguin Q. S. (1979). IR and PMR spectra of heteropoilimolibdates of cobalt(III), Zhurnal of Neorgan. Khimii, 24.

Kaziev G.Z., Stepnova A.F. (2016). Synthesis and Study of (Hexacaprolactam)trionium Dodecamolybdophosphate $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$, *Russian Journal of General Chemistry*, 86 (7), 1641-1646;

Kaziev G.Z., Stepnova A.F., Dorovatovskii P.V et al. ISSN 1070-3632 DOI: 10.1134/ S1070363216070185.

Pope M.T. Quiñones S.H., Kaziev G.Z., (2007). Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Synthesis and Study of Acid Ammonium-Metaphenyleneamine Dodecatungtenphosphate$(C_6H_4(NH_2)(NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 8H_2O$", *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 33, 9, 648-652. ISSN 1070-8384.

Sheldrick G.M. (2015). "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Cryst.* C71. 3. DOI: 10.1107/ S2053229614024218.

Stepnova A. F., Kaziev G. Z. (2018). Study of Acidic (Tetracaprolactam) Dodecamolybdosilicate of the Composition $(C_6H_{11}NO)_{4.5}H_4[SiMo_{12}O_{40}]$, *Journal of Structural Chemistry*, 59, 3, 627-636.

Zhang G., Keita B., Biboum R.N. (2009). Synthesis of various crystalline gold nanostructures in water: The polyoxometalate β-$[H_4PMo_{12}O_40]^{3-}$ as the reducing and stabilizing agent, *J. Mater. Chem,* 19, 8639-8644, DOI: 10.1039/B903599K.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Diseño de compuestos organometálicos luminiscentes de renio(I) con ligantes derivados del antraceno

Palacios Escalante Jill[1], Gárate Morales José Luis[1], Bernès Fluoriot Sylvain Jean[2], Zuñiga Villareal Noé[3], Sánchez Guadarrama María Obdulia*

[1]Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
[2]Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
[3]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

*Autor para correspondencia: obdulia.sanchez@correo.buap.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
Renio,
Organometálica,
Citotóxico

Keywords:
Rhenium,
Organometallic,
Citotoxic

RESUMEN

Se sintetizaron dos ligantes policiclicos derivados del antraceno, uno del tipo Base de Schiff y su correspondiente amina secundaria, los cuales se hicieron reaccionar con el renio en dos de sus formas pentacarboniladas: $[ReX(CO)_5]$ (X = Br, Cl) para así obtener cuatro nuevos compuestos organometálicos. Éstos se caracterizaron por medio de espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo en sólido y disolución, UV-Vis y rayos-X de cristal único. Tanto el ligante libre del tipo amina como sus correspondientes complejos, exhibieron propiedades luminiscentes interesantes las cuales podrían estudiarse más a fondo y evaluar la posibilidad de su aplicación en materiales o como marcadores biológicos. Los nuevos complejos de renio, son sustancias candidatas para llevar a cabo estudios biológicos en líneas celulares cancerígenas para comprobar si tienen efecto citotóxico.

ABSTRACT

Two anthracene derivatives ligands were synthesized, one of Schiff base type and a secondary amine derivative from, which were reacted with rhenium in two of its pentacarbonylated forms: $[ReX(CO)_5]$ (X = Br, Cl) in order to obtain four new organometallic compounds. They were characterized by mass spectrometry, solid and dissolution infrared spectroscopy, UV-Vis and single crystal X-ray. Both, the free ligant of the amine type and its corresponding complexes exhibited interesting luminescent properties which could be studied more exhaustive and evaluate the possibility of their application in materials science or biological markers. The new rhenium complexes are candidate substances to carry out biological studies in cancer cell lines to check if they have cytotoxic effects.

Introducción

Debido a que una de las mayores problemáticas a nivel de salud mundial es el cáncer, los compuestos de platino (*cis*-platino) son utilizados usualmente en la quimioterapia predilecta, aunque éstos poseen diversas desventajas: existen tumores resistentes a ellos, son inespecíficos y tienen efectos secundarios (nefrotoxicidad) (Corrie, 2004). Por lo anterior, se ha buscado el uso de metales alternativos con menores o nulos efectos en el organismo y que a su vez, aumenten los tipos de tumores tratables al poseer un modo de acción especifico del metal (Gasser et al., 2011).

El renio se presenta como un candidato atractivo para generar nuevos complejos organometálicos que tengan actividad citotóxica debido a que posee una larga vida útil, emisión polarizada y grandes cambios de Stokes (Amoroso et al., 2007). Anteriormente, el renio se ha acoplado a moléculas como biotina, glucosa, folatos, vitamina B12 y péptidos de los ácidos nucleicos (Allardyce et al., 2005), lo que dio paso a estudios que reportan complejos de renio que poseen una actividad antiproliferativa comparable o incluso superior a la del *cis*-platino (Han Ang y Dyson, 2006).

Asimismo, un grupo interesante de ligantes que también ha presentado actividad biológica son las bases de Schiff, tales como actividad antibacteriana, antifúngica, anticancerígena, antioxidante, antiinflamatoria y antiviral (Abu-Dief y Mohamed, 2015), por lo que su síntesis y la de sus respectivos complejos metálicos es un campo amplio para incursionar con nuevas investigaciones.

Metodología

Síntesis de ligantes y compuestos organometálicos

Síntesis de la Base de Schiff (Antraxen)

Con base en una metodología anteriormente reportada (Zhang et al., 2005) se llevó a cabo la condensación del 9-antracencarboxaldehído con la etilendiamina, en una relación 2:1, donde esta segunda se agregó lentamente en una mezcla de $CHCl_3$/MetOH (1:2, v/v), que posteriormente se llevó a reflujo y se mantuvo durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo, se detuvo el calentamiento y se mantuvo la agitación durante 12 horas más. El precipitado obtenido se filtró al vacío y se lavó con abundante metanol.

Reducción de la Base de Schiff (Antraxan)

En una relación 1:4, la imína anteriormente obtenida se hizo reaccionar con $NaBH_4$ en una mezcla CH_2Cl_2/MetOH (1:4, v/v) a temperatura ambiente y con agitación constante durante un total de 12 horas, obteniendo un precipitado pálido al cual se le eliminó el disolvente por medio del rotavapor y se le realizaron lavados con abundante H_2O para retirar las sales generadas y finalmente se filtró al vacío, lavando con más H_2O.

Síntesis de los complejos de renio (*fac*-[ReX(CO_3)L])

En una relación 1:1, se hizo reaccionar cada ligante (L) con el precursor metálico en sus dos formas: [ReX$(CO)_5$] (X= Br, Cl), esto en ciclohexano previamente seco y manteniendo una atmósfera inerte de N_2 a lo largo de la reacción. Al cabo de 1 hora con 30 minutos se obtuvo un precipitado el cual se separó del disolvente por medio de una cánula con filtro.

Resultados y discusión

Una vez sintetizados los ligantes y sus respectivos complejos. Primeramente, se llevó a cabo su caracterización física y química, resultados que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características fisico-químicas de compuestos.

Nombre	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)
Antraxen	229-231	90
Antraxan	190-192	71
fac-[ReBr(CO_3)Antraxen] (1)	> 300	80
fac-[ReBr(CO_3)Antraxan] (2)	253-255	75
fac-[ReCl(CO_3)Antraxen] (3)	> 300	89
fac-[ReCl(CO_3)Antraxan] (4)	272-274	79

Espectrometría de Masas

En los espectros de masas se observan los correspondientes iones moleculares $[M]^+$ para cada uno de los compuestos. Para el Antraxen es de m/z 437, mientras que para el Antraxan de m/z 441.

En el caso de los complejos del (**1**) al (**4**) también se observa el ión molecular $[M]^+$ siendo estos de m/z 786, 790, 742 y 746, respectivamente. Además de encontrar un patrón de fragmentación donde se encuentra la pérdida del halógeno correspondiente y posteriormente los tres grupos carbonilo.

Espectroscopía de Infrarrojo

Las bandas de los complejos se muestran en la tabla 2, en la que se está comparando el precursor metálico con sus respectivos complejos. Cabe señalar que la zona de interés es la que corresponde a la vibración de los carbonilos (CO) unidos a un metal, la cual abarca la región que va de 2120-1850 cm^{-1}.

Tabla 2. Datos espectroscópicos de IR en sólido y disolución de los complejos de renio.

Complejo	νCO (cm^{-1}) KBr			
$ReBr(CO)_5$	2060(f)	2036(f)	1975(f)	-
(1)	2018(f)	1913(f)	1894(f)	1866(h)
(2)	2021(f)	1917(f)	1879(f)	1854(f)
$ReCl(CO)_5$	2061(f)	2035(f)	1963(f)	-
(3)	2019(f)	1910(f)	1891(f)	1863(h)
(4)	2021(f)	1911(f)	1874(f)	1853(f)
Complejo	νCO (cm^{-1}) CH_2Cl_2			
$ReBr(CO)_5$	2046(f)	1988(f)	-	
(1)	2026(f)	1927(f)	1897(f)	
(2)	2025(f)	1918(f)	1886(f)	
$ReCl(CO)_5$	2046(f)	1985(f)	-	
(3)	2019(f)	1912(f)	1891(f)	
(4)	2024(f)	1916(f)	1885(f)	

Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de los ligantes mostraron señales a desplazamientos similares a los reportados en la bibliografía (Zhang et al., 2005). Para los complejos se obtuvieron cambios significativos en la multiplicidad y desplazamiento de las señales en RMN-^{1}H, mientras que en RMN-^{13}C el número de carbonos se ve aumentado debido a la presencia de los nuevos grupos carbonilo (CO) unidos al metal, el cual también influyó en el desplazamiento de las señales con respecto al espectro de los ligantes libres.

Ultravioleta Visible

Estos espectros mostraron, tanto en los ligantes como en los complejos, una banda primaria y un conjunto de bandas secundarias las cuales se señalan en la Tabla 3. En el caso de los complejos que contienen el ligante Antraxen hay un desplazamiento de la banda primaria (λA) hacia menor longitud de onda, mientras que en los compuestos con ligante Antraxan, esa banda se mantiene intacta. En cuanto al conjunto de bandas secundarias (λB) que conforman los espectros, se observa que en todos los complejos hay un cambio hacia longitudes de onda mayores con respecto al ligante libre.

Tabla 3. Datos espectroscópicos de UV-Vis para los compuestos, en CH_2Cl_2 ($1x10^{-6}$ M).

Compuesto	$\lambda A_{máxima}$ (nm)	$\lambda B_{máxima}$ (nm)
Antraxen	259.001	388.0399
Antraxan	258.056	368.0338
(1)	256.954	392.9931
(2)	258.056	370.0527
(3)	256.954	392.0647
(4)	258.056	370.9842

Figura 1. Compuestos bajo lámpara de 254 nm:

A) Complejo de renio(I) con Antraxan
B) Antraxan libre

Rayos-X

Los cristales de los ligantes se obtuvieron en una disolución de THF saturada mientras que los complejos cristalizaron en un sistema CH_2Cl_2/AcEOt (2:1) mediante la técnica de evaporación lenta. Por medio de este estudio, se encontró una notable diferencia en la torsión de las cadenas alifáticas de los ligantes, debido a la pérdida del doble enlace imínico (Figura 2). En el caso de los complejos de renio, en todos se llevó a cabo la formación de un heterociclo metálico de 5 miembro. A su vez, el centro metálico mantuvo su geometría octaédrica y su estado de oxidación (Figuras 3-6). Además, cumple con la regla de los 18 electrones.

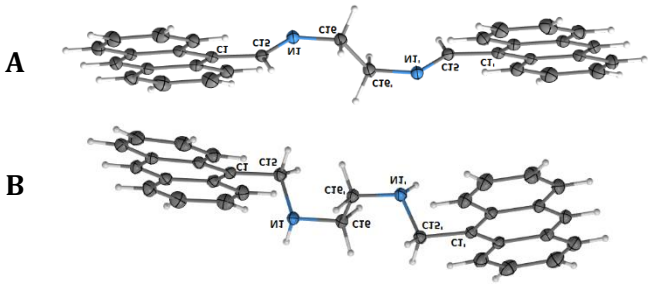


Figura 2. Comparación gráfica entre la torsión de las cadenas alifáticas de los ligantes: A) Antraxen, B) Antraxan.

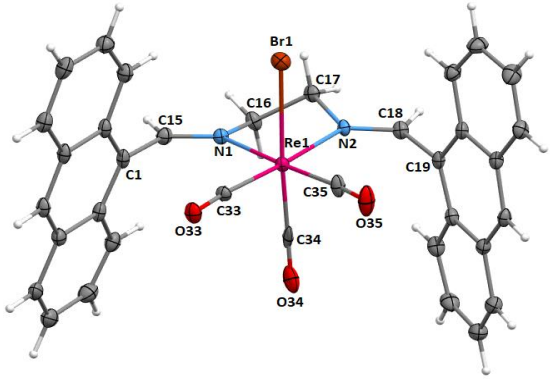


Figura 3. Estructura de difracción de Rayos-X del complejo (**1**)

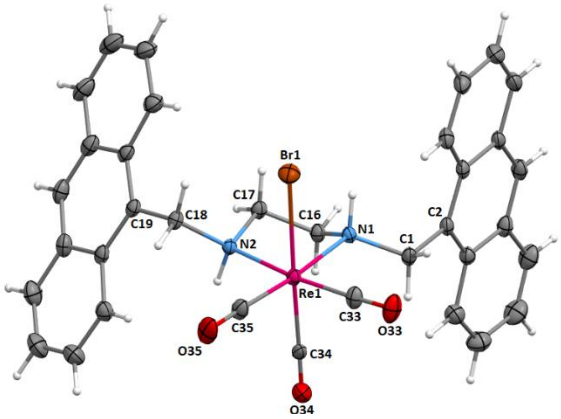


Figura 4. Estructura de difracción de Rayos-X del complejo (2).

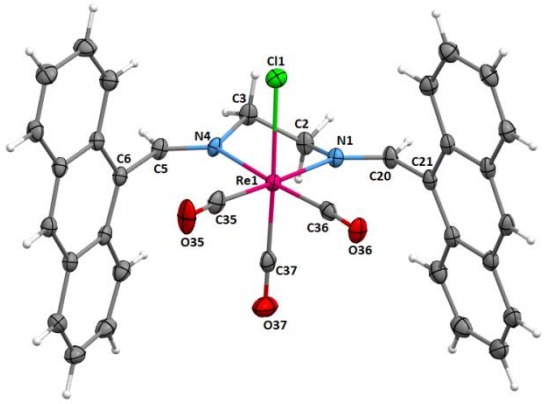


Figura 5. Estructura de difracción de Rayos-X del complejo (3).

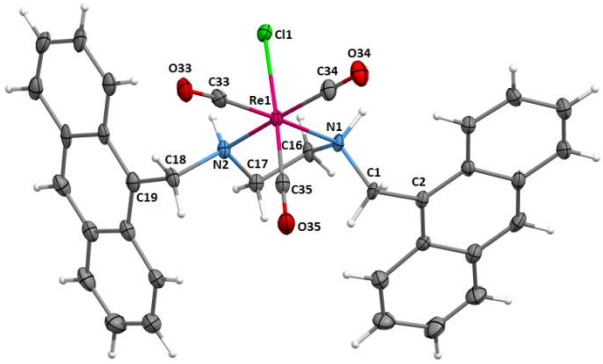


Figura 6. Estructura de difracción de Rayos-X del complejo (4).

Conclusiones

Se obtuvieron 4 nuevos complejos organometálicos de renio(I) a partir de la reacción con ligantes de tipo base de Schiff y amina derivados del antraceno al coordinarlo con el bromopentacarbonilrenio(I) y el cloropentacarbonilrenio(I), los cuales se obtuvieron en su forma cristalina, logrando caracterizarlos por espectrometría de masas y espectroscopía de IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C, UV-Vis y rayos X de monocristal.

Los compuestos organometálicos, así como los ligantes libres (ligante imínico y reducido), son compuestos candidatos para su estudio en líneas celulares para observar si poseen algún efecto citotóxico.

Agradecimientos

Gracias a PRODEP por la beca al estudiante con número **PTC-569.**

Referencias

Abu-Dief A.M., Mohamed I.M. (2015). A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *BJBAS*, *4*(2), 119-133.

Allardyce C. S., Dorcier A., Scolaro C. Dyson P. J. (2005). Development of organometallic (organo-transition metal) pharmaceuticals. *Appl. Organomet. Chem., 19*(1), 1-10.

Amoroso A.J., Coogan M.P., Dunne J.E., Fernández-Moreira V., Hess J.B., Hayes A.J. Williams C. (2007). Rhenium fac tricarbonyl bisimine complexes: biologically useful fluorochromes for cell imaging applications. *Chem. Commun.*, (29), 3066-3068.

Corrie P.G. (2004). Cytotoxic chemotherapy: clinical aspects. *Medicine*, *32*(3), 25-29.

Gasser G., Ott I., Metzler-Nolte N. (2010). Organometallic anticancer compounds. *J. Med. Chem.*, *54*(1), 3-25.

Han Ang W. Dyson P.J. (2006). Classical and non-classical ruthenium-based anticancer drugs: Towards targeted chemotherapy. *Eur. J. Inorg. Chem., 2006*(20), 4003-4018.

Zhang G.Q., Yang G.Q., Yang L.Y., Chen Q.Q., Ma J.S. (2005). Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Novel Dinuclear Silver (i) and Mononuclear Palladium (ii) Complexes with 1, 2-Bis [(anthracen-9-ylmethyl) amino] ethane. *Eur. J. Inorg. Chem*, *2005*(10), 1919-1926.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Preparación del material NPsAu/*t*-ZrO_2 nanoestructurado

Soriano Santiago Miriam[1], Viniegra Ramírez Margarita[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[1], González García Federico[1], Romero Ibarra Josué Esau[2], Soto Estrada Ana María[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. San Rafael Atlixco No. 186, Leyes de Reforma 1ra Sección, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09310, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Circuito Exterior S/N, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

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

Recibido:
02/agosto/2019

Aceptado:
27/agosto/2019

Palabras clave:
Hidrólisis, nanopartículas de oro, ZrO_2

Keywords:
Hydrolysis, gold nanoparticles, ZrO_2

RESUMEN

En este trabajo se prepararon nanopartículas de óxido de circonio nanoestructurado (ZrO_2), en su fase cristalina *tetragonal* (*t*-ZrO_2), para soportar nanopartículas de oro (NPsAu), con el objetivo de observar el efecto de la fase cristalina de ZrO_2, en la estabilidad de las NPsAu respecto a su tamaño. La fase *tetragonal* se estabilizó con óxido de itrio (Y_2O_3), el cual se forma *in situ* en la hidrólisis básica de las sales de Zr^{4+} e Y^{3+} usando trifluoroacetato de itrio, ($Y(O_2CCF_3)_3$), que tiene un anión, base débil, $F_3CCO_2^-$, para hidrolizar al ion Y^{3+} a baja temperatura y formar el hidróxido mixto ($ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$). En trabajos previos la estabilización de la fase cristalina, igualmente, se logra usando Y_2O_3 pero éste se añade durante la reacción de formación del ZrO_2. Las NPsAu se obtuvieron en medio básico a partir del ácido tetracloro aúrico ($H[AuCl_4]$).

ABSTRACT

Nanostructured zirconium oxide was prepared in their tetragonal crystalline phase (t-ZrO_2) to support gold nanoparticles (AuNPs), in order to observe the effect of the crystalline phase of ZrO_2, on the stability of AuNPs with respect to their size. The tetragonal phase was stabilized with yttrium oxide (Y_2O_3), which is formed in situ in the basic hydrolysis of Zr^{4+} and Y^{3+} salts using yttrium trifluoroacetate, ($Y(O_2CCF_3)_3$), which has an anion, weak base, F_3CCO_2, to hydrolyze Y^{3+} ion at low temperature and form mixed hydroxide ($ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$). In previous work the stabilization of the crystalline phase is also achieved using Y_2O_3, but this is added during the formation reaction of ZrO_2. NPsAu were obtained in a basic medium from tetrachloro auric acid ($H[AuCl_4]$).

Introducción

En las últimas décadas, ha habido gran interés científico y tecnológico, en el estudio de materiales nanoestructurados, debido a que las propiedades físicas y químicas que presentan, se intensifican cuando adquieren tamaño de partícula del orden de nanómetros, o bien, pueden adquirir propiedades que no poseen a escala macroscópica (Daniel y Astruc, 2004).

En este sentido, las nanopartículas de ZrO_2, han sido objeto de gran interés debido a sus múltiples propiedades y aplicaciones. Por ejemplo, se utilizan como recubrimientos anticorrosivos, anti-reflejantes, en revestimientos a prueba de ralladuras, en recubrimientos aisladores resistentes al uso, en recubrimientos para barreras térmicas (Li et al., 2009), tanto en metales y aleaciones metálicas, debido a su baja conductividad térmica y su relativo alto coeficiente de expansión térmico (Chraska et al., 2000; Raghavan et al., 2004).

El ZrO_2 puro, en condiciones ambientales, existe en tres formas polimorfas: la monoclínica (*m*), la tetragonal (*t*) y la cúbica (*c*). La fase *m*-ZrO_2 es la estructura de equilibrio a bajas temperaturas y se transforma a *t*-ZrO_2 o *c*-ZrO_2 a las temperaturas de 1200 y 2680°C respectivamente (Minh, 1993; Yoshimura, 1988; West, 2014). Es de interés tecnológico obtener las estructuras *t*-ZrO_2 y *c*-ZrO_2 puras, debido a que tienen aplicaciones tecnológicas potenciales: presenta resistencia química, estabilidad térmica única, conductividad iónica y características mecánicas adecuadas a la resistencia física.

Para estabilizar las fases cristalinas *tetragonal* y *cúbica* en condiciones ambientales, se han usado varios iones divalentes y trivalentes como Mg^{2+}, Ca^{2+}, Y^{3+} y Ce^{4+}, los cuales quedan en la red cristalina de ZrO_2, formando una subred. Estos iones se han introducido en la estructura de ZrO_2 usando como dopantes sus óxidos: MgO, CaO, Y_2O_3 y CeO_2, durante su síntesis (Casanova et al., 2007). Además de las propiedades mencionadas anteriormente, el óxido de circonio (ZrO_2) es uno de los soportes más usados en los catalizadores heterogéneos de nanopartículas de oro.

Desde que Haruta observó la actividad catalítica de las NPsAu, éstas han adquirido gran interés tecnológico por sus propiedades, las cuales están relacionadas con su tamaño y morfología. La característica más importante de las NPsAu es que presentan actividad catalítica a temperaturas menores a 100°C (Haruta, 2002). Los soportes más usados en los catalizadores de nanopartículas de oro, son óxidos metálicos como ZrO_2, TiO_2, SiO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4 y NiO. Estos catalizadores se han utilizado en diferentes procesos como son oxidación de CO, oxidación selectiva de hidrocarburos en presencia de O_2 y H_2, combustión de hidrocarburos, etc.

En este trabajo de investigación, se preparó el material NPsAu/*t*-ZrO_2. En el cual, el *t*-ZrO_2 obtenido, presenta la característica de tener un intervalo de tamaño de partícula estrecho, es decir, de 11.8(3) nm aproximadamente.

El ZrO_2 fue preparado por la hidrólisis básica de la sal nitrato de oxicirconio, ($ZrO(NO)_3$), en lugar de un alcóxido de circonio Zr^{4+}, ($Zr(OR)_4$), que es altamente costoso.

Metodología

A continuación, se describen los pasos que se siguieron para obtener *t*-ZrO_2 nanoestructurado y el material NPsAu/*t*-ZrO_2.

Síntesis de óxido de circonio tetragonal estabilizado con óxido de itrio *in situ* y obtención del material NPsAu/t-ZrO_2

La fase cristalina tetragonal de ZrO_2, depende del porciento en mol de la sal de Y^{3+} que se use respecto a los moles de la sal de Zr^{4+}.

Síntesis del $Y(O_2CCF_3)_3$

La síntesis de $Y(O_2CCF_3)_3$ se realizó de la siguiente manera:

Una mezcla con cloruro de itrio, $YCl_3{\cdot}6H_2O$, ácido trifluoroacético (HO_2CCF_3) al 99% y anhídrido trifluoroacético $(F_3CCO)_2O$ al 99.9% (los compuestos son marca Aldrich), se puso a reflujo por una hora a temperatura ambiente y con agitación constante. Durante la reacción, se forma cloruro de hidrógeno, $HCl_{(g)}$, como subproducto, la reacción se detuvo cuando ya no se producía $HCl_{(g)}$.

Después, el ácido que no reaccionó se eliminó pasando una corriente de $N_{2(g)}$ de ultra alta pureza, y se recogió en un recipiente con agua. De esta manera, se obtuvo un sólido blanco, el cual se secó entre 40-50°C durante 24 horas, para obtener el $Y(O_2CCF_3)_3$ puro.

$$YCl_3{\cdot}6H_2O + 3HO_2CCF_3 \rightarrow Y(O_2CCF_3)_3 + 3HCl_{(g)} + 6H_2O$$

$Y(O_2CCF_3)_3$ se caracterizó por Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR).

Síntesis de t-ZrO_2-Y_2O_3 nanoestructurado

El *t*-ZrO_2, se preparó mediante una hidrólisis básica de $ZrO(NO_3)_2$ y $Y(O_2CCF_3)_3$ simultáneamente para obtener el hidróxido mixto $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 5°C y la siguiente ecuación muestra la reacción que ocurre.

$$ZrO(NO_3)_2 + Y(O_2CCF_3)_3 + 5H_2O \xrightarrow{NH_{3(ac)}} ZrO(OH)_2\text{-}Y(OH)_3 + 2HNO_3 + 3HO_2CCF_3$$

El sólido blanco así obtenido, se lavó con agua desionizada hasta que las aguas de lavado tuvieron un pH=7.0, y finalmente se secó eliminando el solvente a presión reducida, durante este tiempo, el recipiente que contenía al hidróxido mixto de Zr^{4+} e Y^{3+} se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 20°C.

Se obtuvo el Análisis Térmico (TGA/DTA) del $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$, para determinar la temperatura a la cual éste hidróxido se convierte en óxido de circonio con estructura *tetragonal* estabilizada por Y_2O_3.

El $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$ se trató térmicamente a 500°C por 6 horas en aire, para obtener el *t*-ZrO_2-Y_2O_3. La reacción que se lleva a cabo es:

$$2[ZrO(OH)_2\text{-}Y(OH)_3] \xrightarrow{\Delta} 2t\text{-}ZrO_2\text{-}Y_2O_3 + 5H_2O$$

Obtención de la solución de NPsAu

Para depositar las NPsAu en *t*-ZrO_2, se preparó la solución coloidal de oro de la siguiente manera:

Partiendo de soluciones acuosas de $H[AuCl_4]$ y de NaOH se obtuvo la solución de hidróxido de oro, $Au(OH)_3$.

$$H[AuCl_4] + 3OH^- \rightarrow Au(OH)_3 + 3Cl^-$$

A la solución de $Au(OH)_3$ se le añadió solución de $NH_{3(ac)}$, hasta obtener una solución fuertemente básica incolora, la cual se agitó durante 2 horas.

Posteriormente, esta solución básica incolora se dejó en reposo por 24 horas a baja temperatura para que se formaran las NPsAu, cuya solución dispersa la luz visible y genera un color anaranjado, que indica la presencia de NPsAu. La reacción que ocurre es la siguiente:

$$4Au(OH)_3 \rightarrow 4Au_{(s)} + 3O_2 + 6H_2O$$

Las NPsAu se caracterizaron por su espectro de emisión de UV-Vis.

Obtención del material NPsAu/t-ZrO2

Las NPsAu se depositaron en *t*-ZrO_2 nanoestructurado, mezclando una muestra de *t*-ZrO_2 puro con una alícuota del coloide de oro, para obtener la razón mol de NPsAu respecto a *t*-ZrO_2 (nAu/nZr) de 0.08.

La mezcla se dejó agitando por 12 horas y posteriormente se eliminó el disolvente a presión reducida, manteniendo el matraz que contiene la mezcla a 20°C aproximadamente, durante todo el tiempo de secado.

El *t*-ZrO_2 puro se caracterizó por Espectrofotometría Infrarroja de Transformadas de Fourier (FTIR) y por Rayos-X de polvos; el refinamiento de su difractograma se hizo usando el Método Rietveld para determinar el tamaño de grano del óxido. El material formado por la deposición de las NPsAu en *t*-ZrO_2 puro, NPsAu/*t*-ZrO_2, se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión y por la técnica de contraste Z.

Resultados y discusión

Óxido de circonio *tetragonal* estabilizado con óxido de itrio formado *in situ*

Se hicieron tres pruebas para conocer la cantidad en mol de la sal de Y respecto a los mol de $ZrO(NO_3)_2$ necesarios para estabilizar la fase *tetragonal* de ZrO_2 puro.

Espectro Infrarrojo de $Y(O_2CCF_3)_3$

El $Y(O_2CCF_3)_3$, se caracterizó mediante su espectro de Infrarrojo, el cual se muestra en la figura 1. En este espectro se observa una banda fina en 3670 cm^{-1} que se puede atribuir a la vibración *stretching* asimétrica del grupo O-H no asociado y la banda fina de menor intensidad en 3639 cm^{-1} a la vibración *stretching* simétrica de grupo O-H libre. Otra banda del grupo O-H se observa en la región de 3430 a 3190 cm^{-1}. La anchura de esta banda, así como el desdoblamiento que muestra en 3426, 3326 y 3193 cm^{-1}, indican que hay vibraciones acopladas *stretching* de grupos O-H, enlazados y no enlazados por puente de hidrógeno. Las señales correspondientes a las vibraciones características del anión $F_3COO_2^-$ de esta sal, son las siguientes: La banda en 1730 cm^{-1} corresponde a la vibración *stretching* asimétrica del grupo -C=O, la cual esta desplazada a frecuencias menores, debido a un fuerte acoplamiento del átomo de C con los O, es decir, corresponde a la vibración del grupo $–COO^-$. La banda en 1474 cm^{-1} se asigna a la vibración *stretching* simétrica del grupo $–COO^-$. Las señales en 1199 y 1143 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del grupo –C-F. En 792 y 717 cm^{-1} se observa la banda asignada a la vibración de C-C. A 849 cm^{-1} se observan las vibraciones *bending* del grupo $–COO^-$ y la señal en 625 cm^{-1} se asigna a la vibración $\pi(COO)^-$ del anión $F_3CCO_2^-$, tiene dos enlaces de oxígeno a carbono, fuertemente acoplados. Estos enlaces fuertes son intermediarios entre C=O y C-O (Silverstein et al., 1981).

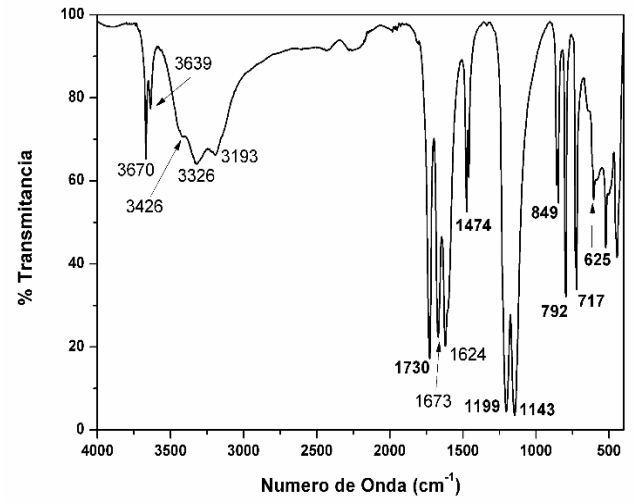


Figura 1. Espectro Infrarrojo de $Y(O_2CCF_3)_3$.

Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$

Las tres muestras del hidróxido mixto, $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$, obtenidas usando los diferentes porcentajes de $Y(O_2CCF_3)_3$ (3, 5 y 10 % en mol), se caracterizaron por su espectro de Infrarrojo, los cuales se observan en la Figura 2. La Figura 2(a) corresponde a $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$ con 3 %, la Figura 2(b) a $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$ con 5% y la Figura 2(c) a $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$ con 10 % en mol de la sal de itrio.

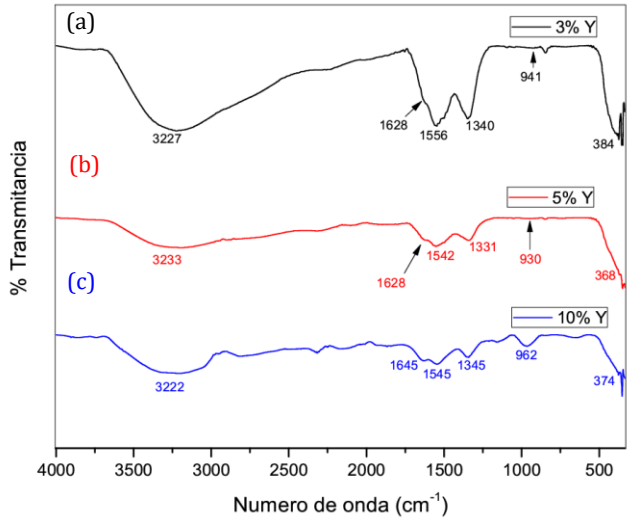


Figura 2. Espectro Infrarrojo de $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$ con: **(a)** 3%, **(b)** 5% y **(c)** 10% de $Y(O_2CCF_3)_3$.

En la figura 2, se observan las bandas características de los grupos –OH en 3227 cm^{-1} (a), 3233 cm^{-1} (b) y 3222 cm^{-1} (c), correspondientes a las vibraciones *stretching* simétrica de este grupo y en 1628 cm^{-1} (a), 1628 cm^{-1} (b) y 1645 cm^{-1} (c) las vibraciones *bending* del grupo –OH. Estas frecuencias de vibración corresponden a moléculas de agua de hidratación del sólido.

Las bandas correspondientes a los grupos de la red del $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$, se pueden asignar de la siguiente manera:

Las bandas en 1556 cm^{-1} (a), 1542 cm^{-1} (b) y 1545 cm^{-1} (c) se pueden atribuir a las vibraciones *bending* de los grupos hidróxido en la red del hidróxido mixto, formando enlace de hidrógeno entre ellos H–O----H–O. Las bandas en 1340 cm^{-1} (a), 1331 cm^{-1} (b) y 1345 cm^{-1} (c), se atribuyen a la vibración *bending* de los grupos –OH terminales de la red de $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$. Las bandas en la posición de 941 cm^{-1} (a), 930 cm^{-1} (b) y 962 cm^{-1} (c) se pueden asignar a las vibraciones *bending* de los grupo hidróxido unidos directamente a los iones metálicos. Las vibraciones *bending* del enlace Zr–O–Zr del grupo $(OH)_2$–Zr–O–Zr–$(OH)_2$ en la red del óxido mixto, se observan después 384 cm^{-1} (a), 368 cm^{-1} (b) y 374 cm^{-1} (c) (Mondal y Ram, 2004).

Análisis Térmico del hidróxido mixto $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$

En la Figura 3, se muestran los termogramas de los tres hidróxidos mixtos con diferente porcentaje de $Y(O_2CCF_3)_3$.

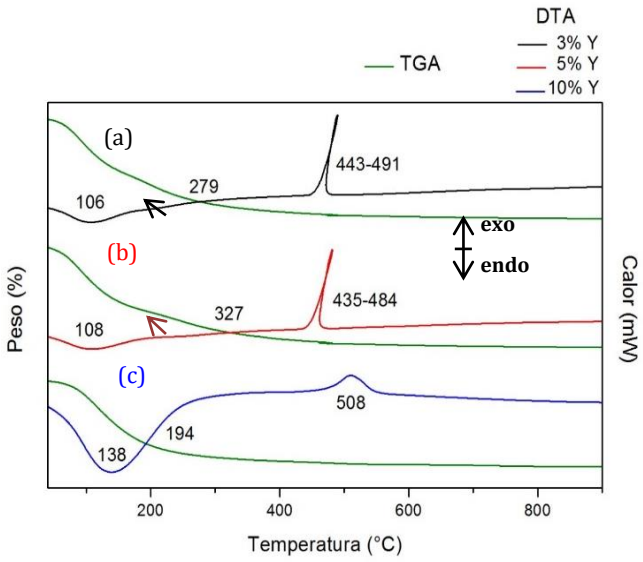


Figura 3. Análisis Térmico TGA/DTA de $ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$ con: **(a)** 3%, **(b)** 5% y **(c)** 10% de $Y(O_2CCF_3)_3$.

En la figura 3 se observa, en el gráfico termogravimétrico (TGA), la pérdida continua de moléculas de agua cuando las muestras se calentaron a una velocidad constante de 20°C/min.

La pérdida de masa se debe a la eliminación de moléculas de agua de hidratación y a moléculas de agua estructurales del hidróxido mixto. Las señales exotérmicas del DTA en 106, 108 y 138°C, indican la temperatura a la cual ocurre la pérdida de moléculas de agua de hidratación. En la figura 3(a), inmediatamente

después de 106 °C, se observa una señal exotérmica de muy baja intensidad y corta duración.

Después, inicia otro proceso exotérmico hasta que ocurre la formación de fase cristalina *tetragonal* (443-491°C); en la figura 3(b) se observa el mismo comportamiento, pero el pico es ligeramente más intenso y ocurre en 200°C.

Posteriormente, inicia otro proceso exotérmico hasta la formación de la fase cristalina *tetragonal* (435-484°C). En la figura 3(c) se observa un sólo proceso exotérmico después de 200°C, es más intenso y continúa hasta la formación de la fase cristalina *tetragonal* (508°C).

Las dos señales exotérmicas de baja intensidad y corta duración (Figuras 3(a) y 3(b)) se pueden atribuir a la formación de trazas de alguna otra fase cristalina de ZrO_2.

Asimismo, la inclinación de los picos exotérmicos (Figuras 3(a) y 3(b)) se atribuye a la presencia de otra fase cristalina de ZrO_2 previamente formada a la *tetragonal*. Esta inclinación del pico exotérmico no se observa en el gráfico de la curva de DTA, cuando se usó el 10% de la sal $Y(O_2CCF_3)_3$ (Figura 3(c)) porque con este porcentaje se obtuvo el *t*-ZrO_2 puro y no una mezcla de fases cristalinas.

Espectro Infrarrojo de t-ZrO_2-Y_2O_3

En la Figura 4, se presentan los espectros IR de las tres muestras de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio formado *in situ*, *t*-ZrO_2-Y_2O_3, con 3, 5 y 10% en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

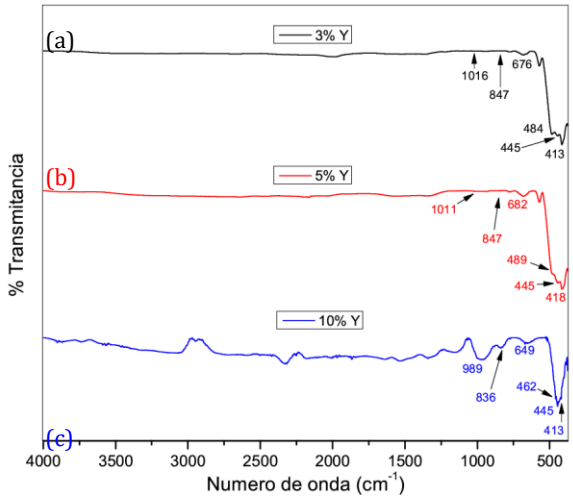


Figura 4. Espectro Infrarrojo de *t*-ZrO_2-Y_2O_3 con: **(a)** 3%, **(b)** 5% y **(c)** 10% en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$, tratados térmicamente a 500 °C por 6 horas en aire.

En la figura 4 se observa una banda de intensidad baja en 1016 cm^{-1} (a) y 1011 cm^{-1} (b), y una banda ancha de intensidad media en 989 cm^{-1} (c), que se pueden atribuir a la vibración *stretching* del grupo -O-Zr-O-Y-O-. Dos bandas correspondientes a las frecuencias *stretching* del grupo -O-Zr-O-Zr-O- se encuentran en 847 y 676 cm^{-1} (a), 847 y 682 cm^{-1} (b) y 836 y 649 cm^{-1} (c).

Las vibraciones *bending* correspondientes a los enlaces -O-Zr-O- se encuentran en 484, 445 y 413 cm^{-1} (a), 489, 445 y 418 cm^{-1} (b) y 462, 445 y 413 cm^{-1} (c) (Wang et al., 2010).

Análisis de Rayos-X de polvos de t-ZrO_2-Y_2O_3

El difractograma de Rayos-X de las tres muestras de *t*-ZrO_2-Y_2O_3, con 3, 5 y 10%, de $Y(O_2CCF_3)_3$, se muestran en la Figura 5(a), (b) y (c), respectivamente.

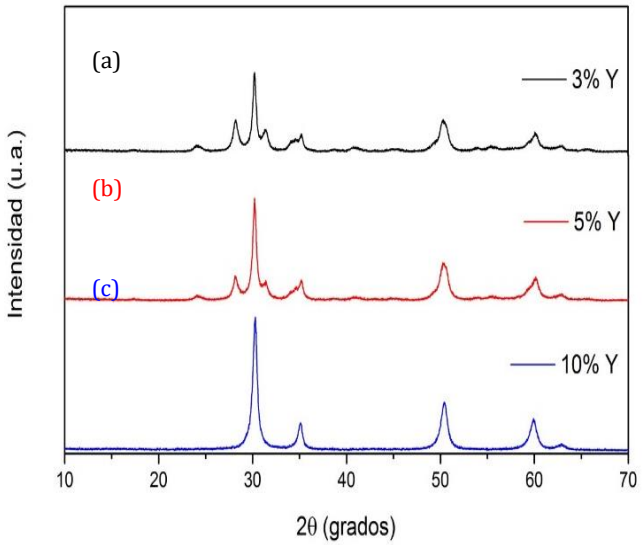


Figura 5. Difractograma de Rayos-X de polvos de las tres muestras de *t*-ZrO_2-Y_2O_3.

En la figura 5(a) y (b), se observan picos de difracción correspondientes a una mezcla de fases monoclínica y tetragonal.

Sin embargo, en la Figura 5(c) se observa que la muestra con 10% de $Y(O_2CCF_3)_3$, solamente presenta picos de difracción correspondientes a una celda tetragonal. Esto indica que la cantidad en mol de la sal de Y^{3+} respecto a los mol de $ZrO(NO_3)_2$ necesaria para estabilizar la fase tetragonal de óxido de circonio es de 10% en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

Para más claridad se muestra en la figura 6, el difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$, con los picos de difracción indexados de acuerdo a los datos de celda tetragonal de la Ficha JCPDS-00-042-1164.

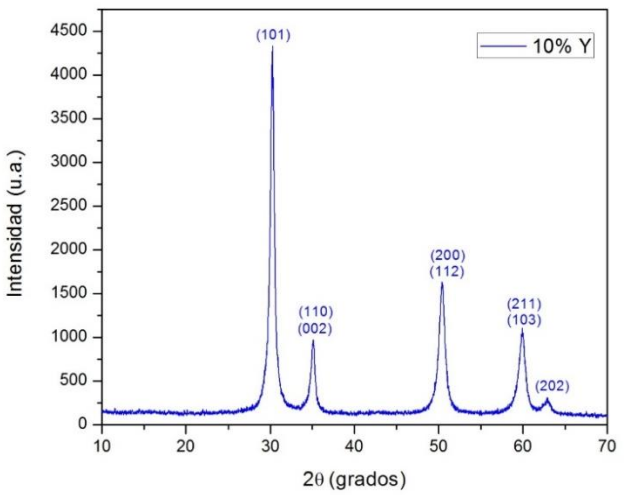


Figura 6. Difractograma de Rayos-X de polvos de la muestra con 10 % en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

Por el Método Rietveld se determinó el tamaño de partícula del *t*-ZrO_2y cuyo tamaño es de 11.8(3) nm, este refinamiento se muestra en la figura 7 y corresponde a la muestra de *t*-ZrO_2-Y_2O_3 con 10% en mol de $Y(O_2CCF_3)_3$.

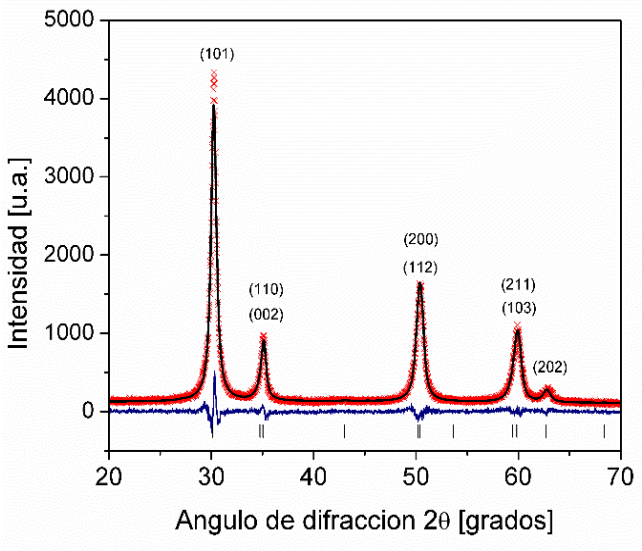


Figura 7. Refinamiento de la fase *tetragonal* de ZrO_2.

Nanopartículas de oro

En el método propuesto por nuestro grupo de trabajo, las NPsAu se estabilizaron por iones inorgánicos como OH^-, NH_4, Cl^-, Na^+ presentes en la solución.

La reducción de Au^{3+} a $Au_{(s)}$ ocurre por los grupos hidróxido (OH^-) que ceden electrones al ion oro, formando agua y oxígeno, es decir, en este método de preparación, no se requirió usar un compuesto reductor extra para que el ion Au^{3+} se redujera a $Au_{(s)}$.

Así mismo, la presencia de iones inorgánicos evita el uso de iones orgánicos para estabilizar a las NPsAu (Soriano et al., 2017).

Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu

Las soluciones de NPSAu esféricas dispersan la luz en la región de 500-550 mn del visible y la distribución de intensidad entre las longitudes de onda (de la luz dispersada) está determinada en gran medida por el tamaño de las partículas (Jain et al., 2006; Eustis y El-Sayed, 2006; Link y El-Sayed, 1999).

El espectro de emisión UV-Vis de la solución coloidal de las NPsAu, se muestra en la figura 8, en donde se observa que las NPsAu dispersan la luz visible en 527 nm, lo cual concuerda con lo descrito anteriormente. En el recuadro se muestra la solución acuosa de las NPsAu, preparadas en medio básico.

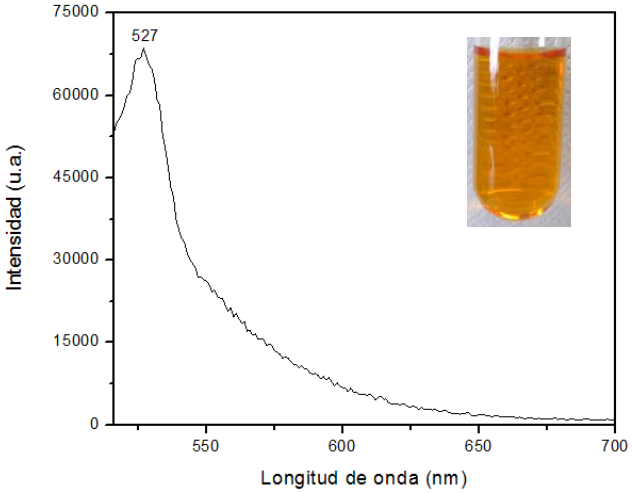


Figura 8. Espectro de emisión UV-Vis de las NPsAu. El recuadro es una fotografía de la solución acuosa de las NPsAu (Soriano et al., 2017).

Material NPsAu/*t*-ZrO_2

Una vez preparado el *t*-ZrO_2 puro, se depositaron las nanopartículas de oro, NPsAu, en este óxido, tomando una muestra del *t*-ZrO_2 y una alícuota de la solución de las NPsAu la cual contiene la razón mol (nAu/nZr) de 0.08.

Microscopia Electrónica de Transmisión del material NPsAu/ t-ZrO_2-Y_2O_3

La muestra de NPsAu/*t*-ZrO_2 que contiene 8 % en mol de NPsAu, se analizó por TEM. Imágenes de este material se muestran a continuación: la Figura 9 corresponde a la imagen de contraste Z, donde se observan NPsAu depositadas en *t*-ZrO_2 nanoestructurado.

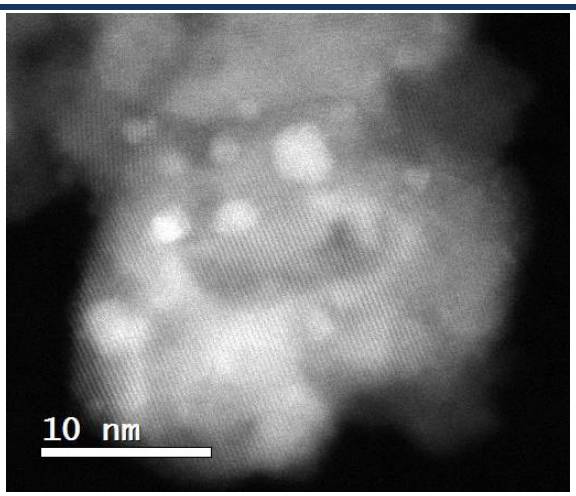


Figura 9. Contraste Z de la muestra NPsAu/*t*-ZrO_2 que contiene 8% en mol de NPsAu.

La figura 10, es una imagen de alta resolución, que muestra los planos cristalinos correspondientes al soporte y de manera cualitativa el tamaño de algunas NPsAu soportadas, las cuales tienen un tamaño en el intervalo de 1.60 a 3.71 nm.

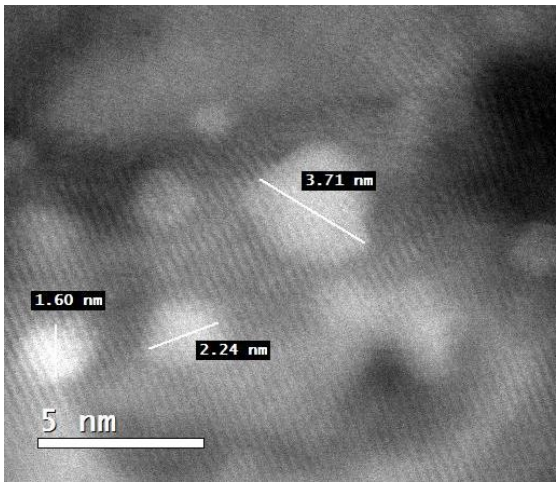


Figura 10. NPsAu con tamaño en el intervalo de 1.6-3.71 nm, soportadas en *t*-ZrO_2 nanoestructurado.

Conclusiones

Los resultados de los análisis obtenidos, confirman que se logró preparar el material NPsAu/*t*-ZrO_2 nanoestructurado, después de obtener el *t*-ZrO_2 nanoestructurado puro, usando el método de síntesis propuesto por nuestro grupo de trabajo, cuyo logro es formar el Y_2O_3 a partir de un hidróxido mixto de Zr^{4+} e Y^{3+}, ($ZrO(OH)_2$-$Y(OH)_3$), el cual bajo tratamiento térmico forma una subred de Y_2O_3 en la red cristalina de *t*-ZrO_2 estabilizando la fase cristalina *tetragonal* de este óxido. El hecho de que el Y_2O_3 se forme simultáneamente al ZrO_2 garantiza una mejor distribución del Y_2O_3 tal que pueda formar una subred y no haya zonas de cúmulos de Y_2O_3 en la estructura cristalina de *t*-ZrO_2, lo que causaría una fase *tetragonal* menos estable. Esta forma de estabilizar la fase cristalina de ZrO_2, es más conveniente que añadir óxido de itrio sólido, Y_2O_3, al medio de reacción en el que se forma el óxido de circonio.

Nuestro método tiene la ventaja de que no se requiere dispersar las partículas de Y_2O_3 en la reacción de formación de *t*-ZrO_2-Y_2O_3. Además, es sencillo, limpio y económico, lo que lo hace útil para preparar otros óxidos metálicos y estabilizar sus polimorfos.

Igualmente, las NPsAu se prepararon por un método propuesto en nuestro grupo de trabajo, en el cual no se usan estabilizadores orgánicos que puedan interferir en la caracterización de moléculas biológicas por espectroscopia RAMAN de superficie amplificada (SERS, por sus siglas en inglés) o contaminar los soportes, sí el material NPsAu/*t*-ZrO_2 se usa como catalizador.

En esta preparación las NPsAu se estabilizaron con iones inorgánicos como OH^-, NH_4^+ Cl^-, Na^+, etc. Asimismo, el agente reductor no es un compuesto orgánico, el paso de Au^{3+} a $Au_{(S)}$ ocurre por la presencia de los iones OH^-.

Respecto a la estabilidad de tamaño de partícula de las NPsAu soportadas en *t*-ZrO_2, debemos mencionar que las imágenes de TEM corresponden a un material preparado 20 días antes de hacer el experimento TEM, por lo que se observa un incremento en el tamaño de las NPsAu, el incremento es pequeño (<2 nm), porque soluciones coloidales de NPsAu esféricas son del orden de 2 nm pues dispersan la luz visible de longitud de onda del anaranjado (Yeh et al., 2012). Estudios posteriores de TEM y Rayos-X brindarán más sustento a esta conclusión.

Agradecimientos

MSS agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de doctorado 596722.
INSA agradece al Cuerpo Académico de Fisicoquímica de Superficies CA31 (PRODEP).
AMSE agradece el financiamiento otorgado por la División de CBI en su Programa de Proyectos Aprobados.
Los autores agradecen las mediciones de DRX al LDRX (T-128).

Referencias

Casanova J. R., Fabregas I. O., Lamas D. G., Walsöe de Reca N. E., Lascalea G. E., Kempf R., Craievich A. F. and Santilli C. V. (2007). Structure of Nanoporous Zirconia-Based Powders Synthesized by Different Gel-Combustion Routes. *J. Appl. Cryst., 40,* s147-s152.

Chraska T., King A. H., and Berndt C. C. (2000). On the Size-Dependent Phase Transformation in Nano particulate Zirconia. *Mater. Sci. & Eng. A*., 286, 169-178.

Daniel Marie-Christine and Astruc Didier. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104 (1), 293-346.

Eustis S. and El-Sayed M. A. (2006). Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209–217.

Haruta M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Feature*, 6, 102-115.

Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H. and El-Sayed M. A. (2006). Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B*., 110, 7238–7248.

Li Y., Chi W., Sampath S., Goland A., Herman H., Ilavsky J., and Allen A. (2009). Process Controlled Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coatings: New insights from ultrasmall angle X-ray scattering. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 491-500.

Link S. and El-Sayed M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*., 103, 4212–4217.

Minh N. Q. (1993). Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 563-588.

Raghavan S., Wang H., Dinwiddie R. B., Porter W. D., Vaen R., Stover D., and Mayo M. J. (2004). Ta_2O_5/Nb_2O_5 and Y_2O_3 Co-Doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 431-437.

Silverstein R. M., Bassler C. G., Morrill T. C. (1981) Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4ª Ed. John Wiley & Sons, p. 97, 113, 121, 123.

Soriano S. M, Campero C. A., Viniegra R. M, Serratos A. I. N., González G. F., Soto E. A. M. (2017). Métodos de deposición de nanopartículas de oro en óxido de circonio monoclínico nanoestructurado en medio básico. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 3: QM572-QM581.

Yeh Y., Creran B., and Rotello V. M. (2012). Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology. Nanoscale, 4, 1871-1880.

Yoshimura M. (1988). Phase stability of zirconia. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67, 1950-1955.

Wang J-D., Lou C-X., Liu J-K., Lu Y. and Li G-M. (2010). Synthesis of Ytria-Stabilized Cubic Zirconia Nanocrystals by Ultrasonic-Microwave Route. *NANO: Brief Reports and Reviews*, 5, 271-277.

West Anthony R. (2014). Solid State Chemistry and its Applications. 2ª Ed. Wiley, p. 355.

Química Orgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis de lactosa-triazol-teofilina

Mendoza Merlos Carlos[1], Sánchez Eleuterio Alma[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Corona Sánchez Ricardo[2], Lara Corona Víctor Hugo[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
06/septiembre/2019

Palabras clave:
Triazol,
xantina,
glicoconjugado

Keywords:
Triazol,
xanthine,
glycoconjugate

RESUMEN

Es conocido, que la combinación de triazoles con un fragmento carbohidrato produce moléculas híbridas con potencial actividad biológica. En este trabajo se presenta el diseño y síntesis un nuevo glicoconjugado lactosa-1,2,3-triazol que contiene un fragmento de teofilina como sustituyente. Los triazoles fueron preparados fácilmente mediante una reacción de cicloadición [3 + 2] catalizada por un hidróxido doble laminar (HDL) de Cu/Al calcinado, empleando como materiales de partida la 1-azidolactosa y el derivado propargilado de la teofilina. Los nuevos híbridos carbohidrato-triazol-xantina fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones (RMN).

ABSTRACT

It is known that the combination of triazoles with a carbohydrate fragment produces hybrid molecules with potential biological activity. In this work, we present the design and synthesis of a new lactose-1,2,3-triazole glycoconjugate containing a *theophylline* moiety as a substituent. Triazoles were easily prepared by using a [3 + 2] cycloaddition reaction catalyzed by a calcined double laminar hydroxide (HDL) of Cu/Al, using 1-azidolactose and the propargylated derivatives of theophylline as starting material. The new carbohydrate-triazol-xanthine hybrids were adequately characterized by infrared (IR) spectroscopy and one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR).

Introducción

La lactosa es el principal carbohidrato de origen natural que se encuentra en la leche y productos lácteos. La lactosa está formada por glucosa y galactosa unidos por un enlace β–1,4-glicosídico, que el cuerpo utiliza directamente como fuente de energía**.** En la industria farmacéutica, la lactosa es el excipiente más utilizado. Por otra parte, la teofilina, es una xantina natural presente en el té verde, té negro y en la yerba mate, y se caracteriza por ser estimulante del sistema nervioso central y por su actividad broncodilatadora. Desde el descubrimiento de la reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (I), la reacción CuAAC ha sido ampliamente utilizada en el campo de la glucoquímica para construir varios glucoconnjugados. Hasta ahora, la gran mayoría de los análogos de carbohidratos modificados con triazol reportados poseen el sustituyente 1,2,3-triazolilo en el átomo glicosídico o en el átomo terminal C-6 para las hexosas. Se considera que los compuestos tipo lactosa-triazol-xantina son promisorios en cuanto a su actividad biológica, ya que de manera independiente forman parte de estructuras más complejas, que exhiben actividad biológica (Figura 1).

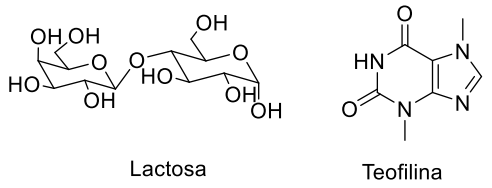


Figura 1. Estructuras de la lactosa y teofilina

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 y 100 MHz, respectivamente, empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis de la octoacetillactosa 1

Una suspensión de la lactosa, (1g, 2.9 mmol) en anhídrido acético (5.5ml por mmol) a 25°C se agitó por 24 horas, siguiendo la evolución de la reacción por cromatografía en capa fina (CCF). Al término de este tiempo, se adicionó una solución de carbonato de sodio y la reacción se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida y el residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 1:1) obteniéndose 1.6g de lactosa octoacetilada como un sólido blanco p.f. = 189-191°C en un (81%) de rendimiento, los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados (Potewar, T. M., et al 2013).

Síntesis de β azida lactosa 3

Una suspensión de la lactosa octoacetilada, (1g, 1.5 mmol) en acido bromhídrico (6.7ml por mmol) a 25°C se agitó durante 3.5h a temperatura ambiente, siguiendo la reacción por cromatografía en placa fina. Al término de este tiempo, se adicionó una solución de carbonato de sodio y la reacción se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida y el crudo de reacción (1g, 1.4 mmol) se disolvió en DMF anhidra (8.6ml por mmol) y se adicionó NaN_3 (0.111g, 1.7 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18h. Al término de este tiempo, la mezcla se lavó con agua, y posteriormente se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida y el crudo de reacción se purificó por columna cromatográfica (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 1:1) para dar 0.710g de la β-azida-lactosa como un sólido blanco p.f. =72-75°C en un 75% de rendimiento**.**

Síntesis de teofilina propargilada

1,3-dimetil-7-(prop-2-in-1-il)-3,7-dihidro-1Hpurin-2,6-diona 4

En un matraz de bola de 100ml dotado de un agitador, se colocó la teofilina (2g,11.1 mmoles) y K_2CO_3 (1.9 g, 13.7mmol) disueltos en 30 ml de CH_3CN anhidro. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 min, y posteriormente se agregó el bromuro de propargilo (0.68ml, 22 mmol). El crudo de reacción, se agitó durante 5h más a temperatura ambiente. Una vez consumida la materia prima, se adicionó 1ml de agua y se evaporó el acetonitrilo. El crudo se extrajo con acetato de etilo y la fase orgánica se evaporó hasta sequedad a presión reducida. El residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 1:1) obteniéndose 2g de la propargil-teofilina como un sólido amarillo p.f = 208-210°C en un (84%) de rendimiento. Los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados (Casaschi, A., et al 2000).

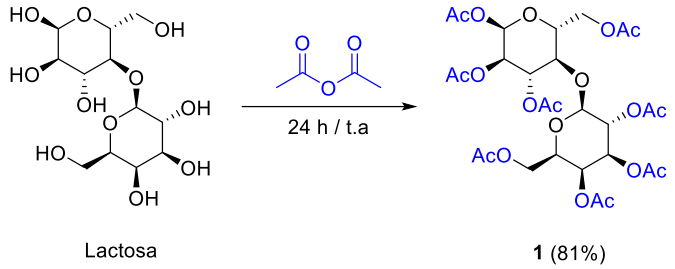
Síntesis de la *lactosa-triazol-teofilina 5 asistida por microondas*

En un tubo para microondas dotado de su respectivo agitador, se disuelven la β-azida lactosa **2** (0.050g, 0.076 mmol) en CH_3OH/H_2O (1:1) (0.7 ml por mmol), 0.010g de catalizador (Cu/Al), 0.010g de ascorbato de sodio y la correspondiente teofilina propargilada (0.02g, 0.091mmol). El crudo de reacción se colocó en un reactor de microondas y se calentó a 100°C con 30 Watts de potencia durante 40 minutos. Al término de este tiempo, la reacción se lavó con agua, y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se evaporó a sequedad a presión reducida y el residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (sílica gel, acetato: acetona, 1:1) para dar 0.059g del triazol. (Jennah, O., et al 2018).

Sólido blanco p.f. = 142-144°C en un (89%) de rendimiento. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.82 (s, 1H), 7.51 (s, 1H) 5.81 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 5.44 – 5.35 (m, 3H), 5.27 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H), 5.13 (dd, *J* = 10.4, 7.9 Hz, 1H), 4.99 (dd, *J* = 10.4, 3.5 Hz, 1H), 4.54 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.47 (dd, *J* = 12.2, 1.8 Hz, 1H), 4.17 – 4.08 (m, 2H), 4.0 (s, 2H), 3.98 – 3.86 (m, 2H), 3.57 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.06 (s, 3H) 2.05 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.83 (s,3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 170.32, 170.20, 170.06, 169.99, 169.46, 169.04, 169.03, 154.72, 151.28, 148.97, 144.13, 141.61, 130.84, 121.97, 101.06, 85.42, 75.84, 75.59, 72.70, 70.92, 70.88, 70.49, 69.08, 66.64, 61.79, 60.88, 35.82, 33.59, 29.72, 20.78, 20.67, 20.64, 20.60, 20.59, 20.46, 20.22.

Resultados y discusión

La lactosa comercialmente disponible fue tratada en condiciones ácidas con anhídrido acético durante 24 horas generando el compuesto octoacetilado **1** (Esquema 1).



Esquema 1. Reacción de pentacelitación de la lactosa en condiciones ácidas.

Mediante el análisis comparativo por espectroscopía (IR), de la materia prima y el producto deseado se logró observar las principales vibraciones características correspondientes a los enlaces siguientes mostrados en la figura 1 y tabla 1.

Tabla 1. Vibraciones características para la lactosa.

Enlace característico	Vibración principal (cm^{-1})
OH	3200

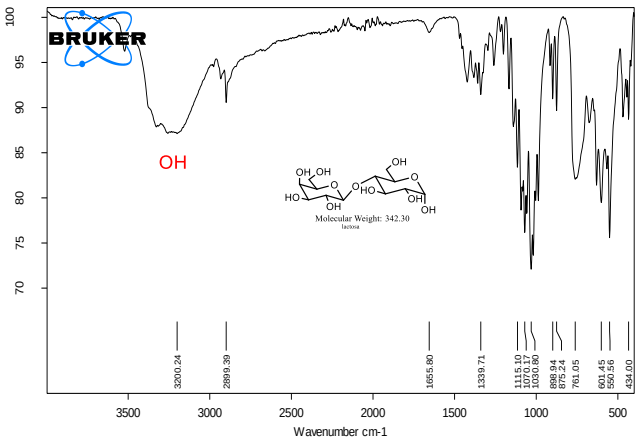


Figura 2. Espectro de infrarrojo de la lactosa.

De acuerdo con el análisis comparativo de los espectros de IR de la lactosa y la lactosa pentacetilada, pueden apreciarse las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo, presentes en la materia prima y la desaparición consecuente en el producto acetilado, observando por tanto la presencia del grupo carbonilo correspondientes a los acetilos presentes en el producto **1**. Se muestra el espectro IR del compuesto octoacetilado en la Figura 2 y en la tabla 2 se muestra la vibración del enlace característico C=O.

Tabla 2. Vibraciones características para la lactosa acetilada.

Enlace característico	Vibración principal (cm^{-1})
C=O	1740

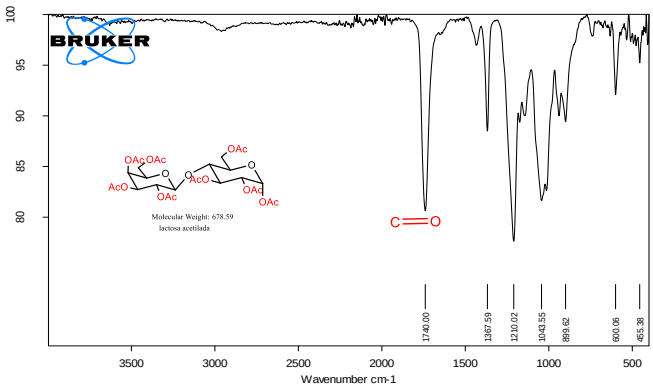
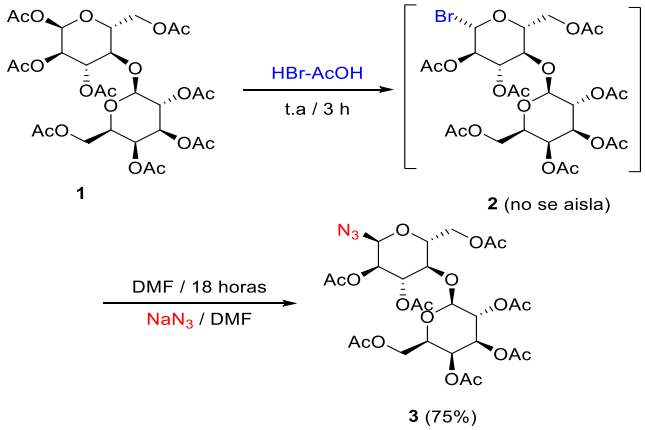


Figura 1. Espectro de infrarrojo de la lactosa acetilada.

El posterior tratamiento con HBr de la lactosa pentacetilada **1**, durante 3h, nos permitió acceder al correspondiente derivado de carbohidrato bromado **2** como producto intermedio. La subsecuente reacción de sustitución nucleofílica sobre posición anomérica (SNa) con la azida de sodio metálica, se completó en tan solo un paso a la β-lactosil-azida **3** en excelentes rendimientos (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis estereoselectiva de la β-lactosil-azida **3.**

El análisis cualitativo de la espectroscopia de IR permite observar las vibraciones características, correspondientes a la azidación de la lactosa, las cuales se muestran en la figura 3 y la tabla 3.

Tabla 3. Vibraciones características para la lactosa azida.

Enlace característico	Vibración principal (cm^{-1})
$N^-=N^+=N^-$	2118

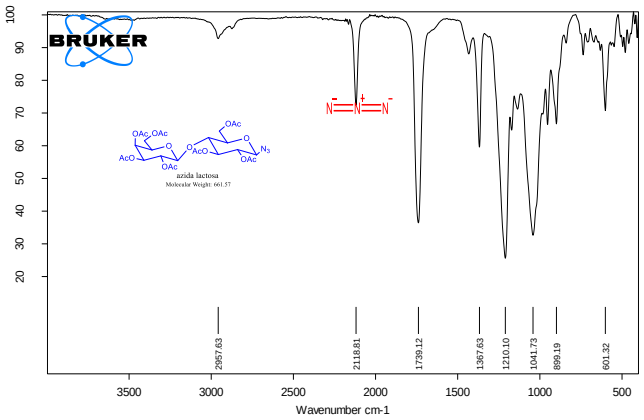
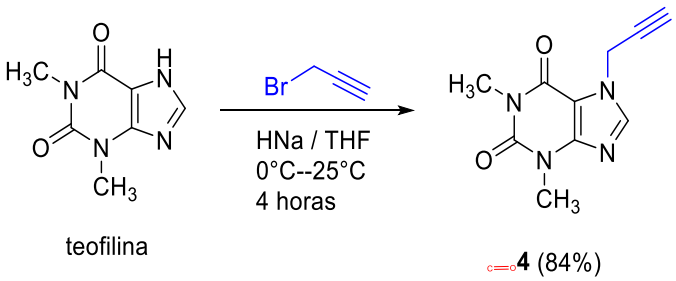


Figura 2. Espectro de infrarrojo de la lactosa azida.

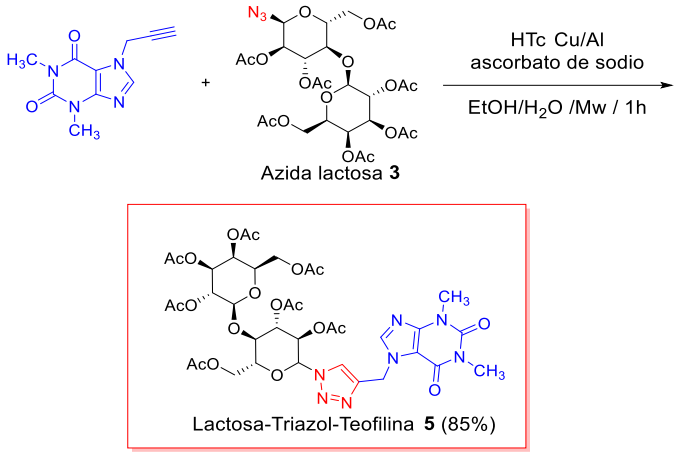
Una vez obtenida la síntesis de la azida orgánica **3**, nos enfocamos en la obtención del alquino terminal **4,** derivado de la correspondientes Xantina (teofilina), en este sentido para la obtención de la teofilina propargilada, el alcaloide comercialmente disponible fue sometido a una reacción de sustitución nucleofílica, en presencia de bromuro de propargilo y en condiciones básicas obteniendo el compuesto propargilado **4,** en muy buenos rendimientos (Esquema 3).



Esquema 3.- Síntesis de la teofilina propargilada **4.**

Con el alquino terminal **3** y la correspondiente **β**-glucosil azida **4** derivada de la lactosa, se llevó a cabo la reacción de cicloadición, empleando como catalizador heterogéneo la hidrotalcita cobre/aluminio (HTC Cu/Al), sintetizada en nuestro grupo de trabajo.

En este contexto, los derivados fueron sometidos a esta reacción de cicloadición empleando MW (Silva, G. B. D., et al 2013) observando la formación del triazol deseado **4,** en muy buenos rendimientos y en tan solo 40 minutos de reacción (Esquema 4).



Esquema 4: Síntesis de Lactosa-Triazol-Teofilina a través de una reacción de ciclo adición.

Mediante del análisis del espectro de IR de la Lactosa-Triazol-Teofilina se pueden apreciar las bandas correspondientes de los grupos que contiene la molécula como se muestra en la tabla 4 e Imagen 4.

Tabla 4. Vibraciones características para lactosa-triazol-teofilina.

Enlace característico	Vibración (cm^{-1})
$-CH_3$	2957.67
C=C	1741.02
N=N	1654.45
C=O	1212.68
C–N	1040.43

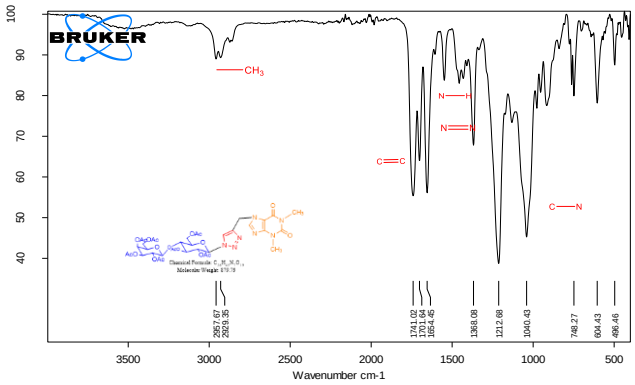


Figura 4. Espectro de infrarrojo de la lactosa-triazol-teofilina.

Finalmente, la caracterización del triazol **5,** se logró mediante RMN ^{1}H y ^{13}C. El desplazamiento característico del Ha vinílico del heterociclo formado que aparece en 7.81 ppm e integra para 1H. Además de la incorporación de las dos nuevas señales simples correspondientes a los 2 grupos metilo presentes en la teofilina y que se encuentran en 4.00 y 3. 57ppm.

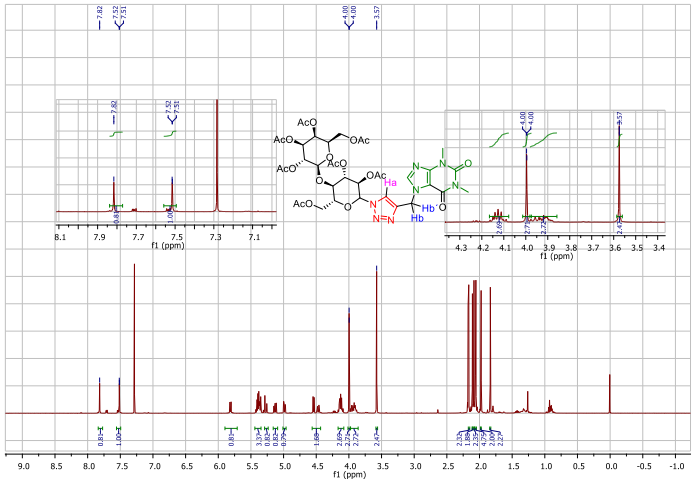


Figura 5. Espectro de ^{1}H-RMN de la lactosa-triazol-teofilina **5**.

Conclusiones

Se reporta una metodología para la obtención del pentaciclo **4**, la lactosa-triazol-teobromina compuesto, con un gran potencial biológico, en tan solo 4 etapas y excelentes rendimientos, utilizando condiciones de reacción estándares y teniendo como etapa clave una reacción de cicloadición empleando como catalizador heterogéneo HTC Cu/Al, calcinada sintetizada en nuestro laboratorio.

Agradecimientos

Carlos Mendoza Merlos agradece al Proyecto Divisional de la UAM-A y al CONACYT proyecto 255819 y beca ayudante SNI 17215.

Referencias

Casaschi A., Grigg R., Sansano J.M. (2000). Palladium catalysed tandem cyclisation–anion capture. Part 6: Synthesis of sugar, nucleoside, purine, benzodiazepinone and β-lactam analogues via capture of in situ generated vinylstannanes. *Tetrahedron, 56,* 7553-7560.

Jennah O., Beniazza R., Lozach C., Jardel D., Molton F., Duboc C., Vincent J. M. (2018). Photoredox Catalysis at Copper (II) on Chitosan: Application to Photolatent CuAAC. *Adv. Synth. & Catal.* 360, 4615-4624.

Potewar T.M., Petrova K. T., Barros M.T. (2013a). Efficient microwave assisted synthesis of novel 1, 2, 3-triazole–sucrose derivatives by cycloaddition reaction of sucrose azides and terminal alkynes. *Carbohyd. Research*, 379, 60-67.

Silva G.B.D., Guimarães B.M., Assis S.P., Lima V.L., Oliveira R.N.D. (2013). Ultrasound-assisted synthesis of 1-N-β-D-glucopyranosyl-1H-1, 2, 3-triazole benzoheterocycles and their anti-inflammatory activities. *Journal of the Brazilian Chemical Society,* 24, 914-921.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis de un triazol derivado de benciliden glucosa

Villarreal Carmona Scarlet[1], Sánchez Eleuterio Alma[1*], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Lomas Romero Leticia[2]
Corona Sánchez Ricardo[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: marsanele635@hotmail.com

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
06/septiembre/2019

Palabras clave:
1,2,3-Triazoles, benciliden glucosa, azida

Keywords:
1,2,3-Triazoles, benciliden glucose, azide

RESUMEN

La combinación de triazoles con un fragmento carbohidrato produce moléculas híbridas con potencial actividad biológica. En este trabajo se describe la síntesis de un nuevo triazolil-glicoconjugado a partir del metil-3-azido-4,6-*O*-benciliden-α-D-glucopiranosa y un bencilpropargil éter, empleando una reacción de cicloadición alquino-azida catalizada por Cu (I). El azida orgánico de partida fue obtenida eficientemente mediante un proceso de dos pasos a partir de la correspondiente benciliden glucopiranosa, la cual es fácilmente preparada a partir de la metil-α-D-glucopiranosa en presencia de benzaldehído y cloruro de zinc. El nuevo triazolil-glicoconjugado fue obtenido en buenos rendimientos y caracterizado adecuadamente por espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones (RMN).

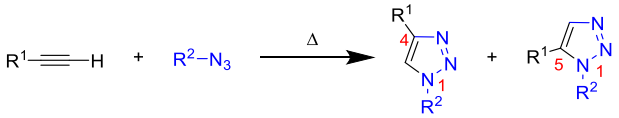
ABSTRACT

The combination of triazoles with a carbohydrate fragment produces hybrid molecules with potential biological activity. In this work, we present the synthesis of a new triazolyl-glycoconjugate from methyl-3-azido-4,6-O-benzylidene-α-D-glucopyranose and a benzylpropargyl ether, through a Cu(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition reaction. The starting organic azide was efficiently obtained by a two-step process from the corresponding benzylidene glucopyranose, which was easily prepared from the methyl-α-D-glucopyranoside in the presence of benzaldehyde and zinc chloride. The new triazolyl glycoconjugate was obtained in good yields and it was properly characterized by infrared spectroscopy (IR) and one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR).

Introducción

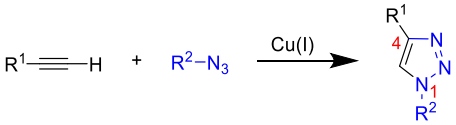
Los 1,2,3-triazoles son moléculas heterocíclicas de cinco miembros: dos átomos de carbono y tres átomos de nitrógeno. Estos sistemas anulares han tenido un particular interés en diversos grupos de investigación que trabajan con compuestos medicinales, debido a su capacidad de interaccionar con los sistemas biológicos, por sus características estructurales, su estabilidad y su compatibilidad con otros grupos funcionales dentro de moléculas biológicamente activas que actúan como anti-VIH, anticancerígenos, antibacterianos, antialérgicos, entre otros (Lauria et al., 2014).

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, catalizadas o no catalizadas por metales de transición, constituyen una poderosa herramienta sintética para la síntesis de 1,2,3-triazoles, una clase importante de compuestos heterocíclicos con aplicaciones en diferentes campos. En este contexto, Huisgen (Huisgen, 1984) propuso la reacción de cicloadición [3+2] entre azidas orgánicas y alquinos terminales en condiciones térmicas, lo que conducía a la formación de una mezcla de regioisómeros de triazoles 1,4 y 1,5 disustituidos (Esquema 1).

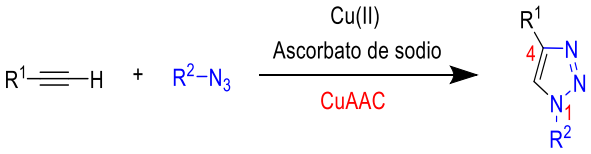


Esquema 1. Reacción de Huisgen

La reacción de cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (reacción CuAAC) fue reportada simultáneamente y de manera independiente por los grupos de Meldal en Dinamarca (Esquema 2), y Sharpless en Estados Unidos (Rostovtsev at al., 2002), a diferencia del primero, genera *in situ* la especie de Cu(I) usando como agente reductor al ascorbato de sodio (Esquema 3). Ambas reacciones permiten obtener de manera regioselectiva 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos, en condiciones de reacción suaves.



Esquema 2. Reacción de Meldal para la formación de triazoles.



Esquema 3. Reacción de Sharpless para la formación de triazoles.

Por otra parte, los carbohidratos juegan un papel clave en procesos biológicos, principalmente en la interacción célula-célula y reconocimiento carbohidrato-proteína (Dove, 2001). En particular la α-D-glucopiranosa, es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y es vital en las funciones biológicas del humano. En este mismo contexto hemos publicado trabajos relacionados con la síntesis y determinación de sus actividades inhibidoras de la corrosión de aceros en medio ácido del fenil triazol **2** y derivados (Negrón et al., 2017). Recientemente, demostramos que la Metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa **3** y algunos de sus derivados, fueron activos como inhibidores de corrosión de aceros. (Negrón et al., 2019) Con el objeto de continuar con esta línea de investigación, nos hemos abocado a la preparación de Metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa-triazol, y determinar posteriormente su actividad inhibidora de corrosión (Figura 1).

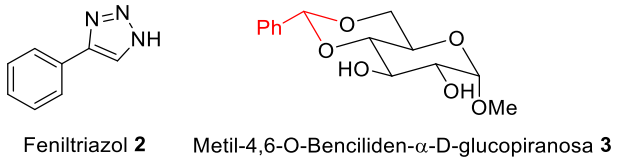


Figura 1. Compuestos con actividad biológica.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis de Metoxi-4-6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa 3

En un matraz de bola con agitador magnético, se colocó el metil-α-D-glucopiranosa **1** comercialmente disponible (20 g, 102.99 mmol) y cloruro de zinc (15g, 205,9mmol) disueltos en 50 mL de benzaldehído. La reacción se agitó vigorosamente durante 40 h y al término de ese tiempo, el crudo de reacción se colocó en un baño de hielo observando la formación de un precipitado. Posteriormente, se realizaron lavados con éter de petróleo para remover el exceso de benzaldehído. El sólido se filtró en un embudo de filtro poroso y se sometió a lavados con agua desionizada, el sólido obtenido se secó a temperatura ambiente por 12 h, finalmente fue secado por calentamiento a 70 °C y presión reducida en línea de vacío, obteniendo un sólido blanco (Negrón et al., 2019).

Síntesis de éster trifluorometanosulfónico 4

En un matraz de bola de 25 ml dotado de su respectivo agitador magnetico se adicionó la Metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa **3** (0.200g, 0.709 mmol), disuelta en 5 ml de CH_2Cl_2, posteriormente se añadió piridina (0.112 g, 1.418 mmol) bajo atmósfera de N_2 a -

5°C, seguido de la adición gota a gota de anhídriro trifluorometanosulfónico (0.240g, 0.851mmol). El crudo de raccion se agitó durante 2 horas a -5°C. El avance de la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de capa fina (TLC) y al término del tiempo, se adicionó una solucion de de bicarbonato de sodio $NaHCO_3$ hasta pH neutro. El producto fue extraído con acetato de etilo y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo resultante fue purificado por columna cromatográfica (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 3:1) (Hartlieb et, al., 2008)

Síntesis de metil 2-azida-4,6-O-benciliden-2-deoxi-α-D-glucopiranosa 5

En un tubo cellado de 15 ml, se colocó el éster trifluorometanosulfónico **4** (0.050 g, 0.0887 mmol) disuelto en 3 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) bajo atmosfera de N_2, se adicionó entonces la azida de sodio NaN_3 (0.011 g , 0.1065 mmol) y 18-corona-6 (0.027 g, 0.11mmol). La mezcla de reacción se agitó a 60°C por 6 h. El progreso de la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de capa fina (TLC). Una vez completada la reacción se adicionó solución saturada de NH_4Cl (5 ml) y se extrajo con AcOEt (3x10 mL). La fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro y se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 3:1) (Hartlieb et al., 2008).

Síntesis de 1-yodo-4-((prop-2-in-1-iloxi)metil) benceno 6

En un tubo sellado de 15 ml, se colocó el cloruro de 4-yodobencilo (0.100 g, 0.336 mmol) e hidruro de sodio (0.024g, 0.6735 mmol), disueltos en 2mL de THF. Posteriormente, el alcohol propargílico (0.028 g, 0.681 mmol) fue añadido lentamente durante 10 min a 0°C y finalmente se adicionaron 2 mL de DMSO. El crudo de reaccion se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. El progreso de la reacción se siguió por cromatografía de capa fina (TLC). Una vez transcurrido el tiempo de reaccion, se adicionó solución NH_4Cl (15 ml) y se extrajo con AcOEt (3x15 mL). La fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 anhidro. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 9:1) (Park et al., 2002)

Síntesis de triazol metil-4,6-O-benciliden-α-D-glucopiranosa 7

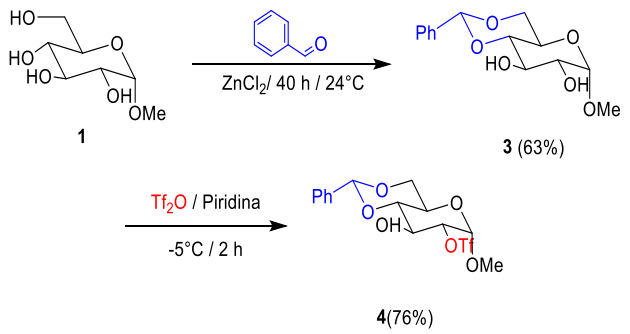
En un tubo para microondas, se colocó la metil 2-azida-4,6-O-benciliden-2-deoxi-α-D-glucopiranosa **5** (0.050g 0.162 mmol), DIPEA (0.02 ml, 0.013mmol), ascorbato de sodio (0.025 g, 0.13 mmol) y CuI (0.001g, 0.013 mmol) disueltos en 3mL de una mezcla $EtOH/H_2O$ (3:1), la mezcla de reacción se sometio a 100°C, 60 W de potencia y máxima agitación por 90 minutos en un reactor de microndas CEM Vojager.

El progreso de la reacción se llevó a cabo mediante cromatrografía en capa fina (TLC). El crudo de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 y se secó con Na_2SO_4 anhidro, el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 9:1).

^{1}H RMN (500 MHZ, $CDCl_3$: δ (ppm) 7.82 (s, 1H), 7.67 (d, 2H, *J*= 8.5 Hz, 2H), 7.47-7.45 (m, 2H), 7.37-7.35 (m, 3H), 7.10 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 5.56 (s, 1H), 5.09 (s, 1H), 5.03 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 4.70 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 4.48 (dd, *J*= 10, 5 Hz, 1H), 4.34 (dd, *J*= 10.0, 5, Hz, 1H), 4.02-3.98 (m, 1H), 3.91(t, *J* = 8 Hz, 2H), 3.46 (s, 3H). ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$): 144.8, 137.7, 137.05, 129.9, 129.4, 128.5(4), 126.3(4), 124.3, 102.4, 99.8, 78.5, 72.0, 68.8, 67.0, 63.9, 63.8, 63.3, 55.4.

Resultados y discusión

La síntesis del triazol derivado del Metoxi-4,6-O-Benciliden-α-D-glucopiranosa, comenzó con la preparación del éster trifluorometanosulfónico **4** precursores del azida orgánico **5,** compuesto clave en la reacción de cicloadición. En este contexto, la Metil-α-D-glucopiranosa **1** fue protegida de manera regioselectiva, empleando el benzaldehído como grupo protector, permitiéndonos así, la obtención de la metil-4,6-O-benciliden-α-D-glucopiranosa **3** en muy buenos rendimientos, aislándose como un sólido blanco, p. f. = 145-147°C, en un 63%**.** El compuesto protegido **3** es tratado posteriormente con anhidrido trifluormentan sulfónico en presencia de piridina obteniendo el éster sulfónico **4** en buenos rendimientos (Esquema 4).



Esquema 4: Síntesis del éster trifluorometanosulfónico **3.**

El análisis por espectroscopía de infrarrojo nos permite demostrar la presencia de las vibraciones correspon dientes a los grupos funcionales. Se observa la vibración correspondiente al grupo S=0 en 1300 cm^{-1}, la disminución de la banda de los grupos OH en 3200-3650cm^{-1} (Figura 2).

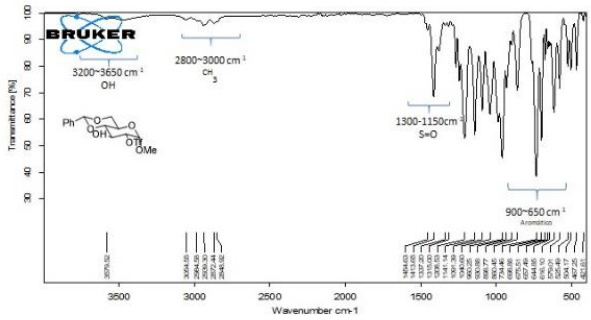
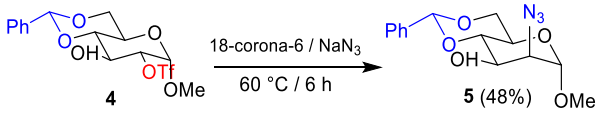


Figura 2. Espectro infrarrojo del éster trifluorometanosulfónico.

La obtención de la glucosil-azida se consiguió al tratar el correspondiente éster trifluorometanosulfónico **4** a una reacción de sustitución nucleofilica en presencia de azida de sodio empleando como disolvente DMF, obteniendo metil-2-azida-4,6-O-benciliden-2-deoxi-α-D-glucopiranosa **5,** la cual fue aislada como un sólido blanco, p.f. 115-118 °C, en un 76% (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis del glucosil-azida.

Otro de los análisis clave de esta síntesis, fue determinar la presencia del nuevo grupo azida en nuestro carbohidrato. En este sentido, el espectro de infrarrojo (IR) muestra la vibración correspondiente al N_3 el cual aparece en un intervalo de 2160-2095c^{-1}.

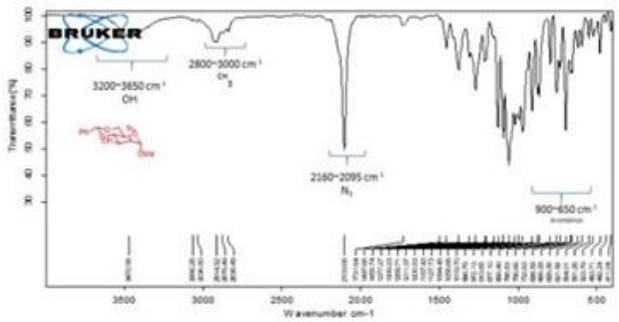
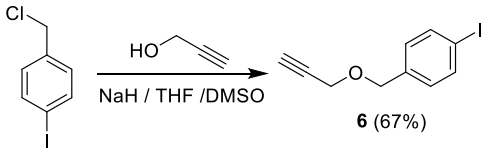


Figura 3. Espectro infrarrojo del glucosil-azida.

Por otra parte, la obtencion del derivado propargílico se logró a través de una reaccion de sustitución nucleofilica SN_2, del cloruro de 4-yodobencilo con alcohol propargilico, obteniendose asi el alquino terminal **6** como un aceite incoloro, en un 67% de rendimiento. (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis del alquino terminal **6**.

El análisis de espectroscopía de infrarrojo permite demostrar la presencia de la vibración correspondiente al C≡C que aparece en 2140-2100cm^{-1}, la vibración correspondiente al C-H se encuentra en 3650-3200 cm^{-1} y la vibración del enlace C-I en 600-485 cm^{-1} (Figura 4).

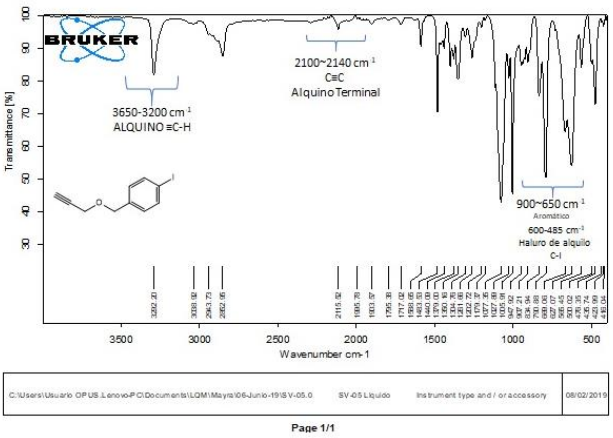
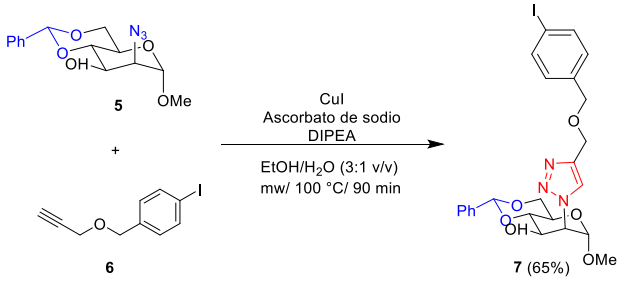


Figura 4. Espectro infrarrojo del 1-yodo-4-((prop-2-in-1-iloxi)metil)benceno **6**.

Una vez obtenidos los compuestos deseados, la azida orgánica **5** y el derivado propargílico **6,** estos fueron sometidos a la reacción de cicloadición en presencia de CuI como catalizador en condiciones asistidas por microondas para obtener el producto deseado **7** (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis del triazolil-glicoconjugado **7**.

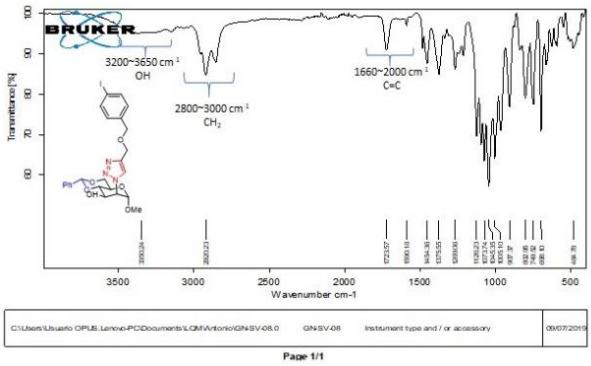


Figura 5. Espectro IR del triazol triazol metil-4,6-O-benciliden-α-D-glucopiranosa **7**.

Finalmente, el análisis estructural del triazol **7** se determinó a través de los análisis de infrarrojo IR, ^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN (Figura 5).

El análisis por espectroscopia de infrarrojo nos muestra, las vibraciones correspondientes al grupo OH, en 3200-3650 cm^{-1} y a los grupos CH_2 en 2800-3000 cm^{-1}.

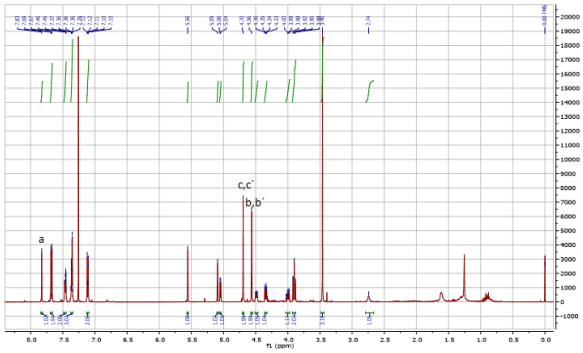


Figura 6. Espectro de ^{1}H-RMN del triazol metil-4,6-O-benciliden-α-D-glucopiranosa **7.**

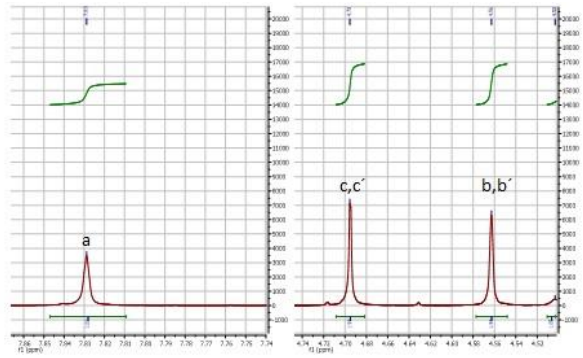


Figura 7. Espectro de ^{1}H-RMN, señales de protón vinílico (a), protones bencílicos (b,b´) y protones alílicos (c,c´).

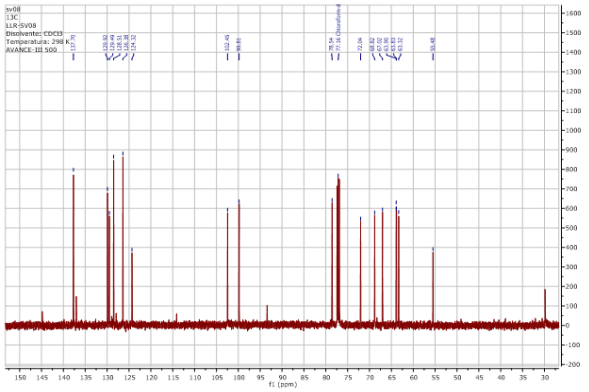


Figura 8. Espectro de ^{13}C-RMN del triazol **7.**

El análisis por ^{1}H-RMN, (Figura 7) demuestra una señal clave correspondiente al protón vinílico (a) presente en el anillo del triazol, el cual puede observarse en 7.83 ppm, el cual integra para 1H, otras señales características importantes son los hidrógenos bencílicos que aparecen en 4.56 ppm (b,b') y los hidrógenos alílicos que tienen un desplazamiento en 4.69 ppm (c,c´) respectivamente, con una integración para 2H cada uno, demostrando la formación del triazol **7**. De igual manera la caracterización por ^{13}C-RMN demostró la presencia de los carbonos presentes en nuestro triazol deseado (Figura 8).

Conclusiones

Se logró la síntesis del derivado triazol metil-4,6-O-benciliden-α-D-glucopiranosa mediante la reacción de cicloadición azida-alquino usando como catalizador yoduro de cobre (CuI). La reacción se realizó asistida por microondas durante 90 minutos y a una temperatura de 100°C, con un rendimiento del 65%. Además, el compuesto triazol metil-4,6-O-benciliden-α-D-glucopira nosa es un potencial inhibidor de corrosión y puede presentar actividad biológica, debido a sus caracteríticas estructurales.

Agradecimientos

A los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A y UAM-I y a los proyectos CONACyT 255819 y Divisional UAM-A CB010-13, así como a la beca SNI CONACyT 15557.

Referencias

Dove A., (2001). The bittersweet promise of glycobiology, Nature Biotechnology, 19, 913-917

Espinoza A., Cervantes M., Negrón G., Rodríguez J., Vergara I., Lomas L., Ángeles D., Palomar M., Pérez D. (2019). Carbohydrates as corrosion inhibitors of API 5L X70 steel immersed in acid medium. Aceptada en *Int J Electrochem.*

Huisgen R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. Angewandte Chemie. Int. Ed., 2: 633-645.

Lauria A., Delisi R., Mingoia F., Terenzi A., Martorana A., Barone G., Almerico A.M. (2014). 1,2,3-Triazole in Heterocyclic Compounds, Endowed with Biological Activity, through 1,3-Dipolar Cycloadditions, *Eur. J. O. Chem.,* 3289–3306.

Rostovtsev V.V., Green L. G., Fokin V.V., Sharpless K.B., A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed*. 41, 2596-2599.

Peng H.X., Zeng Y.L., Zang Y., Li J., Field A.R., Roung C.G., (2016). *Carbohydrate Research*, 429, 1-22.

Wilson B.L., Bornaghi L.F., Poulsen S.N., Houston T.A. (2006). *Tetrahedron*, *62*, 8115-8125.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Reacciones de acoplamiento de etinil alofuranosa

Bello García Luis Antonio[1], Sánchez Eleuterio Alma[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Lomas Romero Leticia[2] Corona Sánchez Ricardo[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
05/septiembre/2019

Palabras clave:
Acoplamiento, alofuranosa, adición

Keywords:
Coupling, allofuranose, addition

RESUMEN

En este trabajo se describe el uso de un derivado de la 3-*C*-etinilalofuranosa como precursor en la síntesis de 1,3-diinos y 1,4-dietinilbencenos mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición. El derivado de 3-*C*-etinilalofuranosa fue preparado mediante un proceso de oxidación del OH del C-3 de la alofuranosa y la posterior adición de bromuro de etinilmagnesio. La reacción de acoplamiento cruzado catalizada por paladio entre el etinilcarbohidrato y 1,4-diyodobenceno, produce en buenos rendimientos el 1,4-dietinilbenceno con dos fragmentos de alofuranosa; mientras que la reacción homoacoplamiento catalizada por Cu(I) genera el correspondiente 1,3-diino sustituido con el fragmento carbohidrato.

ABSTRACT

In this work, we describe the use of a 3-*C*-ethylallofuranose derivative as a precursor in the synthesis of 1,3-diynes and 1,4-diethynylbenzenes through transition metals-catalyzed coupling reactions. The 3-*C*-ethynylalofuranose derivative was prepared using a process of oxidation of OH in C-3 of allofuranose and the subsequent addition of ethynylmagnesium bromide. The palladium-catalyzed cross-coupling reaction between ethynylcarbohydrate and 1,4-diiodobenzene, yields 1,4-diethynylbenzene with two allofuranose fragments in good yields; while the Cu (I)-catalyzed homocoupling reaction generates the corresponding 1,3-diyno bearing the carbohydrate fragment.

Introducción

Las reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por metales de transición se encuentran entre las metodologías más importantes de la química orgánica moderna. Hoy en día, su aplicación en la síntesis de fármacos, nuevos materiales y compuestos de alto valor añadido (química fina) es muy habitual (Cívicos, 2012).

Nuestro grupo de trabajo se interesa por los homoacoplamientos, empleando la reacción de Glaser, lo que implica el homoacoplamiento de alquinos para dar diinos. Sin olvidar que la primera reacción de homoacoplamiento oxidativo fue descrita por Glaser (Glaser, 1869).

Otro modo de síntesis de alquinos es la reacción de Sanogashira, que consiste en un acoplamiento cruzado Csp^2-Csp entre electrófilos o pseudoelectrófilos aromáticos u olefínicos y alquinos terminales.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jhons y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR.

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente, empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Síntesis de 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa 1

En un matraz esférico se agregó D-glucosa (2.5 g, 13.87 mmol) en acetona (15 mL) con agitación vigorosa y a temperatura ambiente durante 6 horas. Transcurrido el tiempo se añadió a la solución ácido sulfúrico (7.5 g) y se continuó la agitación por un periodo de 14 horas. El monitoreo de la reacción se llevó por TLC (Acetona/Éter de Petróleo, 1:3) indicando una conversión completa. La reacción se detuvo y la solución fue neutralizada con bicarbonato de sodio anhidro ($NaHCO_3$) los materiales inorgánicos fueron filtrados. La fase orgánica se extrajo con CH_2Cl_2, se lavó con H_2O, se filtró a través de sulfato de sodio anhidro y se concentró en el rotavapor. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (Hexano/AcOEt, 1:1). Los datos espectroscópicos coinciden con los ya reportados (Kawsar et al., 2013).

Síntesis de 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-3-oxo-α-D-glucofuranosa (ulosa) 2

En un tubo sellado con barra de agitación magnética se añadió α-D-glucofuranosa **1** (0.2 g, 0.768 mmol), tetrabutilamonio sulfato de hidrógeno (TBAHS) (0.052 g, 0.2 eq) y 2,2,6,6-tetrametil-1-piperinidilloxi (TEMPO) (0.024 g, 0.2 eq) en una solución CH_2Cl_2/NaClO [2 eq, (1:1)] a una temperatura de 35°C durante 45 minutos.

El monitoreo de la reacción se llevó a cabo por TLC (Hexano/AcOEt, 2:1) indicando una conversión completa de la reacción.

La fase orgánica se extrajo con CH_2Cl_2/H_2O, se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró en el rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna (Hexano/AcOEt, 1:1) obteniéndose un aceite amarrillo. Para la oxidación de **1** se emplea el método de Okada y colaboradores. (Okada et al., 2014).

Síntesis de *3-C-Etinil-1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa (Etinil Alofuranosa) 3*

En un matraz seco se añadió Ulosa **2** (0.1 g, 0.3871 mmol), se colocó una barra de agitación y se purgó con atmósfera de N_2, se le agregó una solución de Bromuro de Etinilmagnesio 0.5M en THF (4.7 mL, 4.64 mmol) en THF seco (3.9 mL). Se dejó con agitación vigorosa por 24 horas a temperatura ambiente.

El monitoreo de la reacción fue por TLC (Hexano/AcOEt, 3:2) indicando la conversión completa de la reacción. La fase orgánica se extrajo con NH_4Cl y AcOEt, se filtró a través de Sulfato de Sodio Anhidro y se evaporó. El producto se purificó mediante cromatografía en columna (Hexano/AcOEt, 7:3). La caracterización de RMN coincide con la descrita en la referencia (Kiritsis et al., 2012).

Homoacoplamiento del 3-C-Etinil-1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa 4

En un tubo sellado y con una barra de agitación magnética se añadió a la etinil alofuranosa **3** (0.100 g, 0.351 mmol) la 4-Dimetilaminopiridina (DMAP) ($6.69*10^{-3}$ g, 0.035) y el catalizador yoduro de cobre (CuI) ($4.29*10^{-3}$ g, 0.017 mmol) en 0.7 mL de acetonitrilo (MeCN) se dejaron en agitación vigorosa por 22 horas a temperatura ambiente.

El monitoreo de la reacción se dio por CCF (Hexano/AcOEt, 3:1) indicando una conversión completa de la reacción. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna (Hexano/AcOEt, 1:1) obteniendo **4** como un aceite incoloro (0.070 g, 40.85%). (Navale y Bath, 2013).

^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 5.84 (s, 1H), 4.64 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.42 – 4.37 (m, 1H), 4.18 – 4.14 (m, 1H), 4.05 (dd, *J* = 8.9, 4.5 Hz, 1H), 3.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.21 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 1.62 (s, 4H), 1.49 – 1.47 (m, 3H), 1.41 (d, *J* = 0.5 Hz, 3H), 1.39 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$)

δ: 114.19, 110.13, 104.29, 83.96, 81.07, 77.57, 76.91, 74.99, 72.21, 67.35, 26.95, 26.79, 26.75, 25.27.

Acoplamiento cruzado de Sanogashira del 3-C-Etinil-1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa 5

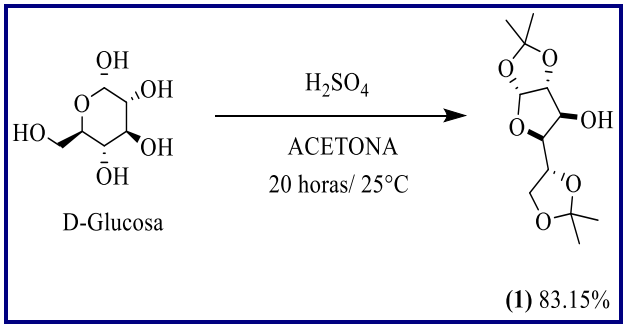
En un tubo sellado se colocaron etinil alofuranosa **3** (0.03 g, 0.1055 mmol), 1,4-diyodobenceno ($C_6H_4I_2$) (0.034 g, 0.1055 mmol, 1 eq), trietilamina (Et_3N) (0.147 mL/10 eq) y el catalizador dicloro de bis (trifenilfosfina) paladio (II) ($PdCl_2(PPh_3)_2$) ($2.96*10^{-3}$ g, $4.22*10^{-3}$ mmol) en 0.4mL de acetonitrilo. Se dejó con agitación vigorosa por 20 horas a 25°C. El monitoreo de la reacción se llevó a cabo por TLC (Hexano/AcOEt, 2:1) indicando la conversión completa de la reacción. El crudo se evaporó a sequedad bajo presión reducida y el residuo de reacción se purificó por cromatografía en columna (Hexano/AcOEt, 3:1)., obteniendo un sólido amorfo (0.015 g, 40%), p.f. 141-143°C. (Gu, Z et al., 2008).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.89 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.49 (ddd, *J* = 7.7, 6.3, 5.0 Hz, 1H), 4.19 – 4.15 (m, 1H), 4.09 (dd, *J* = 8.8, 5.0 Hz, 1H), 3.97 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 3.18 (s, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.50 (d, *J* = 0.5 Hz, 3H), 1.41 (d, *J* = 0.4 Hz, 3H), 1.40 (d, *J* = 0.6 Hz, 3H).

Resultados y discusión

Síntesis y caracterización del Homoacoplamiento del Etinil Alofuranosa 4

Con el propósito de obtener nuestro compuesto deseado conjugado **4** derivado de la alofuranosa, en nuestro grupo de trabajo partimos de la D-glucosa como fuente de quiralidad. En este contexto, la D-glucosa fue tratada en condiciones ácidas para obtener así la α-D-glucofuranosa **1** obteniendo un sólido blanco (2.994 g, 83.15%), p.f. 108-109°C (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de la α-D-glucofuranosa.

El análisis de espectroscopía de infrarrojo nos permitió observar las vibraciones de OH a 3422 cm^{-1}, C-O-C en 1003 cm^{-1} (Figura 1).

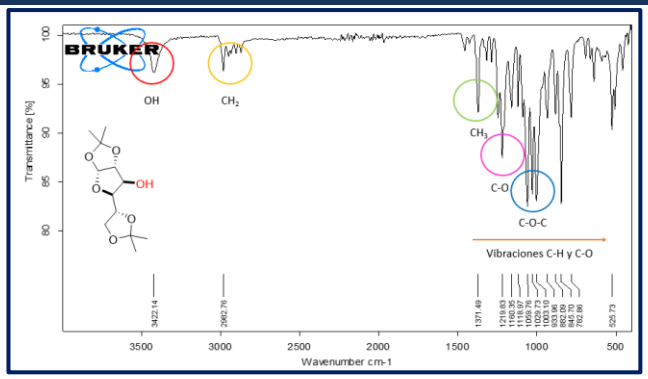
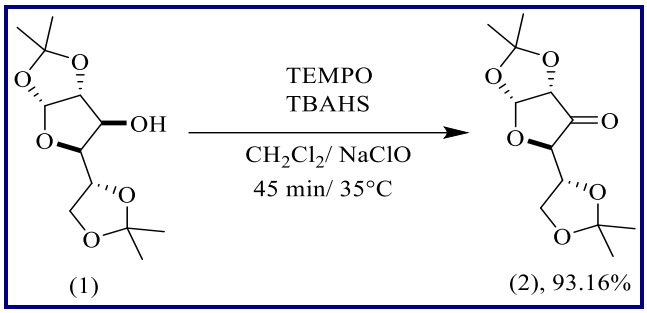


Figura 1. Espectro de Infrarrojo (IR) de la α-D-glucofuranosa.

Siguiendo con nuestra síntesis, el uso del agente oxidante TEMPO, nos permitió obtener la cetona deseada **2** en excelentes rendimientos, como un aceite amarillo en (0.185g, 93.16%) a través de una metodología reportada por el grupo de investigación de Okada (Esquema 2). En el espectro de infrarrojo se constata la desaparición de la vibración del oxidrilo y aparición del carbonilo.



Esquema 2. Obtención de la Ulosa.

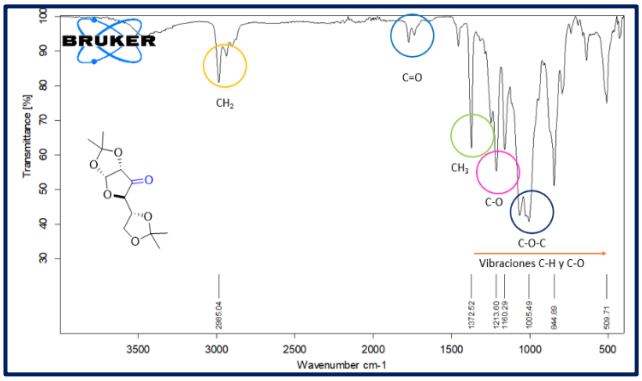
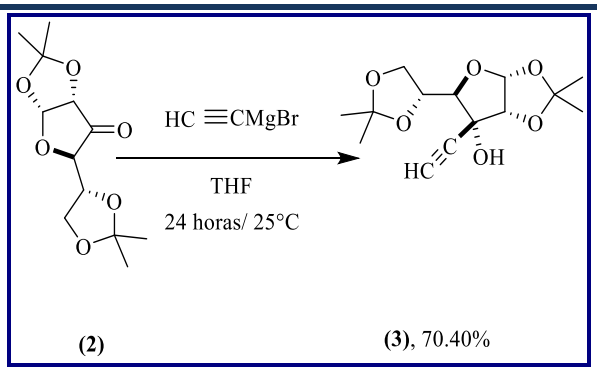


Figura 2. Espectro de infrarrojo de la Ulosa.

La reacción de Grignard de la ulosa con bromuro de etinil magnesio nos permitió obtener de forma estereoselectiva el compuesto **3**, metodología reportada por el grupo de Kiritsis, obteniendo así un sólido amorfo (0.15 g, 70.4%), p.f.103-104°C (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis de etinil alofuranosa.

El espectro de infrarrojo nos muestra las vibraciones en cm^{-1}, de OH en 3520, C≡C-H en 3233 y C≡C, en 2100, (Figura 3).

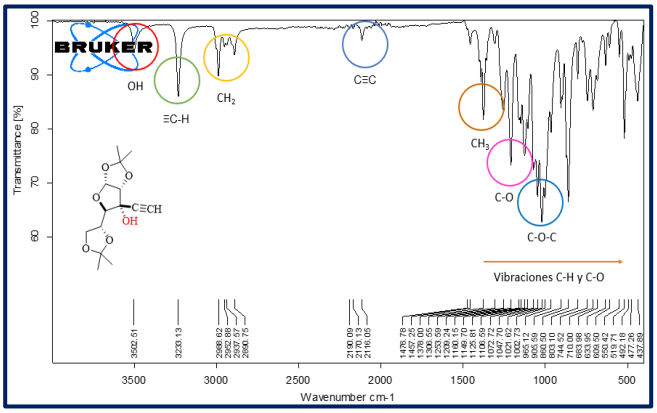
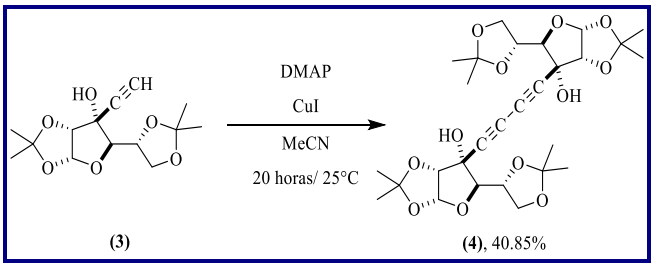


Figura 3. Espectro de infrarrojo de la etinil alofuranosa

Reacciones de acoplamiento.

Usando la metodología descrita por Glaser se llevó acabo la reacción de homo acoplamiento de la etinil alofuranosa empleando como catalizador al CuI, obteniendo **4** como un aceite incoloro (0.035 g, 40.85%) (Esquema 4). Esquema 4



Esquema 4. Homoacoplamiento de la Etinil Alofuranosa.

Con ayuda del IR se puede apreciar el grupo hidroxilo en 3455 cm^{-1}, no se observa la vibración ≡C-H y la ausencia de las vibraciones correspondientes al C≡C-H en 3233 cm^{-1} nos indican el acoplamiento tipo Glaser de la etinil alofuranosa 3. Figura 4

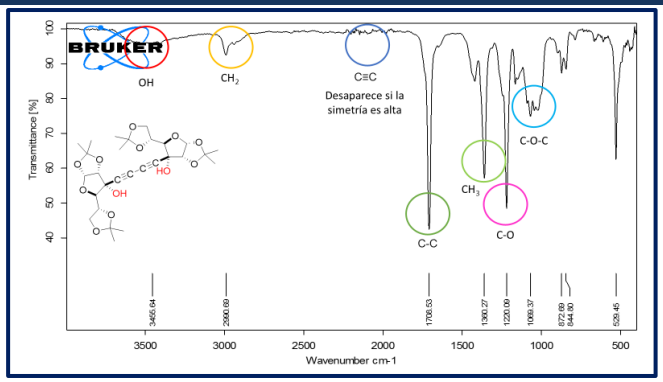


Figura 4. Espectro de infrarrojo del Homoacoplamiento de la Etinil Alofuranosa.

De acuerdo a los acoplamientos escalares observados en ^{1}H RMN, los cambios en los desplazamientos de los protones no son significativos, no obstante, la ausencia del protón acetilénico en 2.68 ppm, presente en la etinil alofuranosa y la presencia de un carbono adicional en el espectro de carbono 13 en 76.91ppm, sugiere que la reacción de homoacoplamiento se llevo acabo en este caso (Figuras 5 y 6).

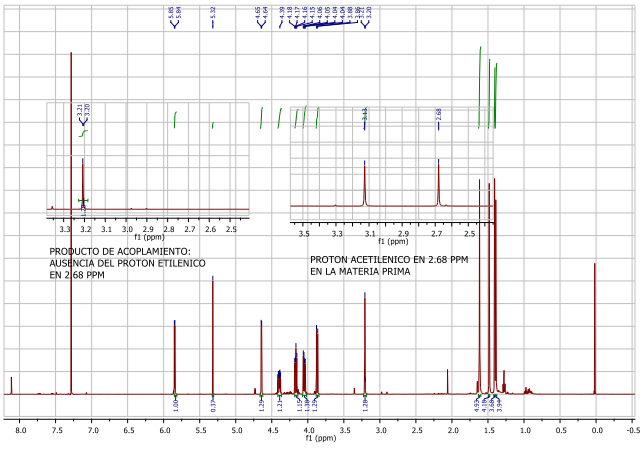


Figura 5: Espectro de ^{1}H-RMN para el diino **4.**

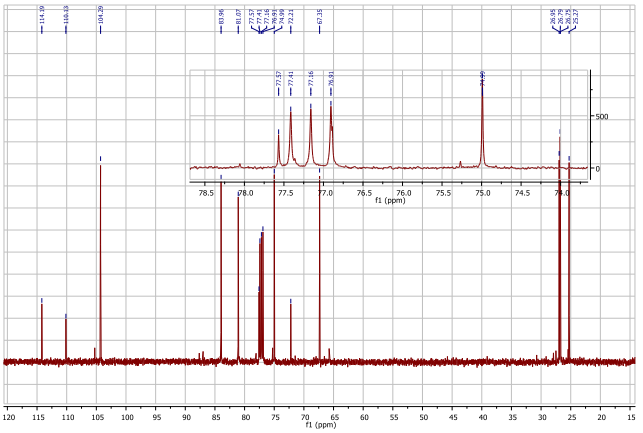
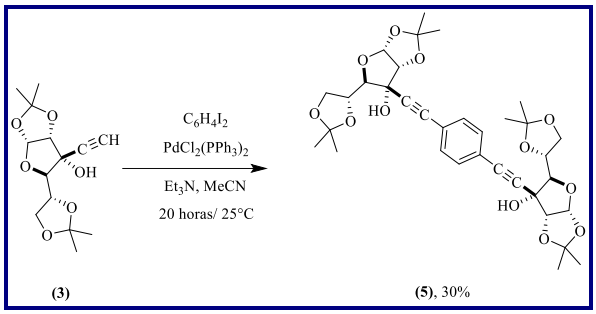


Figura 6: Espectro de ^{13}C-RMN del diino **4.**

Síntesis y caracterización de la reacción de Sonogashira para la etinil alofuranosa 5

Otro de los productos de acoplamiento de interés fue **5,** compuesto orgánico que contiene un grupo aromático como núcleo de unión de los dos carbohidratos, en este sentido la síntesis se logró nuevamente mediante una reacción de Sanogashira, pero esta vez empleando la metodología reportada por Gu, Zheng y colaboradores en el año 2008, obteniendo un sólido amorfo (0.015 g, 40%), p.f. 141-143°C (Esquema 5).



Esquema 5. Reacción de Sanogashira para la Etinil Alofuranosa.

Por ser un compuesto con una simetría alta, el enlace C≡C no es visible en el espectro de infrarrojo, sin embargo, el pico pronunciado en la longitud de onda igual a 816.26 cm^{-1} nos indica la presencia del anillo aromático en una posición 1,4 unido al carbono del alquino. Sin olvidar la presencia de grupos funcionales característicos como lo son el OH, el enlace C-O-C, entre otros (Figura 7).

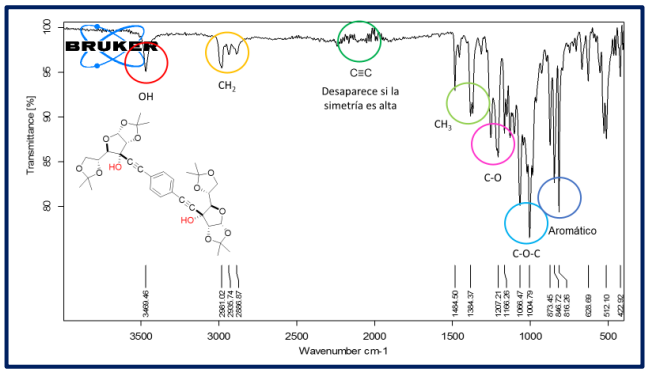


Figura 7. Reacción de acoplamiento de Sonogashira para la etinil Alofuranosa.

De acuerdo al análisis espectroscópico del compuesto **5** mediante ^{1}H RMN, los cambios en los desplazamientos de los protones no mostraron gran variación, sin embargo, la ausencia del protón acetilénico en 2.68 ppm, presente en la materia prima ya no se observó en el espectro del producto acoplado. De igual forma, la presencia de los protones del anillo aromático puede observarse en 7.70 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H) ppm (Figura 8).

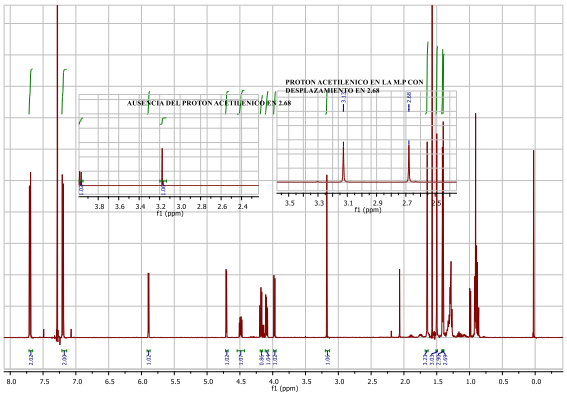


Figura 8: Espectro de ^{1}H-RMN para **5.**

Conclusiones

Se logró la síntesis de los correspondientes 1,3-diinos y 1,4-dietinilbencenos con alto potencial biológico mediante los cuales fueron caracterizados por ^{1}H RMN e IR; reacciones de acoplamiento fueron catalizadas por metales de transición usando como catalizador yoduro de cobre CuI y /o $PdCl_2(PPh_3)_2$ en rendimientos moderados.

Agradecimientos

A los Laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-I, al Laboratorio de Química de Materiales de la UAM-A y al Proyecto CONACyT 2015-02-1014.

Referencias

Cívicos G. (2012). Reacciones de acoplamiento carbono-carbono catalizadas por paladaciclos derivados de oximas con cloruros orgánicos e imidazolilsulfonatos asistidas por microondas. Tesis de Doctorado, Universidad de Alicante, España.

Glaser (1869). Ver. *Dtsch. Chem*. Ges,2, 422-424

Gu Z., Li Z., Liu Z., Wang Y., Liu C., Xiang J. (2008). Simple, efficient copper-free Sonogashira coupling of haloaryl carboxylic acids or unactivated aryl bromides with terminal alkynes. *Catalysis Communications*, *9*(13), 2154-2157.

Kawsar S.M.A., Islam M. M., Chowdhury S.A., Hasan T., Hossain M.K., Manchur M.A., Ozeki Y. (2013). Design and newly synthesis of some 1, 2-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose derivatives: Characterization and antibacterial screening studies. *Hacettepe J., of Biology and Chemistry*, *41*, 195-206.

Kiritsis, C., Manta, S., Papasotiriou, I., Coutouli-Argyropoulou, E., Trakossas, S., Balzarini, J., & Komiotis, D. (2012). Synthesis and Biological Evaluation of 3'-C-Ethynyl and 3'-C-(1, 4-disubstituted-1, 2, 3-triazolo) Double-Headed Pyranonucleosides. *Medicinal Chemistry*, *8*(3), 320-329.

Navale y Bhat (2013). Copper (I) iodide–DMAP catalyzed homo- and heterocoupling of terminal alkynes. *RSC Advances*, *3*(15), 5220-5226.

Okada T., Asawa T., Sugiyama Y., Kirihara M., Iwai T., Kimura Y. (2014). Sodium Hypochlorite Pentahydrate ($NaOCl{\cdot}5H_2O$) Crystals as an Extraordinary Oxidant for Primary and Secondary Alcohols. *Synlett*, *25*(04), 596-598.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Reacciones de acoplamiento cruzado de glucofuranosa y alofuranosa propargiladas

Sánchez Ordaz Miriam[1], Sánchez Eleuterio Alma[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Lomas Romero Leticia[2], Corona Sánchez Ricardo[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
06/septiembre/2019

Palabras clave:
Acoplamiento cruzado, Glucofuranosa alofuranosa, dietinilbenceno

Keywords:
Cross-coupling, glucofuran allofuranose, diethynyl benzene

RESUMEN

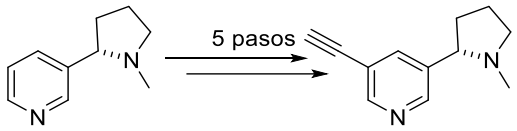
Varios derivados de 1,4-dietinilbenceno han mostrado interesantes aplicaciones en al campo de la química supramolecular como, por ejemplo, en la formación de rotores moleculares. En este trabajo, se presenta la síntesis de dos nuevos derivados de 1,4-dietinilbenceno unidos a un fragmento de gluco- o alofuranosa. La formación de estos dialquinos se llevó a cabo mediante una reacción de acoplamiento cruzado catalizado por paladio entre dos equivalentes del derivado propargilado de la gluco- o alofuranosa y 1,4-diyodobenceno. Los dietinilbencenos sustituidos con carbohidratos fueron obtenidos en buenos rendimientos y los compuestos fueron caracterizados adecuadamente por espectroscopia de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones (RMN).

ABSTRACT

Several 1,4-diethynylbenzene derivatives have shown interesting applications in the field of supramolecular chemistry, for example, in the formation of molecular rotors. In this work, the synthesis of two new 1,4-diethynylbenzene derivatives linked to a gluco- or allofuranose fragment is presented. The formation of these dialkynes was carried out by a palladium-catalyzed cross-coupling reaction between two equivalents of the propargylated derivative of gluco- or allofuranose and 1,4-diiodobenzene. The new carbohydrate-substituted diethynylbenzenes were obtained in good yields and the compounds were adequately characterized by infrared (IR) spectroscopy and one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR).

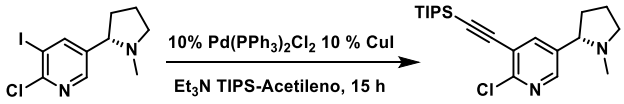
Introducción

El acoplamiento de haluros de arilo o vinilo con acetilenos terminales catalizados por paladio y otros metales de transición, se llama reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira (Chinchilla y Nájera, 2011) y es una de las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono sp2-sp más importantes y ampliamente utilizadas en síntesis orgánica. Frecuentemente se emplea en la síntesis de productos naturales, moléculas biológicamente activas, heterociclos, dendrímeros, polímeros, etc. Como ejemplo podemos mencionar la síntesis de Altinicline (SIB-1508Y), que es un agente anti-Parkinson, y fue preparada en cinco pasos, a partir de la nicotina, con un rendimiento total del 32%, vía una sustitución regioselectiva del anillo de piridina de la (S)-nicotina (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de Altinicline

Una de las reacciones claves en esta síntesis, es el acoplamiento cruzado tipo Sonogashira (Wagner y Comins, 2006). La reacción de acoplamiento regioselectiva sobre el enlace C-I en lugar del C-Cl, y la alta reactividad de esta posición, permitió la obtención del compuesto acoplado (Esquema 2).

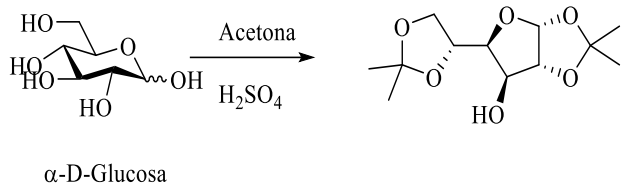


Esquema 2. Reacción regioselectiva tipo Sonogashira.

Esta reacción de acoplamiento cruzado también es un protocolo industrial importante por sus aplicaciones que abarcan desde material electrónico, síntesis de fármacos y materiales como cristal líquido (Buxaderas, 2014).

Por otra parte, los carbohidratos no son solamente una fuente importante de producción de energía, también son las estructuras fundamentales de las células y componentes de numerosas rutas metabólicas (Carey,1999), y son muy útiles como sintones quirales en síntesis orgánica pues permiten efectuar reacciones regio y estéreoselectivas.

La α-D-glucopiranosa es un carbohidrato abundante y de fácil acceso, que puede ciclarse en su forma furanosa protegiendo los grupos hidroxilos de los carbonos 1,2,5 y 6 en forma de cetales. (Jicsinszky e Iványi, 2001) (Esquema 3).



Esquema 3. Ciclización de la α-D-glucopiranosa a glucofuranosa protegida.

La línea de trabajo del acoplamiento de carbohidratos surge a partir de la potencial actividad biológica de las moléculas y las aplicaciones de dichas reacciones, sobre todo en la rama de la química supramolecular.

Metodología

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR. Los espectros de RMN de ^{1}H y de ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en el espectrómetro Bruker Ascend-400 trabajando a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente empleando $CDCl_3$ como disolvente.

Reacción de inversión de configuración de 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa a 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa

Síntesis de1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa 2

En un matraz de bola de 250 mL dotado de un agitador, se colocó la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa 1 (1g, 3.842 mmol) con TBAHS (0.260g, 7.68 mmol) y TEMPO (0.30g, 0.067mmol), y TBAHS (0.260g, 0.768 mmol) disueltos en 5 mL de una solución de CH_2Cl_2/Cloralex 13% (1:1 v/v) y se calentó a 33°C por 10 minutos.

Una vez consumida la materia prima, la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 40 minutos. El progreso de la reacción, se llevó a cabo mediante cromatrografía en capa fina (CCF). Al término de este tiempo, el crudo de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 y secó con Na_2SO_4 anhidro y finalmente el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 2:1) obteniéndose 2 como un sólido blanco en un 90% de rendimiento.

Propargilación de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa y 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa

Siguiendo la metodología de propargilación (Hu et al. 2015) se sintetizaron los compuestos **3** y **4**.

Síntesis de (3aR,5R,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetil-6-(prop-2-in-1-il-oxi)-tetrahi-dro furo[2,3-d][1,3]dioxol 3

En un matraz de bola dotado de su respectivo agitador se colocaron (0.030 g, 0.115 mmol) de la 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **1**, y (0.115 g 0.23 mmol) de NaH al 60% disueltos en 0.7 mL de acetonitrilo (MeCN). La mezcla se enfrió en baño de hielo, se agregó bromuro de propargilo (0.015 mL, 0.172mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 5h. El monitoreo de la reacción se llevó a cabo mediante CCF. Al término de este tiempo, el crudo de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro se evaporó a sequedad a presión reducida. El crudo de reacción fue purificado por cromatografía en colunma rindiendo **3** en un 80% de rendimiento como un aceite amarillo.

Síntesis de (3aR,5R,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)-2,2-dimetil-6-(prop-2-in-1-iloxi)-tetra-hidrofuro[2,3-d][1,3]dioxol 4

El procedimiento empleado en la síntesis del compuesto 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **4**, es el mismo que se utilizó para **3**. El producto de obtuvo como un sólido blanco con un p.f:113-115 °C en un 85% de rendimiento.

Síntesis de diacoplamientos cruzados

Siguiendo la metodología de reacción de Sonogashira (Gu, et al.,2008) modificándola agregando acetonitrilo como disolvente, se procedió a realizar los diacoplamientos.

1,4-bis(3-(((3aR,5R,6S,6aR)-5-((R)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-2,2-dimethyltetrahydrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-yl)oxy)prop-1-yn-1-yl)benzene. 5

En un matraz de bola de 50 mL dotado de su respectivo agitador, se colocó la glucosa propargilada (0.200 g, 0.67 mmol), 1,4-diyodobenceno (0.22g, 0.67mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.018 g, 0.26mmol), Et_3N (0.9 mL, 6.70 mmol) disueltos en 4 mL de MeCN. La mezcla de reacción se agitó 15 horas a temperatura ambiente. El monitoreo de la reacción se llevó a cabo mediante CCF. Al termino de este tiempo, el crudo de reacción se extrajo con CH_2Cl_2 y se secó con Na_2SO_4 anhidro. La fase orgánica se evaporó a presión reducida y el residuo fue purificado por cromatografía en columna (sílica gel, hexano: acetato de etilo, 6:1).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.92 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.69 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.50 (s, 2H), 4.36 – 4.30 (m, 1H), 4.19 – 4.11 (m, 3H), 4.04 (dd, *J* = 8.6, 5.4 Hz, 2H), 1.52 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.37 (s, 3H), 1.33 (s, 3H).

1,4-bis(3-(((3aR,5R,6R,6aR)-5-((R)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-2,2-dimethyltetrahydrofuro[2,3-d][1,3]dioxol-6-yl)oxy)prop-1-yn-1-yl)benzene. 6

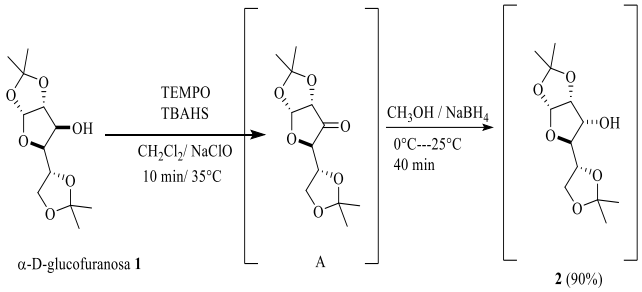
El procedimiento empleado para la síntesis del compuesto **6**, es el mismo que se utilizó para la obtención de **5**.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.68 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.83 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.78 (t, *J* = 4.1 Hz, 1H), 4.61 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 4.53 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 4.42 (td, *J* = 7.0, 3.2 Hz, 1H), 4.20 (dd, *J* = 8.6, 4.4 Hz, 1H), 4.14 (dd, *J* = 8.7, 3.2 Hz, 1H), 4.06 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 4.04 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.38 (s, 3H).

Resultados y discusión

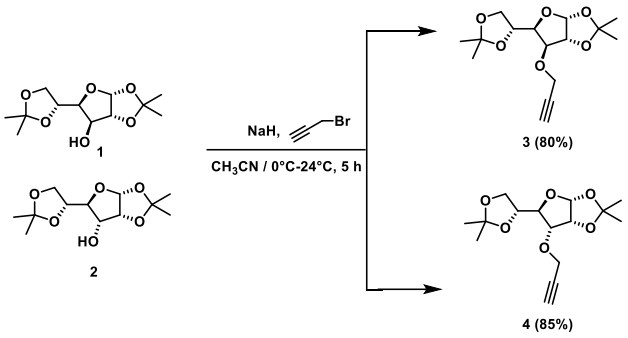
Para la síntesis de nuestros compuestos acoplados **5** y **6**, inicialmente fue necesario llevar a cabo la inversión de la configuración del hidroxilo en el C-3 de la 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **1**, la cual se consiguió a través de una oxidación con TEMPO/NaClO en condiciones acuosas.

La formación de la cetona fue cuantitativa y no se aisló; el crudo de reacción obtenido fue posteriormente reducido con $NaBH_4$ obteniendo el producto de inversión como un sólido blanco con un p.f: 80°C (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis de 1,2:5,6-Di-O-isopropiliden-α-D-alofuranosa **2.**

Una vez obtenida la alofuranosa **2** y con la glucofuranosa en mano **1**, nos enfocamos en la preparación de los compuestos propargilados **3** y **4**, los cuales fueron sometidos por separado a una reacción de SN2 en condiciones básicas empleando al bromuro de propargilo como agente nucleofílico, rindiendo los compuestos propargilados en buenos rendimientos del 80 y 85% respectivamente (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de los alquinos terminales derivados de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3** y 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **4**.

El análisis por espectroscopía de infrarrojo para ambos compuestos propargilados, nos permite observar la presencia de las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales más representativos. La vibración correspondiente al grupo ≡C-H a 3268cm^{-1} y la vibración característica para C≡C en 2118cm^{-1} para el compuesto **3**, y como era de esperar, se observan las mismas vibraciones en **4** (Figuras 1 y 2).

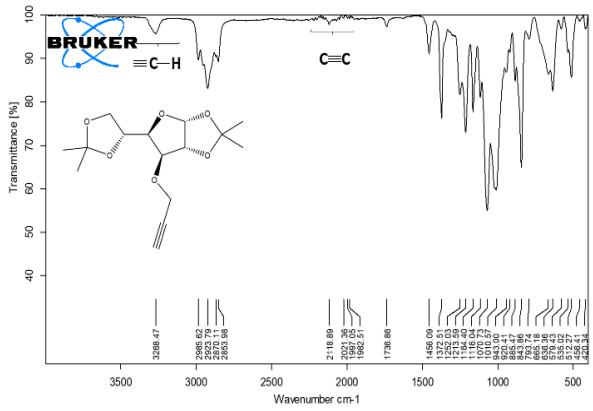


Figura 1. Espectro de infrarrojo de la1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3**.

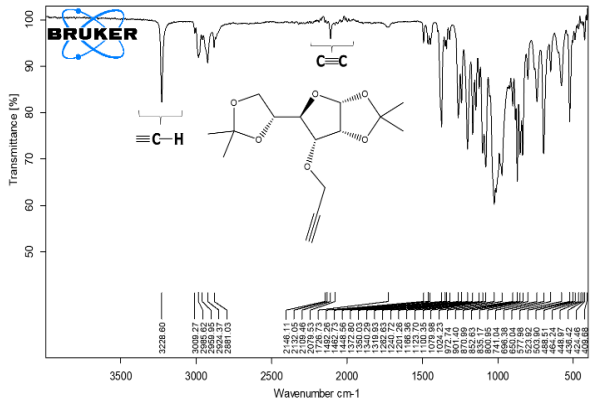
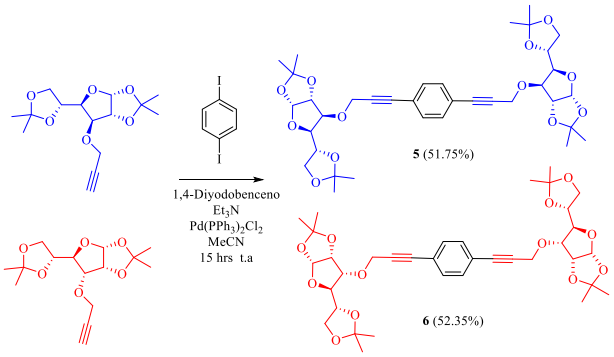


Figura 2. Espectro de infrarrojo de la 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **4**.

Finalmente, con los compuestos propargilados en mano **3** y **4**, enfocamos todos nuestros esfuerzos en la síntesis de los compuestos de acoplamiento de interés **5** y **6**. De esta manera la obtención de los productos de homoacoplamiento derivados de la glucofuranosa y alofuranosa se realizaron mediante una reacción de acoplamiento de Sonogashira empleando como catalizador al CuI y acetonitrilo como disolvente, obteniendo así los compuestos **5** y **6** (Esquema 6).



Esquema 6. Reacciones de acoplamiento tipo Sonogashira de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **5** y 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **6.**

De acuerdo con el análisis espectroscópico de IR la alta simetría de las moléculas nos impide apreciar la vibración C≡C, sin embargo, la vibración a 816.26 cm^{-1} nos indica la presencia del anillo aromático con una di sustitución 1,4 unido al carbono del alquino. No se observa la vibración ≡C-H presente en 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3** y 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa (Figura 3).

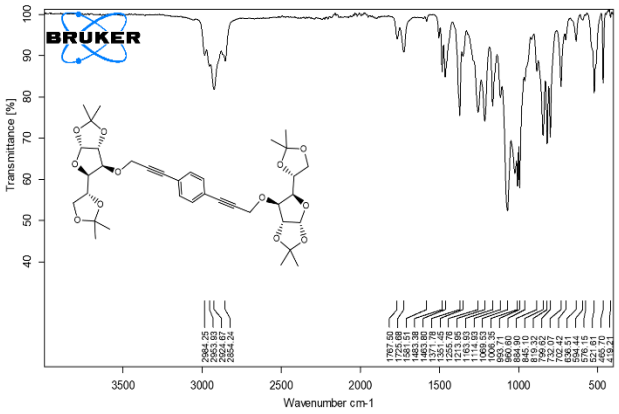


Figura 3. IR del producto de acoplamiento cruzado de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3** con 1,4-diyodobenceno.

De acuerdo a los acoplamientos escalares observados en ^{1}H, los desplazamientos de los protones con respecto a

los carbohidratos propargilados **3** y **4**, la presencia de protones aromáticos en 7.70 y 7.20 ppm, que integran para 4 H (Figura 4), y la ausencia de protones acetilénicos en 2.50 ppm presentes en los carbohidratos propargilados, (Figura 5) son congruentes con las estructuras propuestas para los compuestos **5** y **6.**

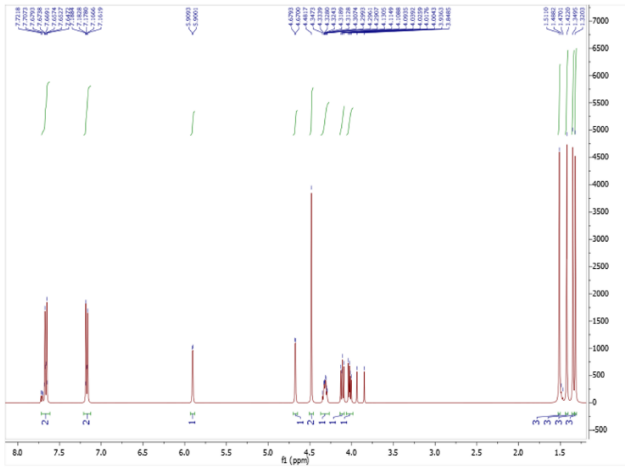


Figura 4. RMN del producto de acoplamiento cruzado de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3** con 1,4-diyodobenceno.

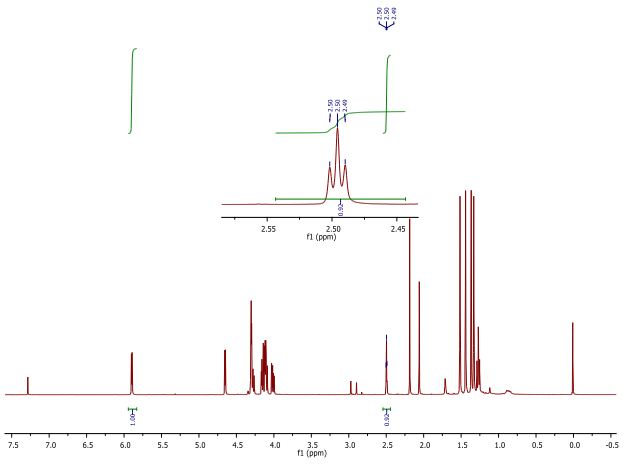


Figura 5. ^{1}H RMN de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3**.

De la misma manera y de acuerdo a los acoplamientos escalares observados en ^{1}H, la determinación estructural para el compuesto **6**, los cambios en los desplazamientos de los protones con respecto a la materia prima, la ausencia del protón acetilénico en 2.50 ppm presente en el espectro de la propargil alofuranosa (Figura 6) y la presencia de protones aromáticos en 7.68 y 7.20 ppm, que integran para 4 H (figura 7), son congruentes con la estructura propuesta.

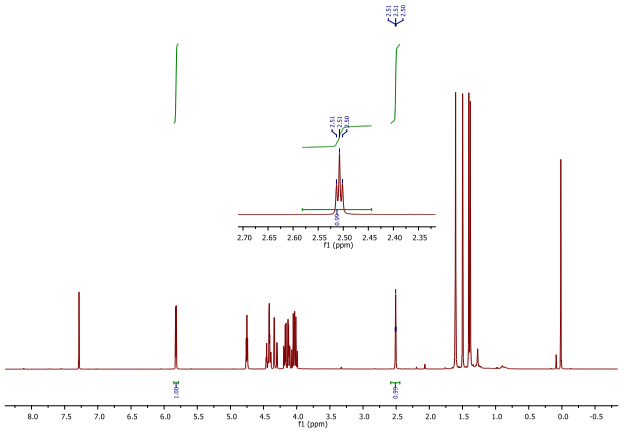


Figura 6. ^{1}H RMN de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **4.**

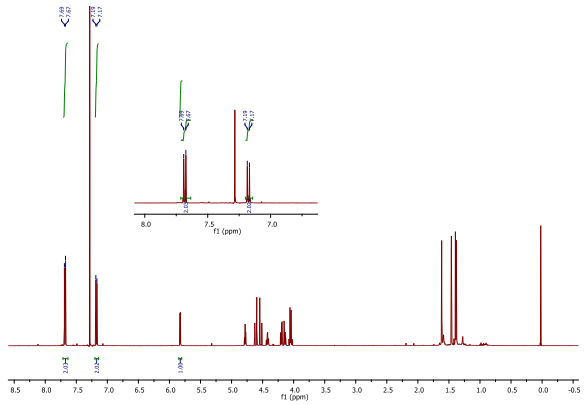


Figura 7. ^{1}H RMN del producto de acoplamiento cruzado de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **4** con 1,4-diyodobenceno **6.**

Conclusiones

Se obtuvieron en buenos rendimientos mediante la reacción de Sonogashira los productos de acoplamiento cruzado de 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-glucofuranosa **3** y 1,2:5,6-Di-*O*-isopropiliden-α-D-alofuranosa **4** con 1,4-diyodobenceno, sin necesidad de utilizar un co-catalizador. Estos compuestos pueden ser materias primas útiles para la síntesis de rotaxanos.

Agradecimientos

Se agradece a los proyectos CONACyT 255819 y 2015-02-1014 y por los recursos aportados, y al proyecto Divisional CB010-13 de la UAM-A.

Referencias

Buxaderas E. (2014). Reacciones de acoplamiento de alquinos catalizadas por paladaciclos derivados de oxima. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante, España.

Carey F.A. (1999). Química Orgánica. 6ª edición Ed. McGraw-Hill p. 1038-1040.

Chinchilla R., Najera C. Recent advances in Sonogashira reactions. *Chem. Soc. Rev.* (2011), *40* (10), 5084-5121.

Gu Z., Li Z., Liu Z., Wang Y., Liu C., Xiang J. *(2008).* Simple efficient copper-free Sonogashira coupling of haloaryl carboxylic acids or unactivated aryl bromides with terminal alkynes. *Catalysis communications.* 2154-2157.

Hu F., Chen Z., Zhang L., Shen Y., Wei L., Min W. (2015). Vibrational Imaging of Glucose Uptake Activity in Live Cells and Tissues by Stimulated Raman Scattering. *Angewandte Chemie International Edition,* 54(34), 9821–9825.

Jiczinsky L., Iványi R. (2001). Catalytic Transfer Hydrogenation of sugar derivates. *Carbohydrate Polymers,* 45(2), 139-145.

Kozell V., McLaughlin, M., Strappaveccia G., Santoro S., Bivona L.A., Aprile C., Gruttadauria M., Vaccaro L. (2016). Sustainable approach to waste-minimized Sonogashira crosscoupling reaction based on recoverable/reusable heterogeneous catalytic/base system and acetonitrile azeotrope. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (12), 7209-7216.

Wagner F.F., Comins D., Florence F., Wagner, Daniel L. (2006). Comins. Expedient Five-Step Synthesis of SIB-1508Y from Natural Nicotine. *J. Org. Chem. 71*, 8673-8675.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Triazoles derivados de colesterol y diosgenina

Montoya Sánchez Karen Guadalupe[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Lomas Romero Leticia[2], Lara Corona Víctor Hugo[2], Santillán Baca Rosa[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[3]Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Química, Apartado Postal 14-740, Ciudad de México, 07000, México.

*Autor para correspondencia: gns@azc.uam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
03/septiembre/2019

Palabras clave:
1,2,3-triazoles, colesterol, diosgenina

Keywords:
1,2,3-triazole, colesterol, diosgenin

RESUMEN

Los conjugados de esteroides constituyen una extensa e importante clase de compuestos policíclicos biológicamente activos que se utilizan ampliamente con fines terapéuticos. En este trabajo, se describe la síntesis de dos tipos de derivados de esteroides unidos al núcleo de 1,2,3-triazol. Estos nuevos triazoles fueron sintetizados a través de una reacción de cicloadición [3 + 2] catalizada por un óxido de Cu/Al, entre la 4-bromobencilazida generada in situ y los derivados de colesterol y diosgenina O-propargilados. Con esta síntesis "click" multicomponente, los conjugados de triazol-esteroides se obtuvieron con buenos rendimientos y ambos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo (IR), y resonancia magnética nuclear de una y dos dimensiones (RMN).

ABSTRACT

Steroid conjugates constitute an extensive and important class of biologically active polycyclic compounds that are widely used for therapeutic purposes. In this work, an expedient synthesis of two types of 1,2,3-triazole-linked steroids is described. These novel triazoles were prepared via Cu/Al mixed oxide-catalyzed [3 + 2] cycloaddition of in situ-generated 4-bromobenzylazide and either O-propargylated cholesterol or diosgenin. With this multicomponent click synthesis, the desired triazol-steroids conjugates were obtained in good yields and the compounds were properly characterized by infrared (IR), and two-dimensional nuclear magnetic resonance (NMR).

Introducción

El colesterol es un constituyente esteroidal de las membranas celulares eucariotas y está ausente en los organismos procarióticos, es un componente esencial de la membrana celular, además es un sustrato para la biosíntesis de hormonas esteroidales, ácidos biliares y vitamina D. La diosgenina es un producto natural, que se extrae de las raíces de las especies *dioscorea composita* y *dioscorea floribunda* y se utiliza como materia prima en la producción sintética de hormonas esteroidales.

La cicloadición 1,3-dipolar de azidas y alquinos mediada por cobre (I), es una estrategia poderosa para sintetizar 1,2,3-triazoles 1,4-disustituídos, debido a su alta selectividad, confiabilidad y tolerancia a un amplio rango de grupos funcionales y altos rendimientos, (Negrón et al., 2016). Recientemente sintetizamos β aminoalcoholes derivados de colesterol y diosgenina (Rincón et al., 2017), que mostraron actividad anti proliferativa.

Considerando que los grupos triazoles forman parte de estructuras con actividad biológica, es importante preparar triazoles derivados de estos esteroides, para posteriormente transformarlos en los β aminoalcoholes correspondientes, y así verificar que la presencia del grupo triazol ejerce una actividad sinérgica en la actividad anti proliferativa. **Figura 1**

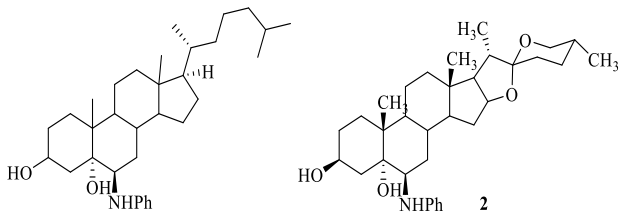


Figura 1. Compuestos esteroidales con actividad biológica.

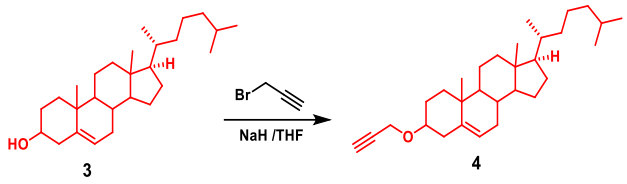
Metodología

Síntesis de 3-propargil colesterol 4

En un matraz de bola de 50mL con un agitador, se colocó el colesterol 3 comercialmente disponible (0.300g, 0.77mmol) disuelto en THF anhidro (7.14 mL por mmol) a 0°C, se adiciono NaH al 60% (0.096 g, 3.87 mmol) y se dejó en agitación la mezcla por 30min.

Posteriormente se adiciono bromuro de propargilo (0.276g 2.32 mmol), el crudo de reacción se mantuvo a 60°C durante 12h, la evolución de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, al término de este tiempo, se adiciono 2mL de agua.

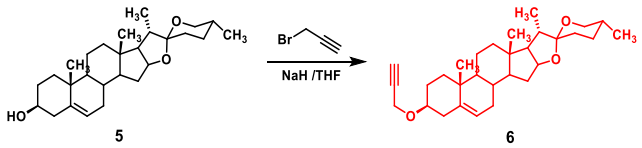
Posteriormente se extrajo con acetato de etilo y la fase orgánica se evaporo a presión reducida, el residuo resultante se purifico por columna cromatográfica (silica gel, hexano: acetato de etilo, 15:1) se obtuvo 0.190g de colesterol propargilado, como un sólido blanco p.f =108-111°C en un 60% de rendimiento 4, cuyos datos espectroscópicos corresponden a los previamente reportados por (Debabrata et al.,2015). Esquema 1.



Esquema 1. Propargilación de colesterol.

Síntesis de 3-propargil diosgenina 6

El procedimiento empleado en la propargilación de la diosgenina **5** es el mismo que se utilizó para el caso del colesterol, se obtuvo 0.183g de compuesto 6 como un sólido blanco p.f=149-152°C en un 56% de rendimiento. Los datos espectroscópicos corresponden a los ya reportados (Debabrata et al., 2015). Esquema 2.



Esquema 2. Propargilación de diosgenina.

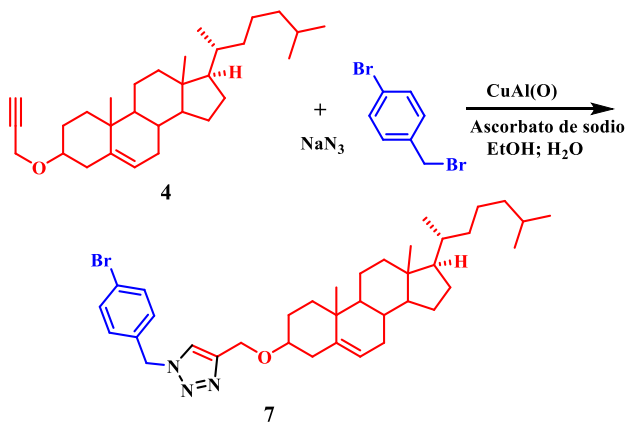
Síntesis del triazol derivado del colesterol 7

En un tubo para microondas, se coloco, el colesterol propargilado **4** (0.030g 0.068 mmol), ascorbato de sodio (0.0013g, 0.0006 mmol), 4-bromobencil-bromuro (1 g, 4.71mmol) azida de sodio (0.0260 g, 5.65 mmol), 1mL de una solución $EtOH/H_2O$ (1:1) y 0.010g de hidróxido doble laminar (HDL) Cu/Al calcinado, también denominado óxido mixto CuAl.

La mezcla se hizo reaccionar en un reactor de microondas a 80°C/ 30 Watts de potencia y máxima agitación por 30 minutos. El progreso de la reacción se evaluó mediante cromatrografía en capa fina (TLC).

El crudo de reacción se extrajo con acetato y se lavó con Na_2SO_4 anhidro, el disolvente se evaporó a presión reducida.

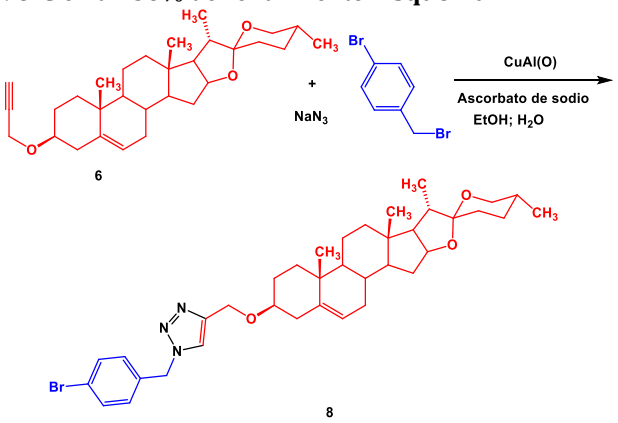
El residuo resultante se purifico por columna cromatográfica (silica gel, hexano: acetato de etilo, 3:1) para dar 0.0033g del compuesto **7** como un sólido blanco con un p.f =176-178°C en un 75% de rendimiento. **Esquema 3.**



Esquema 3. Síntesis del triazol derivado de colesterol.

Síntesis del triazol derivado de la diosgenina 8

El procedimiento empleado es el mismo que se utilizó para la obtención triazol colesterol **7**. Se obtuvieron 0.024 g de compuesto **8** como sólido blanco p.f = 196-198°C en un 56% de rendimiento. **Esquema 4.**



Esquema 4. Síntesis del triazol derivado de diosgenina.

Resultados y discusión

La síntesis de los triazoles derivados de colesterol y disogenina, comenzó con la propargilacion de ambos esteroides por separado en medio basico, a través de una reaccion de sustitución nucleofilica S_N2, donde el colesterol y la diosgenina actúan como nucleófilos y el bromuro de propargilo como electrófilo, usando como disolvente tetrahidrofurano (THF) anhidro, se obtuvieron los productos propargilados correspondientes en buenos rendimientos. **Esquema 1 y Esquema 2.**

El análisis de espectroscopía de infrarrojo nos permitió demostrar la presencia de los grupos funcionales de acuerdo a las vibraciones correspondientes, en ambos esteroides propargilados, vibraciones (sp-sp) que se encuentra en 2111cm^{-1} y sp-s, 3235 cm^{-1}. Figura 2.

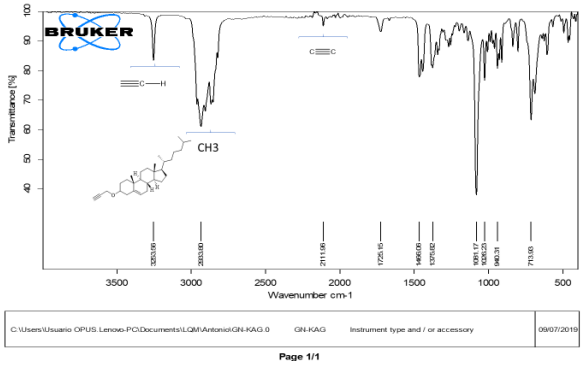


Figura 2. Espectro de infrarrojo del compuesto 4.

De igual manera para el propargilo derivado de la diosgenina, pueden apreciase las mismas vibraciones, **Figura 3.**

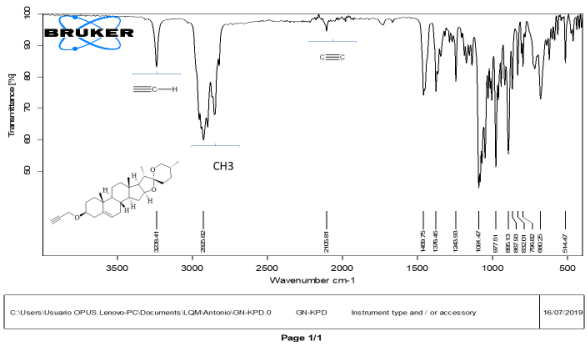
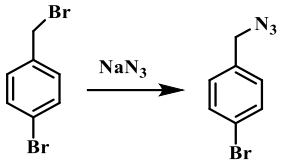


Figura 3. Espectro de infrarrojo de la diosgenina proprgilada.

La síntesis de los triazoles derivados del colesterol y disogenina se llevaron a cabo, mediante una racción de multicomponente catalizada por cobre, conocida como CuAAC, por sus siglas en inglés asistida por microndas, tipo multicomponente, ya que la azida orgánica se genera "in situ" por la reacción de la azida de sodio con el 4-bromo bromuro de bencilo. **Esquema 5**.



Esquema 5. Generación "in situ de la azida orgánica".

El catalizador utililizado es el LDH Cu/Al calcinado, en presencia de ascorbato de sodio como agente reductor del Cu(II) a Cu(I).

Las estructuras de los policiclos **7 y 8** se determinaron a través de análisis por ^{1}H RMN, ^{13}C RMN.

Para el triazol 7, se observa una señal simple clave correspondiente al protón vinílico H_V, que se desplaza en 7.45ppm, presente en el anillo del triazol y que integra

para ^{1}hidrógeno, otra de las señales escalares importantes son los hidrógenos bencílicos Ha y Ha´ que aparecen como una señal simple en 4.66ppm y que integra para 2hidrógenos, finalmente una señal importante son los hidrógenos alílicos Hb y Hb´ que se desplazan en 5.1 ppm y que aparecen como una señal simple e integran para 2 hidrógenos. **Figura 4.**

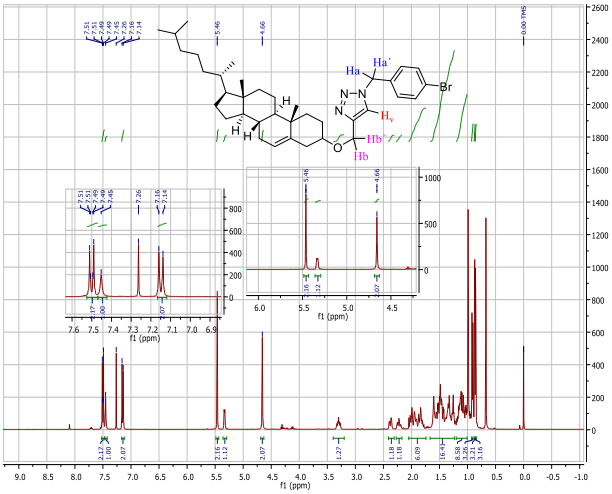


Figura 4. RMN ^{1}H para el triazol derivado del colesterol.

De igual manera la caracterización se realizó mediante RMN de ^{13}C, mostró la presencia de los carbonos correspondientes a nuestro compuesto esperado. **Figura 5.**

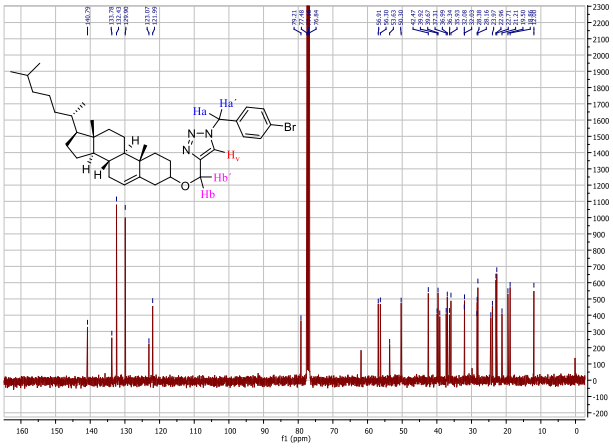


Figura 5. ^{13}C RMN para el triazol-colesterol.

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.5 – 7.4 (m, 2H), 7.4 (s, 1H), 7.1(d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.4 (s, 2H), 5.3 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.6 (s, 2H), 3.3 (s, 1H), 2.3 (s, 1H), 2.2 – 2.1 (m, 3H), 2.0 – 1.7 (m, 6H), 1.6 – 1.2 (m, 16H), 1.2 – 1.0 (m, 8H), 0.9 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.8 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H), 0.8 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 140.7, 133.7, 132.4, 129.9, 123.0, 121.9, 79.2, 77.4, 77.1, 76.8, 56.9, 56.3, 53.6, 50.3, 42.4, 39.9, 39.6, 39.1, 37.3, 36.9, 36.3, 35.9, 32.0, 32.0, 28.4, 28.3, 28.1, 24.4, 23.97, 22.9, 22.7, 21.2, 19.5, 18.8, 12.0.

El subsecuente análisis estructural para el policiclo 8 se llevó a cabo por ^{1}H RMN, ^{13}C RMN, de esta manera una señal clave es la señal simple correspondiente al protón vinílico H_V, que se desplaza en 7.44 ppm, presente en el anillo del triazol y que integra para 1hidrógeno, otra de las señales escalares importantes son los hidrógenos bencílicos Hb y Hb´ que aparecen como una señal simple en 4.65 y que integra para ^{2}hidrógenos, finalmente otras señales importantes son los hidrógenos alílicos Ha y Ha´ que aparecen en 5.46 ppm como una señal simple que integra para 2H. Figura 6.

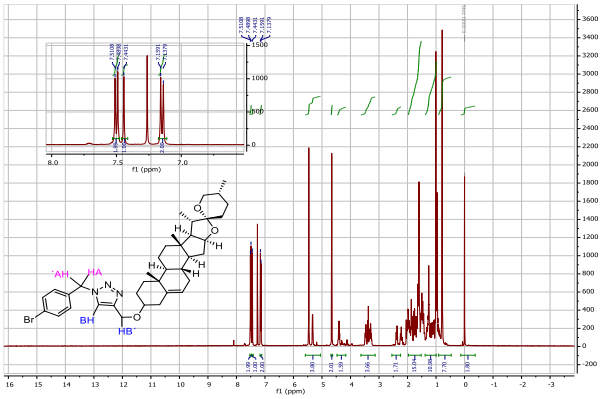


Figura 6. RMN ^{1}H para el triazol derivado de la diosgenina.

De igual manera la caracterización se realizó mediante RMN de ^{13}C, observando la presencia de los carbonos correspondientes al compuesto esperado. Figura 7.

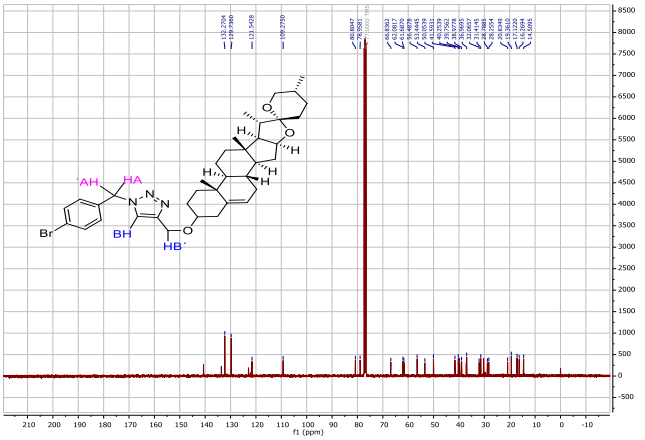


Figura 7. ^{13}C RMN para el triazol-diosgenina **8.**

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.5 – 7.4 (m, 2H), 7.4 (s, 1H), 7.1 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.4 (s, 2H), 5.3 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.4 (m, 1H), 3.3 (m, 4H),1.9-1.5 (m, 17H), 1.48-1.40 (m, 14), 0.9 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.9 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H), 0.8 (d, *J* = 1.7 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz,$CDCl_3$)δ(ppm): 140.6,133.0,132.7,129.0,123.0,121.4,109.4,80.9,78.9,66.8,62.0,61.6,56.4,53.4,50.0,41.5,40.2,39.7,38.7,36.9,32.0,31.4,28.7,28.2,20.8,19.3,17.1,16.2, 14.5.

Conclusiones

Se logró la sintesis de los triazoles derivados de colesterol y diosgenina mediante la reacción de cicloadicción de Huisgen usando como catalizador HDL Cu/Al calcinado, las reacciones se realizaron asistidas por microondas obteniendo un rendimiento favorable del 75% y 56%. A los triazoles derivados de colesterol y diosgenina se les determinará posteriormente su actividad anti proliferativa.

Agradecimientos

A los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-A y de la UAM-I, a los proyectos CONACYT y Divisional CB010-13 UAM-A, así como a la beca SNI 2139.

Referencias

Bhunia-Preethi D., M.C. Pallavi S.R. Bonam-Sandeep A. Reddy Y. Verma M., Sampath-Kumar. (2015). Halmuthur Design, Synthesis, and Evaluation of Novel 1,2,3-Triazole-Tethered Glycolipids as Vaccine Adjuvants, 689-703

González-Olvera R.C.I. Urquiza-Castro, G.E. Negrón-Silva, D. Angeles-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

Greenwood P.D., E. Grenet, J. Waser (2019). Palladium-Catalyzed Carbo-Oxygenation of Propargylic Amines using in Situ Tether Formation. *Chemistry–A European Journal*, *25*(12), 3010-3013

Huisgen R. (1963). Centenary Lecture - 1,3-Dipolar Cycloadditions. Proceedings of the Chemical Society of London. Huisgen, R. Angew. *Chem. Int,* 2, 633.

Mohamed Ramadan El Sayed Aly, Hosam Ali Saad., Shams Hashim Abdel-Hafez. (2015). Synthesis, antimicrobial and cytotoxicity evaluation of new cholesterol congeners. *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 11, 1922–1932,

Seldon P., R. Smit F.J. Aucamp J. Jordaan A. Warner D.F., N'Da, D.D. (2019). Design, synthesis and antimycobacterial activity of novel ciprofloxacin derivatives. *Chemical biology & drug design*.1-19

Soto-Castro D., R. C. Lara-Contreras, M. S. Pina-Canseco, R. Santillán, M. T. Hernández-Huerta, G. E. Negrón-Silva, E. Pérez-Campos S. Rincón. (2017). Solvent-free synthesis of 6β-phenylamine-cholestan-3β,5α-diol and (6β,25R)-phenylamine-spirostan-3β,5α-diol as potential antipro-liferative agents. *Steroids*. *126*, 92-100

Tornoe C.W., Christensen C., Meldal M.J. (2002). Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, *Org. Chem.*, 41, 2596,

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química 2019

Año 5
Número 5

Síntesis de aminopirimidinas y estimación de sus propiedades farmacoquímicas

Ríos Guerra Hulme[1]*, Nolasco Fidencio Juan Jesús[1], Penieres Carrillo José Guillermo[1], Luna-Mora Ricardo[1], Gómez Pliego Raquel[1], Delgado Reyes José Francisco[2]

[1]Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo-1, Secc. Química Orgánica, Av. 1o de Mayo s/n, Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, C.P. 54740, Edo. Mex, México.
[2]Escuela Nacional de Ciencias Biológicas Unidad Casco Sto. Tomás, Secc. Química Orgánica, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás, Miguel Hidalgo, C.P. 11340, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: hulmerg@yahoo.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
07/septiembre/2019

Palabras clave:
2-aminopirimidina
enzima DHFR, *S. aureus*,
metacilina

Keywords:
2-Aminopyrimidines
DHF enzyme, *S. aureus*,
Methicillin

RESUMEN

Se realizó la síntesis de 2-aminopirimidinas sustituidas **11** mediante la deshidrogenación de 2-amino-1,4-dihidropirimidinas **10** usando MnO_2 como agente oxidante efectivo, el cual, previamente se obtuvo vía la descianación eficiente de la 2-cianoimino-1,4-dihidropirimidina a través de la ruptura selectiva del enlace N-CN con ácido fórmico. Mediante esta metodología sintética se logró acceder secuencial y exitosamente a las sub-estructuras azaheterocíclicas privilegiadas (**10** y **11**) con el propósito de explorar sus potenciales actividades antimicrobianas, debido a su analogía estructural con la emmacina **5** y el trimetoprim **12**, reconocidos como inhibidores selectivos de la ruta metabólica de folato vía modulación de la enzima dihidrofolato reductasa (DHFR) bacteriana.

ABSTRACT

The synthesis of 2-aminopyrimidines derivatives **11** was carried out through dehydrogenation of 2-amino-1,4-dihydropyrimidines **10** using MnO_2 as an effective oxidizing agent, which was previously obtained via an efficient decyanation of 2-cyanoimino-1,4-dihydropyrimidine through selective rupture of N-CN bond by treatment with formic acid. By this novel synthetic methodology, the privileged azaheterocyclic sub-structures (**10** and **11**) were sequentially and successfully obtained in order to screening their potential antimicrobial activities, due to its structural analogy with emmacin **5** and trimethoprim **12**, recognized as selective inhibitors of folate metabolic pathway by modulation of bacterial dihydrofolate reductase (DHFR) enzyme.

Introducción

La mostrada bioactividad antineoplásica **1**, anti-tripanosoma **2**, antipalúdica **3**, antagonista del receptor adenosina A_{2B} (A2B) **4**, antibiótica **5** y ionófora (K_V^+) **6** de las nuevas moléculas que poseen la sub-estructura 1,4-dihidropirimidina (1,4-DHPM), le ha permitido posicionarse como una estructura privilegiada y, por lo tanto, el interés por su síntesis se mantiene en la comunidad científica internacional. Esto es mostrado en la figura 1.

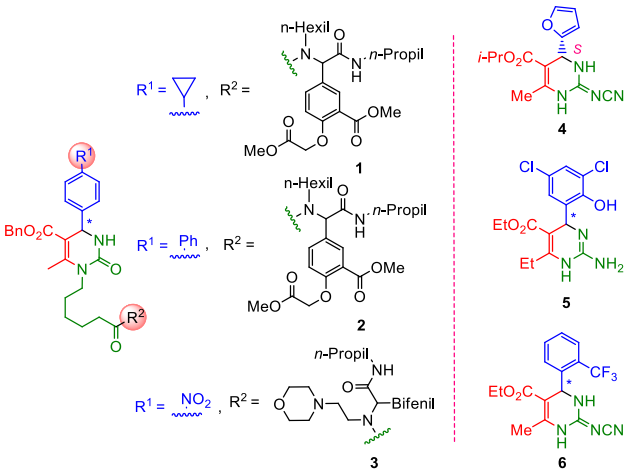


Figura 1. moléculas que poseen la sub-estructura 1,4-dihidropirimidina (1,4-DHPM).

La síntesis de los compuestos **1**-**3** estructuralmente complejos se han obtenido mediante la combinación de la reacción de Biginelli de tres componentes con la reacción de Ugi de cutro componentes (B-3CR∩U-4CR), mientras que los productos Biginelli **4**-**6** se han preparado a través de métodos y estrategias modificadas de la reacción B-3CR **7** (Figura 2).

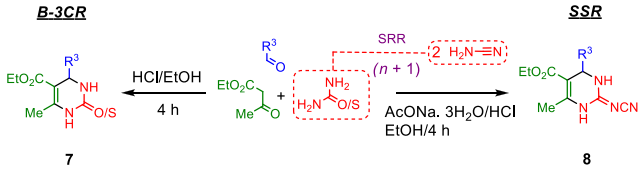


Figura 2. Reacción clásica de Biginelli y su variante diseñada mediante SSR (4-CR).

Notablemente, la síntesis de 4 y 5 se sustenta en un diseño de sustitución de un solo reactante (SSR), la cual expande en (n+1) CR la dimensionalidad química de la reacción, e.g. B-3CR → 4CR, a la vez que genera la formación del grupo =N-CN sobre el C-2 del núcleo de la 1,4-DHPM 8 (Hulme et al, 2008). Esta funcionalización representa un mango sintético atractivo y químicamente modificable para la construcción de nuevas moléculas estructuralmente diversas y molecularmente simples y/o complejas; característica que no se ofrece en la reacción clásica de Biginelli, lo que la ha convertido en una reacción de limitada variabilidad estructural y que, además, reduce de manera importante su aplicación en áreas de desarrollo farmacéutico e industrial.

La funcionalización del C-2 en la 1,4-DHPM ha sido escasamente explorada, ya que los trabajos reportados hasta ahora emplean sustratos derivados de 2-alquiloxi y 2-alquiltio-1,4-DHPM para la preparación de 2-sustituidoamino-1,4-DHPMs (Folkers, 1933; O´Reilly, 1987), mientras que la preparación de 2-aminopirimidinas (2-APMs) ha sido recientemente reportada por Moustafa partir de 2-cianoimino-1,4-dihidropirimidina (2-CIDHPM) en una reacción tipo *one-pot* (Moustafa, 2012). Debido al interés medicinal que exhiben estas moléculas, en este trabajo se presenta un método alterno para la preparación secuencial de 2-amino-1,4-dihidropirimidina (2ADHPM) **10** y la 2-APM **11** mediante la reacción de descianación inicial del 2-CIDHPM **9**, obtenida vía una reacción multicomponente, y la subsecuente deshidrogenación del producto de la descianación.

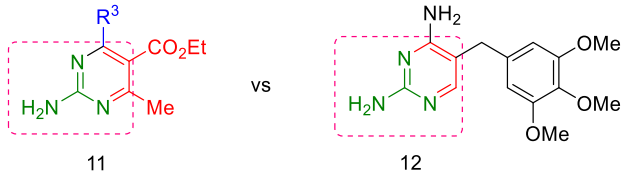


Figura 3. Similitud estructural entre el 2-APM **11** y trimetoprim **12.**

La ruptura del enlace N-CN en la 2-CIDHPM **9** conduce a la obtención de la subestructura de 2-ADHPM **10** contenido en el esqueleto de la emmacina **5** (*vide infra*), un agente químico con actividad inhibitoria sobre la enzima dihidrofolato reductasa (DHFR) de *S. aureus* resistente a meticilina (Wyatt, 2008); mientras que su oxidación permite la obtención del producto azaheterocíclico aromático **11** con potencial actividad biológica por su similitud estructural con el antibiótico Trimetoprim **12** de uso terapéutico actual (Figura 3).

Metodología

Síntesis de 2-amino-1,4-dihidropirimidina (10)

En un matraz Erlenmeyer provisto con un sistema de agitación se hizo reaccionar 1 mmol del correspondiente 2-CIDHPM **9** en 5mL de HCO_2H a 110°C por 48 horas.

El crudo de reacción se ajusto a pH >10 mediante tratamiento con una solución saturada de Na_2CO_3. El precipitado se filtra por vacío, lavando con agua y se dejó secar para obtener el compuesto espectroscópicamente puro (Nolasco-Fidencio *et al*, 2016).

Síntesis de 2-Aminopirimidinas (11)

En un matraz Erlenmeyer provisto con una barra magnética se colocaron 1.5 mmol de 2-APM **10** y 15mmol de MnO_2 en 50 ml de *o*-xileno. La suspensión resultante se mantuvo en condiciones de reflujo por 26 horas. El crudo de reacción se procesó siguiendo la metodología reportada (Moustafa *et. al*., 2012).

Resultados y discusión

El esquema de preparación de los compuestos modelo **10–11** se muestra en la figura 4. Mientras que el sustrato **9** se preparó mediante una metodología multicomponente previamente reportada (Hulme *et al*, 2008).

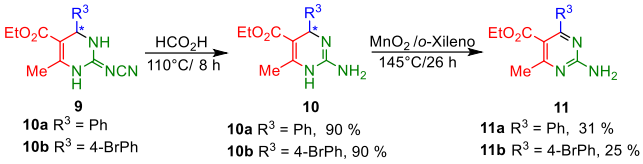
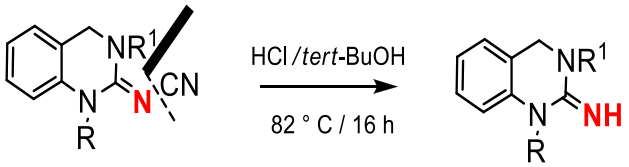


Figura 3. Preparación de 2-ADHPM **10** y 2-APM **11.**

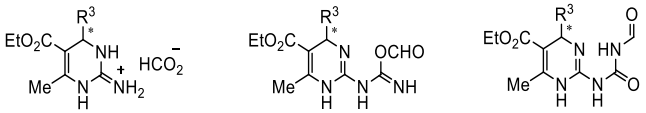
Como es sabido, la interconversión directa de la función cianoimino =N-CN al grupo amino $-NH_2$ en sistemas 1,3-azaheterocíclicos, a través de la ruptura del enlace N-CN no es fácil y, por lo tanto, ha sido escasamente explorada. Se asume que los factores tautoméricos y resonantes que operan en este fragmento incrementan la energía de escisión.

Sin embargo, se ha demostrado que las 2-cianoiminotetrahidropirimidinas (*vide infra*) experimentan rupturas N_{sp^2}-C_{sp} catalizadas por ácidos de Brønsted-Lowry en condiciones relativamente suaves.



Bajo este esquema de reacción, el tratamiento de la 2-CIDHPM **10a** con HCl 12N por 10 h en condiciones de reflujo, condujo a la obtención de una mezcla compleja de reacción. Sin embargo, durante tiempos cortos de reacción (5 min) se pudo aislar el producto tipo ureido como resultado de la hidrólisis eficiente de la función CN. A su vez, los ácidos CF_3CO_2H y $MeCO_2H$ también resultaron ineficientes para promover la reacción de descianación. En contraste, la reacción de **9a** con HCO_2H a 110 °C por 48 h y su posterior tratamiento con Na_2CO_3 condujeron al aislamiento, con altos rendimientos (90%), del producto de ruptura **10a**. Este resultado se sustenta en la desaparición de la señal del grupo ciano observada a δ 117 ppm y la aparición del carbono sp^2 del fragmento cicloguanidino a campo bajo δ153.1 ppm en los estudios espectroscópicos de RMN de ^{13}C.

Es interesante mencionar que bajo las condiciones de reacción no se detectó el producto de la sobre-reducción de la 3,4-dihidropirimidin-2(1*H*)-iminium **12** considerado como producto inicial de reacción, y que el intermediario *O*-formilisoureapirimidina **13** que resulta de la adición inicial del HCO_2H al grupo CN no generó el producto de reacomodamiento **14**.



Por su parte, la preparación de las 2-PMs **11a-b** vía la deshidrogenación del producto de descianación **10a-b** fue posible empleando MnO_2 en *o*-xileno a 145 °C durante 26 h. Su utilización como agente oxidante en esta reacción se debe a los excelentes rendimientos químicos encontrados en la preparación de piridinas a partir de los productos de Hantszch (M. C. Bagley & M. C. Lubinu, 2006, 1283-1288).

Desafortunadamente, los rendimientos químicos obtenidos en la aromatización de las 2-ADHPMs **10a-b** resultaron menos eficientes (25-31%). Estos estudios preliminares, permiten prever que los factores electrónicos inducidos por el anillo aromático en la posición C-4 podrían estar influenciando el rendimiento químico observado. A pesar de ello, el método resultó ser bastante simple y confiable.

Tabla 1. Valores de las propiedades farmacoquímicas calculadas teóricamente.

Compuesto	CLOGP	SOL.	$R.M_{(M^3/MOL)}$
5	2.0082	1.4537	88.71
10B	1.6859	1.2609	80.78
10A	1.0000	1.0000	73.09
12	1.0413	0.8604	81.51
11B	1.2996	1.2497	81.87
11A	1.0000	1.0000	74.18

En un intento por valorar las propiedades farmacoquímicas de los productos sintetizados **10a-11b** (Tabla1), se calcularon las principales propiedades como el coeficiente de distribución (ClogP), solubilidad teórica (Sol) y refractividad molar (RM) con el programa ChemBiodraw ultra v13.0. Los resultados muestran que la 2-ADHPM **5** presenta un *ClogP* y *Sol*. superior a sus análogos estructurales **10a-b**. Interesantemente, la RM

del candidato a fármaco **5** resultó ser ligeramente superior al fármaco **12** (88.71 *vs* 81.51 m^3/mol).

A su vez, los valores de CLogP determinados para los compuestos **11a-b** predicen que **11b** posee mejores propiedades de ClogP, Solub. y RM en comparación con el fármaco **12**. Estos resultados se atribuyen a la contribución electrónica del halógeno (1.29 *vs* 1.04), ya que la polarización que provoca este sustituyente sobre el anillo aromático en **11b** ocasiona que ambos compuestos presenten una RM comparable, el cual contrasta con el compuesto sin sustituyente halógeno **11a** (81.87 *vs* 74.18).

Los valores de los parámetros farmacoquímicos encontrados para los compuestos **10b** y **11b**, comparables a los compuestos de referencias **5** y **12**, respectivamente, prevén que los compuestos sintetizados **10ab-11ab** pueden llegar a exhibir bioactividad antimicrobiana.

Conclusiones

Se estableció un método alterno para la preparación secuencial de 2ADHPM **10** y la 2-APM **11** a partir de la descianación de derivados de la 2-CIDHPM **9** y, mediante los valores de sus parámetros farmacoquímicos, cercanos a los fármacos de referencia **5** y **12,** se pudieron proponer como agentes con potencial actividad antimicrobiana y moduladora de la enzima DHFR.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo recibido del proyecto PE209518.

Referencias

Bagley M.C., Lubinu M.C. (2006). Microwave-Assisted Oxidative Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydro-pyridines using Manganese Dioxide. *Synthesis*. 8, 1283-1288.

Folkers K., Johnson T.B. (1933). Researches on Pyrimidines. The Mechanism of Formation of Tetrahydropyrimidines by the Biginelli Reaction *J. Am. Chem. Soc.* 55 (9), 3784-91.

Hulme R., Zamora O.D.P., Mota E.J., Pasten M.A., Contreras-Rojas M., Miranda R., Valencia-Hernández I., Correa-Basurto J., Trujillo-Ferrara J., Delgado F. (2008). Cyanamide: a convenient building block to synthesize 4-aryl-2-cyanoimino-3,4-dihydro-1H-pyrimidine systems via a multicomponent reaction. *Tetrahedron* 64 (15), 3372-3380.

Nolasco-Fidencio J. J., Ríos-Guerra H., González-Villanueva G., Penieres-Carrillo J.G., Guevar-Balcázar G., Nicolas-Vazquez M.I., Delgado F. (2016). Exploring the synthesis of deceptively simple Biginelli products through N-CN bond cleavage, *Heterocycle* 92 (19), 1803-1809.

Moustafa A.H., ShestakovKh A.S., Shikhaliev S. (2012). One-pot synthesis of 4-aryl-2-cyanoimino-3,4-dihydro-1H-pyrimidines and their reactions. *Chem. Heterocycl. Compd.* 48(4), 613–619.

Wyatt E.E., Warren R.J.D.G., Gemma L.T., Martin W., Olivier L., Alleyn T. P., David R. S. (2008). Identification of an anti-MRSA dihydrofolate reductase inhibitor from a diversity-oriented Synthesis. *Chem. Commun*. 40, 4962–4964.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Síntesis y caracterización de heteropoliácidos aplicado a la obtención de nitrobenceno para condiciones suaves

Guzmán Barba Tonantzi[1*], Manríquez Ramírez María Elena[1], Trejo Valdez Martín[2], Ortiz-Islas Emma[3], Estrada Flores Miriam[1], Reza San Germán Carmen Magdalena[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Industrial. UPALM edificio Z-5 2º piso, Del. Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ciencias Básicas. UPALM edificio Z-5 planta baja, Del. Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.
[3]Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, Laboratorio de Nanotecnología, Col. La Fama, Ciudad de México, C.P. 14269 México.

*Autor para correspondencia: tonantzi.gub@gmail.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
14/septiembre/2019

Palabras clave:
Nitrobenceno,
acidez por piridina,
heteropoliácidos

Keywords:
Nitrobenzene,
pyridine acidity,
heteropolyacids

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudia la actividad catalítica de Heteropoliácidos soportados en zirconia para obtener su eficiencia y utilización en ciertas reacciones basándonos en las propiedades acidas de estos compuestos, principalmente la obtención de nitrobenceno, por condiciones suaves. El tratamiento de los datos cinéticos se realizó mediante la técnica de espectroscopia FTIR. También se realizó la caracterización de los catalizadores por medio de espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de UV-vis, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, observando sus propiedades para la determinación de la eficiencia de los catalizadores.

ABSTRACT

In this research was study the catalytic activity of Heteropolyacids supported in zirconia to obtain their efficiency and use in certain reactions based on their acidic properties of these compounds, mainly obtaining nitrobenzene, for milder conditions. The treatment of kinetic data will be carried out using the FTIR spectroscopy technique. The characterization analysis of catalysts will also be done by different techniques such as Infrared Spectroscopy, UV-vis Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Scanning Microscopy, observing its properties for the determination of the efficiency of the catalysts.

Introducción

Actualmente en la industria los procesos que requieren reacciones químicas tienen consecuencias producidas al medio ambiente inclusive a nosotros mismos siendo de un carácter peligroso e irreversible en algunos casos. Dentro de los factores que contribuyen de manera negativa contra el medioambiente se encuentran el uso indiscriminado de fuentes naturales no renovables y la generación de productos químicos que se arrojan al entorno, ya sean gases o residuos, que se depositan en suelos y finalizan en diferentes efluentes acuosos.

Una manera de reducir los efectos causados por el hombre sobre el medioambiente es implementar el uso de tecnologías sustentables, que reducen la producción de sustancias perjudiciales hacia el entorno natural, utilizando de manera eficiente la materia prima y evitando el uso de reactivos y solventes peligrosos.

Una de las estrategias para convertir un proceso o reacción química de manera de reducir el impacto negativo que genera en el medioambiente, es el desarrollar sistemas catalíticos eficientes que conlleven el menor costo energético y ambiental (Yamaguchi et al., 1994).

Durante la última década, se ha incrementado el número de estudios orientados al diseño de catalizadores ácidos sólidos como alternativa al empleo de catalizadores ácidos minerales en reacciones de esterificación de ácidos orgánicos debido a los problemas ambientales y económicos asociados a su uso.

Dentro de esta investigación se planea trabajar con heteropoliácidos sintetizados en soportes para el uso en reacciones químicas aprovechando sus ventajas como catalizadores para sistemas heterogéneos. Las técnicas utilizadas fueron escogidas de acuerdo a la disponibilidad y al tipo de información útil que nos pueda generar. Las técnicas para la caracterización fueron espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de UV-VIS, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Metodología

Se preparó zirconia hidratada por precipitación a partir de una solución acuosa de $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ con NH_4OH acuoso. El pH de la mezcla se mantuvo a 10 y fue controlada la adición de las dos soluciones. El gel blanco obtenido se lavó repetidamente con agua desionizada y se separó en una centrífuga. Después de esto, la pasta blanca se secó en una estufa a 373 K durante 12 h. La impregnación del heteropoliádico (HPA) se llevó a cabo de la siguiente manera: primero se preparó una solución etanólica de 2,5 x 10-3 M de grado reactivo de MoP, luego, se vertieron en el ZrO_2 seco diferentes cantidades de esta solución, para obtener 10.0, 20.0 y 30.0 wt % en ZrO_2 hidratado. Los materiales se transfirieron a un evaporador rotatorio donde el etanol se evaporó a 345 K. Después de esto, los sólidos se almacenaron en desecadores que contienen tanto CaO anhidro como gel de sílice. Estos sólidos se denominarán en lo sucesivo xMoP-Z (x = 10, 20 y 30% en peso).

La estructura cristalina fue determinada por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser, con fuente de radiación de Cu Kα de 1.5406 Å, en un intervalo de 5 a 80°. Para la determinación de área superficial de los materiales fueron calculadas con el método de BET, a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2, que fueron obtenidas con un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Antes de la adsorción de N_2, las muestras fueron de gasificadas a 150°C durante 12 h.

Para la adquisición de los espectros FTIR se utilizó un espectrómetro IRAffinity, equipado con un módulo de reflexión total atenuada (ATR) marca Shimadzu; todos los espectros fueron recolectados con un promedio de 100 mediciones, con una resolución de 8 cm^{-1} en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1}.

Los análisis XPS se realizaron empleando un espectrómetro K-Alpha de Thermo Scientific equipado con un ánodo de Al Kα monocromado (1478 eV) como fuente de excitación de rayos X. El área de análisis fue de 400 μm^2 y fue necesario hacer uso del compensador de carga. El polvo de catalizador fue montado sobre película de In y el conjunto se fijó en porta muestras mediante cinta adhesiva de Cu de doble cara. Permanecieron en la pre-cámara por un periodo ≥ 1hr.

Resultados y discusión

El análisis térmico de MoP-Z desde temperatura ambiente a 1000°C se presenta en la Figura 1, donde el ZrO_2 presentó dos eventos térmicos: 1) pico endotérmico a 110°C atribuido a la deshidratación y deshidroxilación de ZrO_2 y 2) a 438 ° C debido a la cristalización de ZrO_2 hidratado microcristalino en ZrO_2 tetragonal metaestable (Hernández et al., 2014). Como en el caso de la zirconia, el pico endotérmico presente en el espectro de análisis térmico de los compuestos de MoPZ a 110°C se debe a la deshidratación del compuesto amorfo. El primer evento exotérmico, a 230°C podría deberse a la eliminación de los protones del MoP, favoreciendo la interacción entre MoP y ZrO_2. Sin embargo, esta interacción es metaestable, ya que cuando aumenta la temperatura se genera otra transformación exotérmica, que cubre un amplio rango de temperatura. Esta transformación que comienza a 350°C y termina a 500°C, puede deberse a: (1) la transformación cristalina de ZrO_2 (Kuang et al, 2003) y (2) a la descomposición estructural

de MoP. Se ha informado que la estructura Keggin de MoP colapsa entre 300 y 350°C. El pico exotérmico a 616°C probablemente corresponde a la cristalización del MoO_3, formado a su vez por la descomposición del MoP. Finalmente, a 896°C aparece un pico exotérmico que corresponde a la sublimación del MoO_3. Con estos resultados, consideramos que existen tres transformaciones importantes en los sólidos, que se tomaron para los tratamientos térmicos de las muestras. También en la figura 1 se muestra un pico endotérmico en 230, 447 y 616 cm^{-1} y disminuye con el contenido de MoP en ZrO_2.

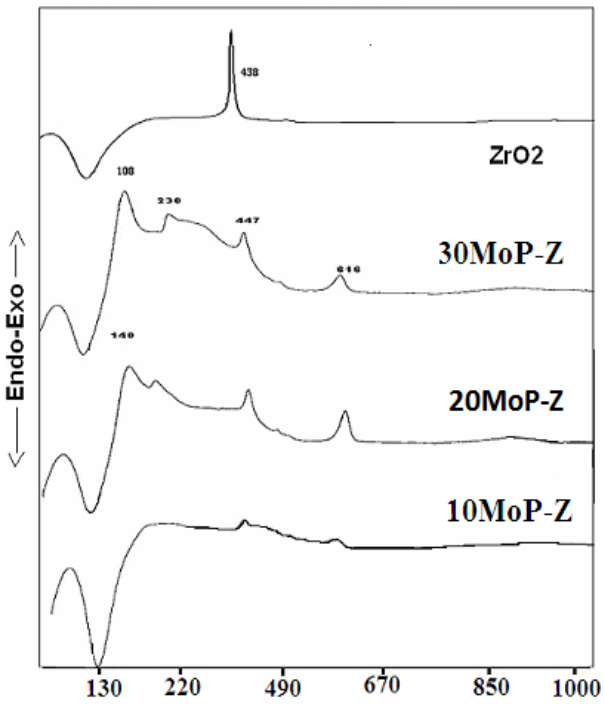


Figura 1. Análisis térmico de ZrO_2 y MoP-Z.

La estructura de la MoP está compuesta por un tetraedro PO_4 rodeado por cuatro grupos de tres octaedros MoO_6 compartiendo los bordes, como se informó ampliamente en otros trabajos (E. López-Salinas et al, 1998).

Los espectros IR reportados de MoP muestran las bandas a 1065, 962, 873 y 787 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramiento ν_{as} (P-Oa), ν_{as} (Mo = Ot), ν_{as} (Mo-Ob-Mo) y ν_{as} (Mo-Oc-Mo), respectivamente, correspondientes a la de la unidad Keggin (Brunauer et al., 1938). En cuanto al MoP soportado por ZrO_2 hay bandas de vibración de ZrO_2 por debajo de 900 cm^{-1} que provienen de la estructura de Keggin.

En consecuencia, la unidad Keggin en ZrO_2 se puede caracterizar solo por sus dos frecuencias de vibración observadas, quizás debido a que la estructura Keggin del heteropoliácido se encuentra en las cavidades de la ZrO_2.

En la figura 2 por FTIR, observamos bandas anchas los sólidos con diferentes contenidos de WoP. Hay tres bandas principales a 1087, 977 y 954 cm^{-1} que son más evidentes cuando aumenta el contenido de anión del heteo poliácido (10-30% en peso). Estas bandas se asignan a vibraciones de estiramiento de ν_{as} (P-Oa), ν_{as} (Mo = Ot) y ν_{as} (Mo = Ot), respectivamente.

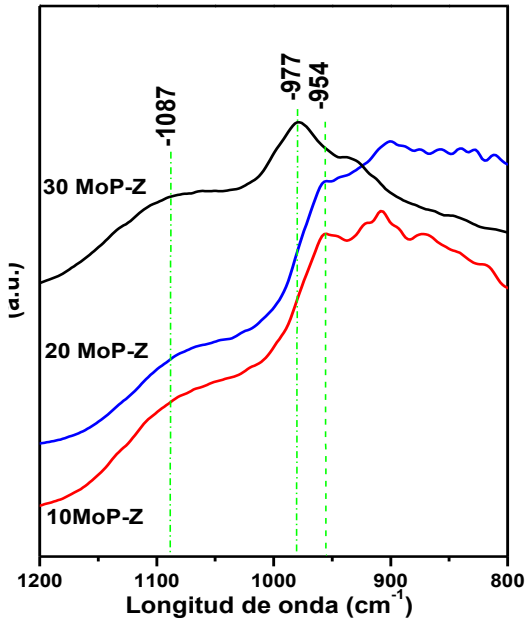


Figura 2. Espectro FTIR de ZrO_2, 10MoP, 20MoP-Z y 30MoP-Z a 550°C.

Las características de bandas de MoP con algunos cambios de los modos de estiramiento ν_{as} (P-Oa) y ν_{as} (Mo = Ot) para reducir los números de onda en relación con los de MoP no soportado se revelan en los espectros de todas las muestras. La sustitución de H^+ por catión produce algún desplazamiento y ensanchamiento de las bandas, por ejemplo, la muestra de ZrMoP presenta bandas cambiantes (de 1063 a 1041 cm^{-1} y de 962 a 950 cm^{-1}; figura 2). Tal disminución en las frecuencias ya se ha interpretado como el debilitamiento de las interacciones anión-anión y el aumento de las interacciones anión-catión. La banda anterior se atribuye a la vibración de estiramiento asimétrica triplemente degenerada del tetraedro central PO_4, y la aparición de una división de esta banda implica una disminución de la simetría de Td a C2v (Keggin, et al 1934). El desplazamiento del enlace Mo-O_t debido a una pérdida de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de oxígeno y agua terminales conduce a una mayor interacción anión-catión (Tanabe et al 1938). Se observa un ensanchamiento de los espectros IR con cierta presencia de la banda de 1065 cm^{-1} a 623 K para HMoP, indicativo de un fuerte desorden de la estructura de HPA y transformación a óxidos de molibdeno, que concuerdan

con los resultados de TGA. Calentamiento adicional a 673 y 773 K, da como resultado la observación de bandas de MoO_3 a 991, 880 y 816 cm^{-1} como consecuencia de la pérdida total de la estructura de Keggin.

La figura 3 muestra los patrones de XRD de ZrO_2, MoP puro y los sólidos con diferente contenido de MoP, dentro de 2θ intervalo de 4-70°. El ZrO_2 muestra una estructura amorfa, mientras que el MoP puro tiene una estructura ordenada cuyo pico más intenso aparece alrededor de 2θ = 10º. Cuando se añadió MoP a la ZrO_2, se observó la ausencia de picos relacionados con la fase cristalina de MoP. Estos resultados pueden deberse a que las partículas de MoP son muy pequeñas y/o están bien dispersas y, por lo tanto, son indetectables por medio de XRD (a las condiciones de este estudio).

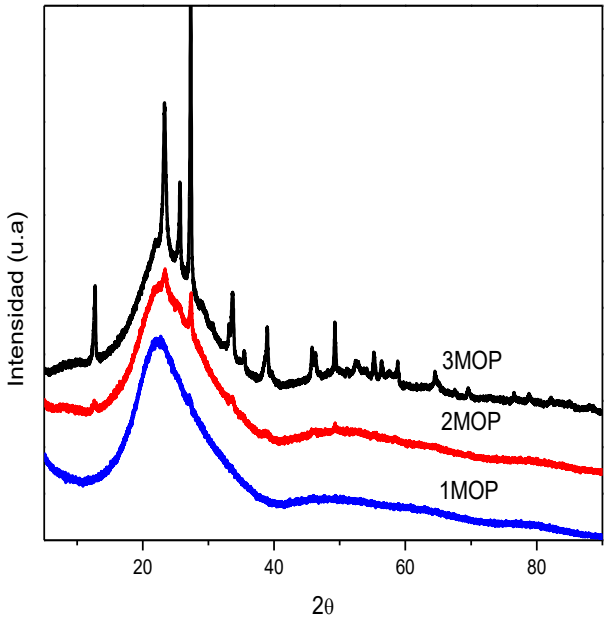


Figura 3. DRX de 10MoP, 20MoP-Z y 30MoP-Z a 550°C.

Los espectros Raman de ZrO_2 puro y ácido molibdofosfórico puro se muestran en la figura 4a, el espectro Raman de ZrO_2 tetragonal se caracteriza por las bandas a 637, 383, 200 y 180 cm^{-1}. Por lo tanto, varias bandas Raman, con frecuencias de 615, 503, 478, 349, 333 y 192 cm^{-1}, se han asignado a la fase monoclínica (Brigs et al., 1976).

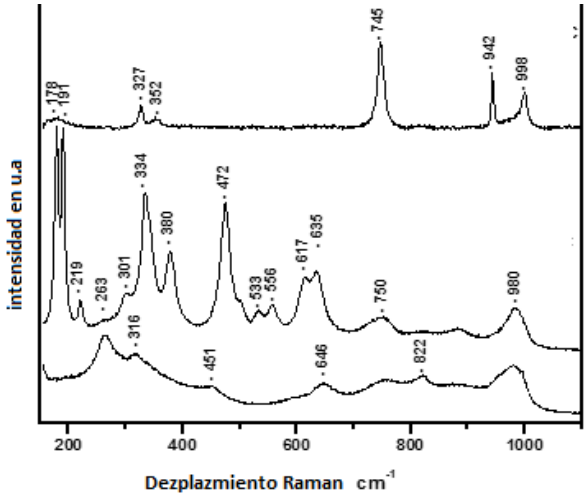
Las principales bandas características del Keggin heteropolianion $(PMo_{12}O_{40})_3$ son 1006, 995, 965-900, 620 y 245-214 cm^{-1}, relacionadas respectivamente con los modos de de estiramiento v_s (Mo-O_t), V_{as} (Mo-O_t), V_s (Mo-O_b-Mo), V_s (Mo-O_c-Mo) y υs (Mo-O_a) (Wu et al 1996).

Se ve claramente que las tres bandas alrededor de 998-950, 263 y 160 cm^{-1} en el espectro (Figura 4b) para 20MoP-Z coinciden con las bandas en el espectro del ácido molibdofosfórico puro, que es típico de la estructura de Keggin (Pope et al 1983), lo que indica que el ácido molibdofosfórico no se destruye. Mingshi y colaboradores revelaron mediante espectroscopía Raman que el ácido molibdofosfórico conservaba su estructura de Keggin cuando estaba soportado en SiO_2 mientras se descomponía en MoO_3 cuando se apoyaba en γ-Al_2O_3 a 300°C (Damyanova et al, 1995).

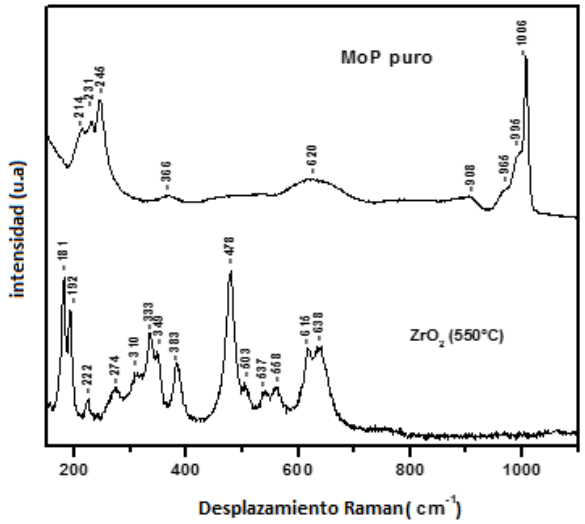
Al calentar a 550 °C, se observan cambios significativos. Las bandas y los hombros bien definidos aparecen en 180, 192, 269, 315, 333, 383, 475, 615 y 640 cm^{-1}, estas bandas son características de la tetragonal (dominante), monoclínica (traza) y los residuos de ZrO_2 amorfa.

Todas estas características son indicativas de la lenta transformación del óxido de zirconio amorfo en cristalino monoclínico y zirconia tetragonal. Además, el ácido molibdofosfórico se descompuso a las calcinaciones a 550°C, esta descomposición puede ser causada por su interacción con los sitios básicos generados en la transformación de ZrO2 (amorfo a tetragonal y monoclínico). Se observan nuevas bandas a aproximadamente 750 y 301 cm^{-1}, cuyas intensidades aumentan con el aumento de la temperatura, lo que sugiere la formación de una nueva estructura, aparentemente Zr-$(MoO4)_2$. Con el aumento de la temperatura hasta 700°C, la principal banda de MoP (a 980 cm^{-1}) se divide en dos bandas a aproximadamente 998 y 942 cm^{-1}.

Estas bandas pueden estar relacionadas con la formación de nuevas especies de superficie (posiblemente Zr $(MoO_4)_2$ fase) que aparecen bien dispersas en la superficie de soporte, ya que no se observan patrones de XRD.



a)



b)

Figura 4. Espectro Raman de a) MoP y b) ZrO_2.

A 550°C, observamos cambios en la estructura cristalina, lo que corrobora el segundo evento exotérmico a 447°C (resultados de TGA-DTA). No se detectaron picos relacionados con la MoP o su descomposición, sin embargo, el ZrO_2 presenta el desarrollo de las fases (fase tetragonal a 2θ = 30.2° y fase monoclínica a 28.2 y 31.5°) de material amorfo a tetragonal (más intenso) y monoclínico fases de ZrO_2 ya que su descomposición se detecta a 550°C. La temperatura programada de adsorción de amoníaco es un método popular para la determinación de la acidez de los catalizadores de sólidos, así como la fuerza del ácido. En la presente investigación, las mediciones de acidez se han realizado mediante el método de TPD de amoníaco. Los perfiles de desorción programados a temperatura de los sólidos se representan en la figura 5.

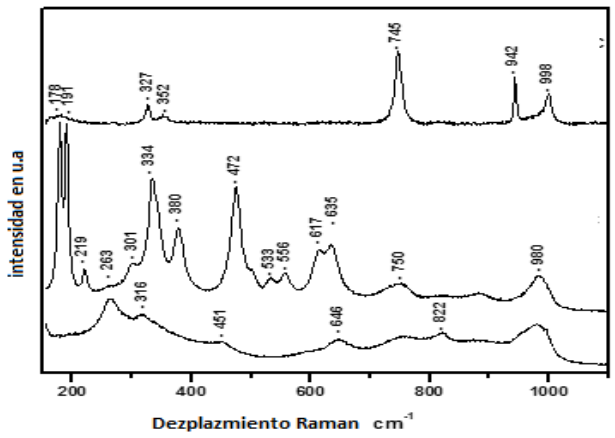


Figura 5. Espectro Raman de 10MoP, 20MoP-Z y 30MoP-Z a 550°C.

Los valores de acidez se muestran en la tabla 1, muestra que la acidez se incrementa con el contenido de MOP en ZrO_2 con una máxima de 1482 μmol/g, para el 20MoP-Z.

Tabla 1. Resultados de la termo desorción de TPD de amoniaco catalizadores de MoP-Z.

Muestras	(μmol/g) /g cat de NH_3
10MoP-Z	782
20MoP-Z	1074
30MoP-Z	1482

En la figura 6 se muestran las posiciones de los picos, es claro que la acidez corresponde a la desorción de NH_3 en dos regiones asociadas con moderada (255°C) y fuerte (350°C). Pudiendo decirse que los catalizadores de MOP-Z presentan muy buenas propiedades acidas.

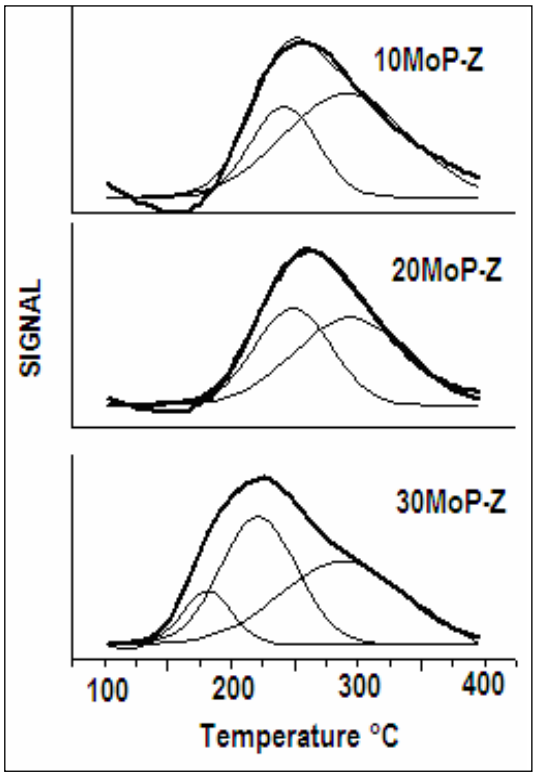


Figura 6. TPD de NH_3 de 10MoP-Z, 20MoP-Z y 30MoP-Z.

Las muestras que contienen oxígeno 20WSi-ZSi. Presentan las siguientes aportaciones a 531 eV se le asigna la interacción de oxígeno con ZrO_2, a 530 eV muestra la interacción del oxígeno con especies Mo, ya se asignan 528 eV a especies O, finalmente se observa la interacción del oxígeno con la especie W en su reducido estado como MO, también se observa a 532.27 eV la interacción de oxígeno con especies de SiO_2, y finalmente a 529 eV se observan OH en la superficie (Figura 7) (Muijsers et al 1995).

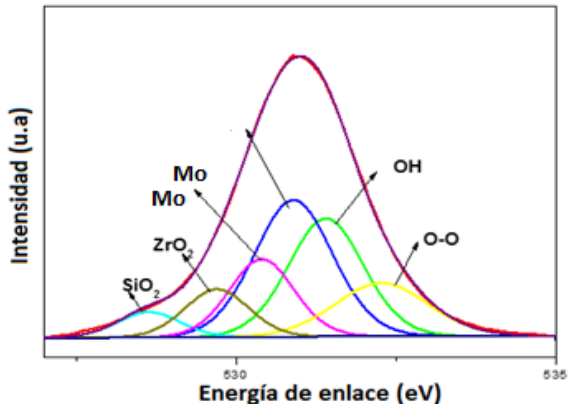


Figura 7. XPS del oxígeno 1S de la muestra 20MoP-Z.

La figura 8 muestra los espectros XPS del Zr3d donde se observan tres contribuciones 182.31, 184.31 y 185 cm^{-1} respectivamente, el pico a 184.31 eV corresponde a la interacción HPA con el zirconio. El primer signo de ZrO_2 (Zr3d) a 182.31 y el tercero a 185 eV están relacionados con la presencia de agua en la superficie de la muestra de ZrO_2 (Bouwens SMAM et al., 1995).

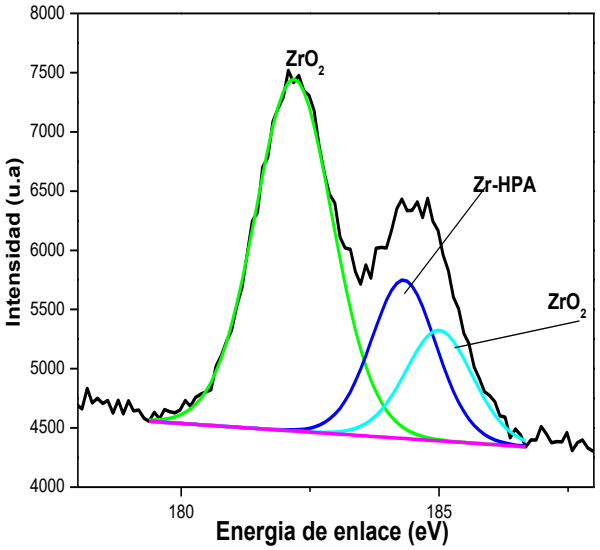


Figura 8. XPS of ZrO_2 3d y su interacción HPA.

Los valores de los picos para el nivel del núcleo Mo 3d en 228.38-233.08 eV sugieren la presencia de Mo (VI) en las especies de polimolibdatos. El valor observado a 233.08 eV sugiere la presencia de molibdeno en los estados de oxidación de MO_3 que corresponden a energías de unión más altas de Mo3d3/2. Los picos a 228.38 y 230.0 eV se asignaron a especies de Mo (V), según el valor de unión de energía a Mo3d5/2, se debe a la especie de molibdeno reducido de MO_2. El otro pico a 231.41 eV corresponde a una especie MoOx. Esto muestra claramente el espectro de la presencia de molibdeno reducido (Figura 9).

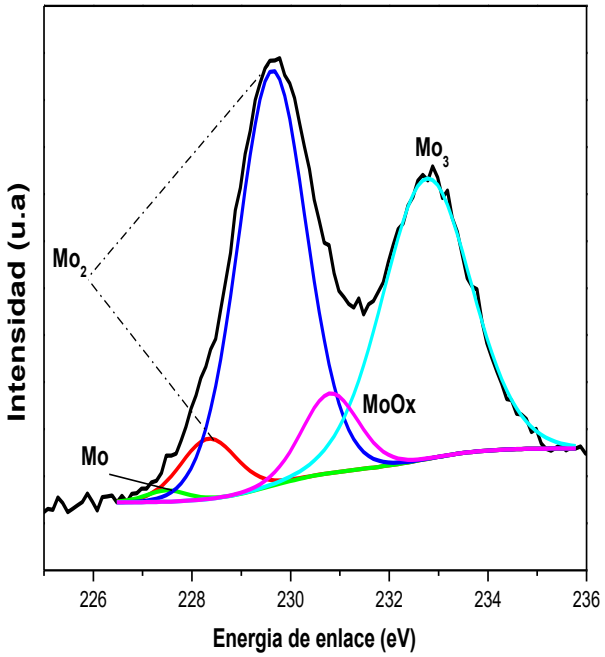


Figura 9. XPS de especies de Mo 3d.

El primer pico se atribuye al oxígeno de soporte. La asimetría de energía de enlace se debe al oxígeno en la estructura de polimolibdato los picos de los niveles del núcleo de Mo y O 1s a 102.38 y 531.0 eV, respectivamente, característicos de un material de Mo, el pico a 533.0 eV puede asignarse a un enlace Mo-O-Mo. Se observó un fuerte pico del O 1s a 533.0 0.2 eV en los espectros XPS de todas las muestras, acompañado de una alta asimetría de energía de unión a 530.3-531.0 eV. Los picos a 530 eV se pueden asignar a MO_2 de especies de molibdeno reducido (Figura 10).

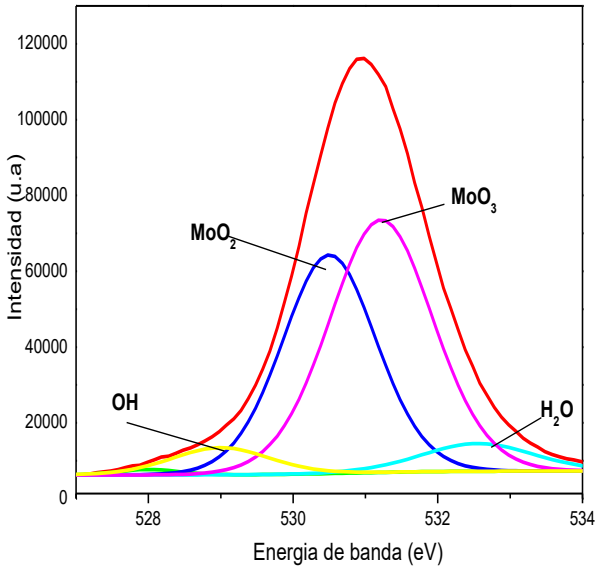


Figura 10. XPS O 1S.

Actividad catalítica Nitración de Benceno

Como se puede ver en la figura 11 la conversión a nitrobenceno, en función del tiempo de los catalizadores de MoP-Z, observándose que la conversión aumenta cuando la cantidad de HPA se incrementa en el material, y de forma considerable para los catalizadores de 20MoP-Z y 30MoP a los 80 min de reacción con una conversión de 79 y 88% respectivamente**.** La conversión para el catalizador de 10 MoP es ligeramente mayor que la conversión obtenida sin catalizador utilizada como referencia. En esta grafica de conversión es evidente que los catalizadores con HPA causan efecto sobre la actividad catalítica.

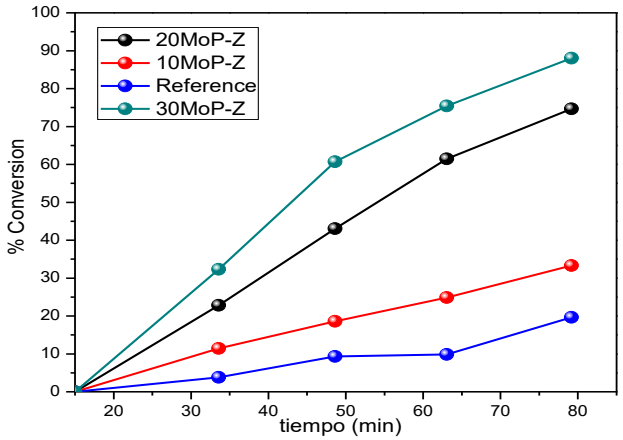


Figura 11. Conversión vs tiempo en minutos de 30MoP-Z, 20MoP-Z y 10MoP-Z. y referencia.

La mejor actividad catalítica se debe a que se requiere de ácidos muy fuertes con los catalizadores de MoP-, ya que la conjugación de dos ácidos altamente fuertes que se combinan dando como resultado la nitración proceso en el cual se sustituye el hidrógeno de un hidrocarburo aromático por un grupo nitro, la reacción se inicia con el ión nitronio ($+NO_2$) que actúa como reactivo electrófilo uniéndose a la zona de máxima densidad electrónica del anillo aromático, éste se estabiliza desprendiendo un protón (ver figura 12). Adicionalmente de la reacción se despide un olor a almendras característico del nitrobenceno. Primero los productos son separados del catalizador y luego purificados por destilación simple, la fracción se pasa entre 210-212°C y se considera nitrobenceno puro. Se utiliza un catalizador heterogéneo y por lo tanto no se utilizan ácido sulfúrico para la obtención de nitrobenceno, sien una ruta de síntesis más limpia.

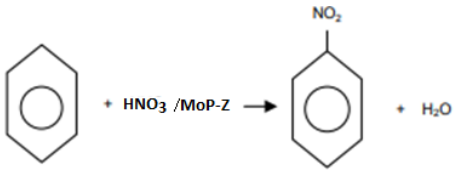
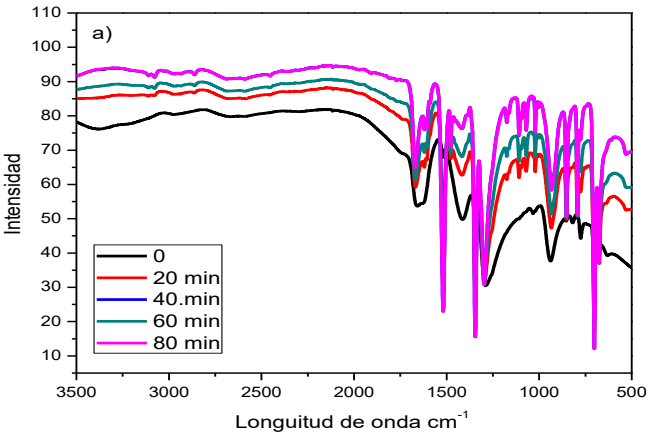


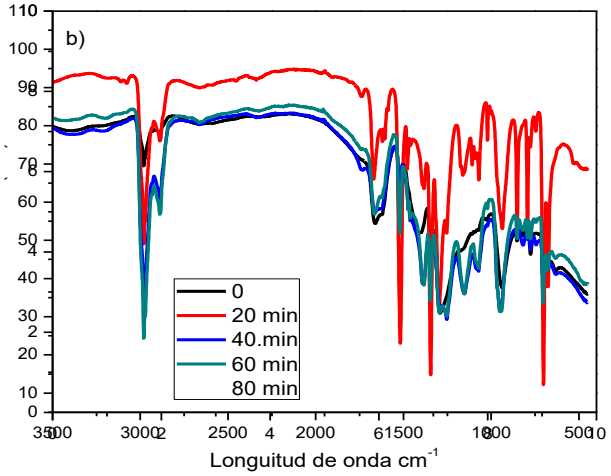
Figura 12. Obtención de Nitrobenceno.

FTIR del seguimiento de la reacción

Los espectros de FTIR fueron tomados cada 15 minutos del seno de reacción para dar seguimiento del avance de reacción (ver figuras 13a, 13b, 13c y 13d).

El benceno presenta las siguientes bandas de vibración a 3100 cm^{-1} son vibraciones de tención del enlace C-C, entre 1600 y 1475 cm^{-1} presenta bandas de tención dividas al enlace C=C, también entre 900-690 cm^{-1} presenta señales de flexión del enlace =C-H. Todos los espectros muestran una disminución en las bandas asignadas al benceno con un incremento progresivo de la aparición de las bandas del nitrobenceno, espectro muy característico de este compuesto químico. Los gráficos también nos dan indicio de la formación del producto, se puede ver que el mayor cambio se observa con los catalizadores con mayor contenido de HPA, y si comparamos con la reacción efectuada sin catalizador, se puede ver cambios mínimos de la formación de nitrobenceno.





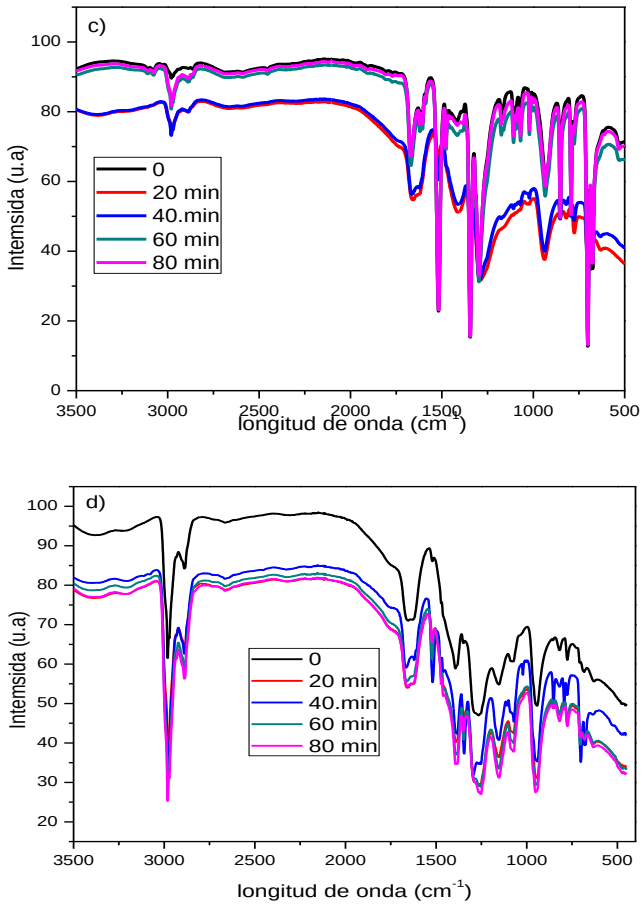


Figura 13. Conversión vs tiempo en minutos de a) 30MoP-Z, b) 20MoP-Z, c) 10MoP-Z. y d) referencia.

Conclusiones

Se sintetizó y caracterizo estructuras de HPA soportadas en zirconia al variar su contenido de HPA, se pudo realizar su evaluación catalítica en la reacción de nitración de benceno por un método más suave para su producción, se pudo ver el efecto del contenido de MoP con la reacción, a mayor MoP mayor conversión, quizás la conversión de deba a la mejor acidez contenida en el catalizador, al aumentar la acidez aumenta a la actividad en los materiales.

Referencias

Brunauer S., Emmett H., Teller E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J.A. Chem. Soc.,* 60, 309-319.

Damyanova S., Fierro J.L.G., Spojakina A. (1995). NO adsorption sites in TiO_2-supported 12-molybdophosphoric heteropoly compounds. *React.Kinet. Catal. Lett*, 56, 321-330.

Eijsbouts S., Heinerman J.J.L., Elzerman H.J.W., (1993). MoS_2 structures in high-activity hydrotreating catalysts: I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results. Correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitro genation activities and MoS_2 dispersion, *Applied Catalysis A: General*, 105, 1, 53–68.

Franck R., (199). Spectroscopy, 2nd ed.; Wiley: Chichester, Rocchioccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, *R. Spectrochim. Acta, Part A* 1976, 32, 587

Hernández Cortéz J.G., Manríquez Ramirez M.E., Lartundo Rojas L., López-Salinas E. (2014). Study of acid–base properties of supported heteropoly acids in the reactions of secondary alcohols dehydration, *Catal. Today*, 32-38, 220-222.

Keggin J.F., (1934). The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proceedings of the Royal Society Lond.A*, 144 45-100.

Kuang W., Rives A., Fournier M., Hubaut R., (2003). Structure and reactivity of silica-supported 12-tungstophosphoric acid. *Appl. Catal A: Gen*. 250 221-229.

López-Salinas E., Hernández-Cortéz J.G., Cortés-Jácome M.A., Navarrete J., Llanos M.E., Vázquez A., Armendáriz H., López T., (1998). Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia *Appl. Catal.* A., 175. 43-53.

Muijsers J.C., Weber Th., Van Hardeveld V., Zandbergen H. W., Niemantsverdriet J.W. (1995). Sulfidation Study of Molybdenum Oxide Using $MoO_3/SiO_2/Si(100)$ Model Catalysts and Mo^{IV}_3-Sulfur Cluster Compounds, *J Catal.,* 157698–705.

Pope M.T. (1983). Heteropoly and Isopoly Oxometalates, *Springer*-Verlag, Berling.

Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H. (1989). New solid acids and bases, their catalytic properties, *Stud. Surf. Sci. Cat.* 51 163-173.

Weber Th, Muijsers J.C, van Wolput JHMC, Verhagen CPJ, Niemantsverdriet. (1996). Basic reaction steps in the sulfidation of crystalline MoO_3 to MoS_2, as studied by X-ray photoelectron and infrared emission spectroscopy JW. *J Phys Chem*; 100, 14144–50.

Wu Y., Ye X., Yang X., Wang X., Chu W., Hu Y.(1996). Preparation and Characterization of Tungsten-substituted Molybdophosphoric Acids and Catalytic Cyclodehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran. *Ind. Eng. Chem. Res*. 35 2546-2560.

Yamaguchi T. (1994). The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia, *Catal Today,* 20, 199, 267-284.

Química de Superficies

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Óxido de grafito dopado con diaminomaleonitrilo: efecto en sus propiedades estructurales y eléctricas

De la O Gasca Martha[1], Cervantes Cuevas Humberto[1]*, Vázquez Martínez Alejandro Jonathan[1], Chávez Esquivel Gerardo[1,2], Acosta Najarro Dwight Roberto[2]

[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 Física. Cuidad Universitaria, Coyoacán, Cuidad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: hcc@azc.uam.mx

Recibido:
01/agosto/2019

Aceptado:
28/agosto/2019

Palabras clave:
Óxido de grafito, dopaje diaminomaleonitrilo, capacitancia especifica

Keywords:
Graphite oxide, doping diaminomaleonitrile, specific capacitance

RESUMEN

Óxido de grafito (OG) y OG dopado con Diaminomaleonitrilo (OGDAMN) fueron sintetizados por un método de Hummers y se evaluaron sus propiedades eléctricas por voltamperometría cíclica (VC). Los compuestos grafíticos fueron caracterizados por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Raman, Espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS) y Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM). El OGDAMN mostró una mayor histéresis que la de OG en las curvas de VC, así como una mayor capacitancia específica de 138.8 $F{\cdot}g^{-1}$, dos veces más para OGDAMN que para OG. Este comportamiento en parte se debió a un cambio en las distancias intercapa relacionado a la formación de grupos imidazol entre los grupos funcionales del OG y DAMN. Las distancias interplanares de OGDAMN obtenida por HREM fueron en promedio de 7.39Å.

ABSTRACT

Graphite oxide (GO) and GO doped with Diaminomaleonitrile (GODAMN) were synthesized by a Hummer's method and their electrical properties were evaluated by cyclic voltammetry (CV). Graphitic compounds were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and High Resolution Electron Microscopy (HREM). GODAMN showed a greater hysteresis than GO in the CV curves, as well as a greater specific capacity of 138.8 $F{\cdot}g^{-1}$, twice more for GODAMN than for OG. This behaviour was partly due to a change in the interlayer distances associated with an imidazole formation between the functional groups of OG and DAMN. The interplanar distances of OGDAMN obtained by HREM were on average 7.39Å.

Introducción

El OG es un compuesto no natural, obtenido a partir de la oxidación de grafito, como láminas o plaquetas a escala nanométrica (Young et al., 2018). Existen diversos métodos de obtención de OG por diversas rutas químicas. El primero en sintetizar OG fue Brodie en 1855, donde él añadía grafito, $KClO_3$ como agente oxidante y ácido nítrico (Brodie, 1859). Sin embargo, este método no fue eficiente debido a que se obtuvo un producto parcialmente oxidado, en el cual se deben repetir los ciclos de oxidación.

Por otra parte, Staudenmaier desarrolló otro método mezclando HNO_3 con H_2SO_4 y agregando $KClO_3$ como oxidante, dando lugar a una oxidación más rápida comparada al método de Brodie (Staudenmaier, 1898), no obstante, esta alternativa representa el mismo problema que el método de Brodie debido a que en ambos métodos el $KClO_3$ se descompone rápidamente al elevarse la temperatura, siendo indispensable añadir durante el proceso de oxidación más cantidad de $KClO_3$. Hummers y Offeman (Hummers, y Offeman, 1958) desarrollaron un método que hasta la fecha es el más utilizado el cual permite leves modificaciones a los métodos ya mencionados, el cual consiste en mezclar grafito con $NaNO_3$, H_2SO_4 y $KMnO_4$ como oxidante. Al final de la reacción se termina agregando H_2O_2. En este método en comparación con los anteriores resulta ser más eficiente en cuanto que se logra una mayor oxidación del grafito.

El OG con varios pos-tratamientos como reducción química y exfoliación es precursor del grafeno. En los procesos de oxidación y reducción de OG (r-OG) se tienen diferentes distancias interplanares ocasionadas por el grado de oxidación, generando incrementos en las distancias intercapa y por lo tanto un menor gasto energético en el proceso de exfoliación. De aquí la importancia de modificar los grupos funcionales de OG que son los principales responsables de esta configuración. En este sentido, OG exhibe una estructura laminar con regiones aromáticas no oxidadas distribuidas al azar (átomos de carbono con hibridación sp^2), regiones alifáticas de seis miembros (átomos de carbono con hibridación sp^3) como resultado de la oxidación y/o el método de síntesis. Los principales grupos funcionales expuestos contienen oxígeno, como hidroxilo, epoxi y carboxilo, incrustados en sus capas internas de carbono (Beckett y Croft, 1952). Aunque no se ha verificado completamente, se ha propuesto que los grupos funcionales epoxi y C-OH se encuentran arriba y debajo de cada capa de carbono, mientras que los grupos -COOH están ubicados cerca de los bordes de las capas (Dékány et al., 1998). Debido a la presencia de tales grupos polares hidrofílicos en el material final, el OG se puede considerar como una red orgánica multifuncional, donde se pueden aplicar una amplia gama de transformaciones químicas típicas para los grupos C-OH y epoxi. En particular, el tratamiento de los grupos epoxi de OG con reactivos nucleofílicos, por ejemplo, el uso de aminas como 1-petanamina ($n\text{-}C_5H_{11}NH_2$), produjo acceso a las reacciones de sustitución correspondientes, como se reveló en los espectros detallados de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{1}H (Lerf et al., 1998). La modificación de OG con aminas alifáticas primarias neutras o moléculas que contienen aminas (aminoácidos y aminosiloxanos) se lleva a cabo fácilmente a través de reacciones de sustitución nucleófilica. De esta manera, se pueden obtener valiosos derivados de OG, como el OG con pilares moleculares, OG modificado orgánicamente (Bourlinos et al., 2003).

La reducción química de OG con borohidruro de sodio, su modificación de superficie con una serie de aminas y los tratamientos antes mencionados pueden conducir a dispersiones coloidales acuosas u orgánicas de las plaquetas a escala nanométrica de OG a nuevas estructuras en capas carbonáceas. Particularmente el dopaje modifica los grupos funcionales presentes en el OG que sufren atracciones intermoleculares generando una mayor atracción intercapa y un proceso de exfoliación costoso para la obtención de grafeno. El dopaje con nitrógeno ha sido una forma efectiva de adaptar las propiedades del OG y hacer un uso potencial para diversas aplicaciones.

El dopaje de OG, en particular con aminas aromáticas como o-fenilendiamina y o-aminofenol (Ai et al., 2012) permite el dopaje covalente entre el OG y la diamina o aminofenol, dando lugar a la formación de grupos bencimidazol y benzoxazol respectivamente, en presencia de ácido polifosfórico como catalizador (Hein et al., 1957), la posterior reducción permite la obtención de materiales con un alto rendimiento como electrodos con alta capacitancia específica.

En el presente trabajo hemos utilizado por primera vez una diamina análoga, 2,3-diaminomaleonitrilo (DAMN) con la intención de lograr la funcionalización covalente de OG y la formación de grupos imidazol con lo que se espera una actividad igual o mayor a los casos antes citados.

Metodología

Síntesis de OG

La preparación de OG se lleva a cabo mediante el método Hummers modificado. Partiendo de la mezcla de 1g de grafito y 0.67g de $NaNO_3$ en presencia de 27ml de H_2SO_4; la suspensión se colocó en un baño de hielo y mantener una temperatura aproximada de 5°C, con agitación constante. Posteriormente, se agrega lentamente 3.83g de $KMnO_4$ en un lapso de 1h, manteniendo la temperatura y agitación constante por 1h. Pasando las 2h se retiró el baño de hielo, sin quitar la agitación por 1h

hasta alcanzar temperatura ambiente. Después, se agregó una solución de H_2SO_4 al 5%, lo que provocó una elevación de la temperatura, por lo cual se deja nuevamente alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente se agregó 4ml de H_2O_2 para destruir el remanente de $KMnO_4$ y el MnO_2 formado.

Finalmente, el material grafítico se lavó y centrifugó con una disolución de HCl al 5% v/v, agua desionizada varias veces, al final con etanol y acetona. El sólido resultante fue recolectado y secado durante 48h a 60°C.

Dopaje de OG

Se pulverizó y mezcló 300 mg de OG y 528 mg de DAMN, posteriormente se agregó 3g de ácido polifosfórico (APF) y se mantuvo en agitación constante a 135 °C en baño de arena durante 3h. Al finalizar se verificó por cromatografía en placa fina la presencia de DAMN, hasta que este no presentó residuos, esta solución se dejó hasta temperatura ambiente para someterlo a ciclos de lavado y centrifugación con agua. Finalmente se obtiene un producto grafitico de color negro, el cual se secó a 60°C por 48 h.

Caracterización de materiales grafíticos

La caracterización de materiales grafiticos se realizó por medio de Espectroscopia FTIR con un equipo Bruker, (Alpha, FT-IR). Espectroscopia Raman con un equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope con un objetivo de 50x con láser He-Ne de 532nm. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV (hv=1483.6 eV).

Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM) con un microscopio STEM 2010 y Voltamperometría Cíclica se realizó con un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB modelo PGSATA30 empleando un sistema de tres electrodos descrito como: (1) electrodo de trabajo se preparó una mezcla grafito y material grafitico de 75 y 25% m/m, Una barra de grafito como (2) contra-electrodo y como (3) electrodo de referencia ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$).

Resultados y discusión

Espectroscopia FTIR y Raman

Los espectros FTIR para OGDAMN (Figura 1). Mostraron vibraciones para -OH (estiramiento) en el rango de 3000 a 3700 cm^{-1}, vibración carbonilo C=O (1740 cm^{-1}), vibración C=C de hibridación sp^2 (1645 cm^{-1}) y vibraciones C–OH y epoxi (1402, 1087 y 1042 cm^{-1}) presentes enla figura 1.

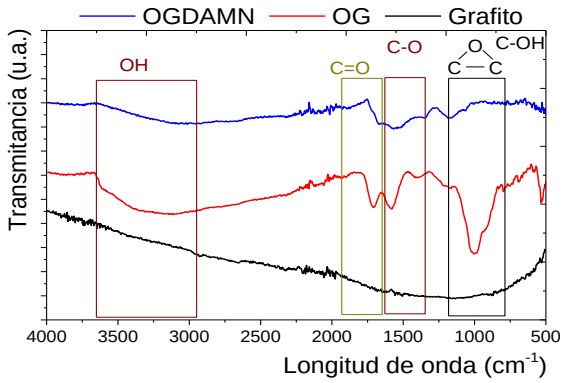


Figura 1. Espectros FTIR de muestras: grafito, OG y OGDAMN.

Los grupos epoxi y C-O de la muestra OGDAMN fueron susceptibles a los grupos amino presentes en DAMN debido a que no presentaron bandas correspondientes. Por otra parte, la vibración C=O correspondiente a carbonos con hibridación sp^2 se conservó levemente en este material asociada a proceso de oxidación efectivo (Mermoux et al., 1991).

Por otra parte, la espectroscopia Raman es útil para estudiar el desorden y los defectos en la estructura cristalina. El grado de desorden se determina por la relación de intensidad entre la banda D y la banda G (I_D/I_G) (Perumbilavil et al., 2015). Los espectros Raman de grafito, OG, y OGDAMN se muestran en la figura 2.

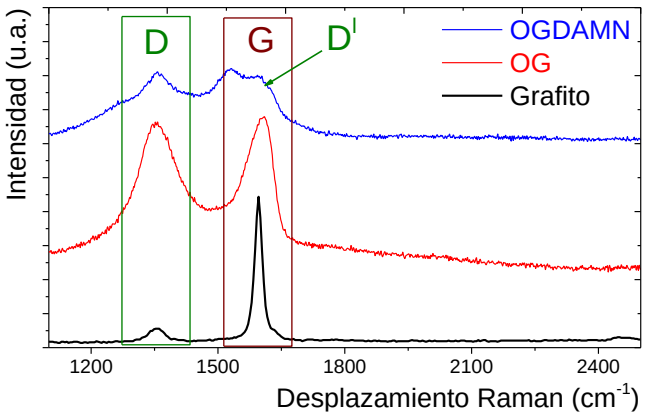


Figura 2. Espectros Raman de muestras: grafito, OG y OGDAMN.

La banda D está presente en 1355 cm^{-1} para el grafito, OG y OGDAMN, respectivamente. Además, la muestra OGDAMN mostro una Banda D^l en 1598 cm^{-1} comúnmente asociada a perturbaciones que sufren los heteroatomos o puntos de dislocación del OG. Esta última banda también está asociada al desorden presente por los bordes del grafito con vibraciones A_{1g} correlacionadas con una baja cristalinidad (Konstantin et al., 2007).

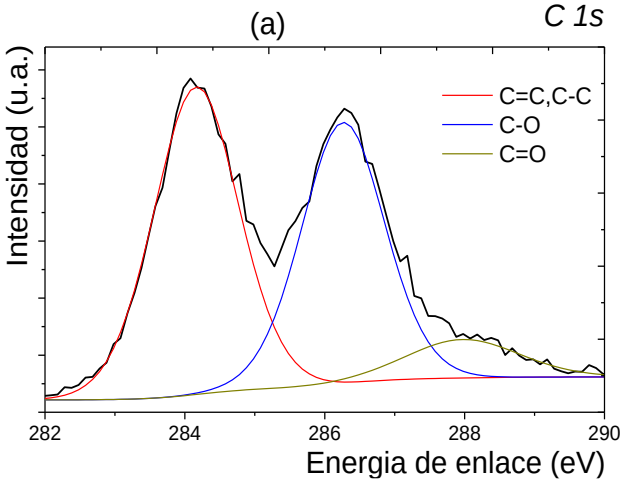
Por otra parte, la banda G aparece en 1595, 1603 y 1531 cm^{-1}, para el grafito, OG y OGDAMN, respectivamente. Esta banda esta comúnmente asociada para hibridaciones de carbono sp^2 sugiriendo enlaces C=C (stretching). Esta banda se forma a partir de la oxidación de grafito, con vibraciones E_{2g} debido al plano vibracional de las laminillas, lo que resulta de la ruptura del enlace C-C con hibridación sp^3.

La condensación de la diamina presente en DAMN interaccionan con los carboxilos del OG generando nuevos enlaces covalente llamados "Grafted-to species" ó especies injertadas (Muzyka et al., 2018).

Por otra parte, el ancho de altura media de la banda D para las muestras OG y OGDAMN aumentó debido a la reducción en el tamaño de los dominios sp^2 y por la creación de defectos, vacantes y distorsiones durante la oxidación. El aumento en la relación I_D/I_G fue de 0.12 (grafito) a 0.92 (OG) confirma el injerto de grupos funcionales que contienen oxígeno en los planos grafíticos debido al DAMN. Durante el dopaje de OG, la intensidad de la banda D se redujo para OGDAMN y grafito, donde la relación I_D/I_G fue de 0.75 (OGDAMN), lo que indica la eliminación de la mayoría de los grupos funcionales intercapa que contienen oxígeno, debido a una predominancia de sp^2 formado durante el dopaje.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica cuantitativa para medir la composición elemental de la superficie de un material y también determina el tipo de unión entre los elementos presentes en la muestra. Las concentraciones relativas de los elementos se pueden determinar a partir de las intensidades del fotoelectrón. Los espectros XPS de alta resolución de *C 1s* del OG y el OGDAMN se muestran en la Figura 3(a) y (b), respectivamente.



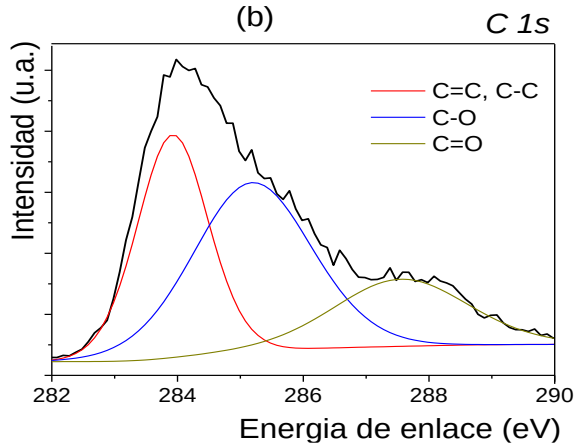
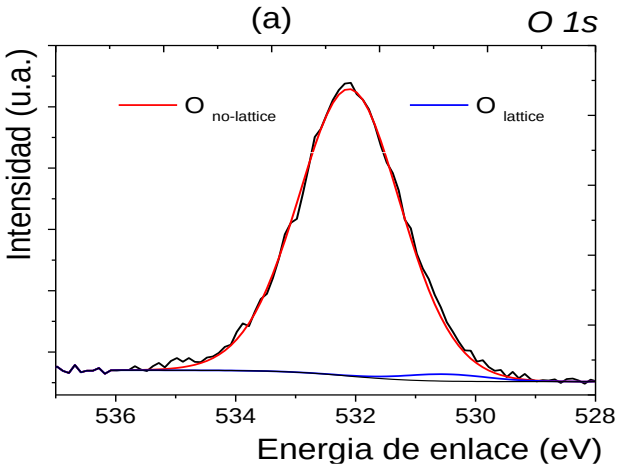
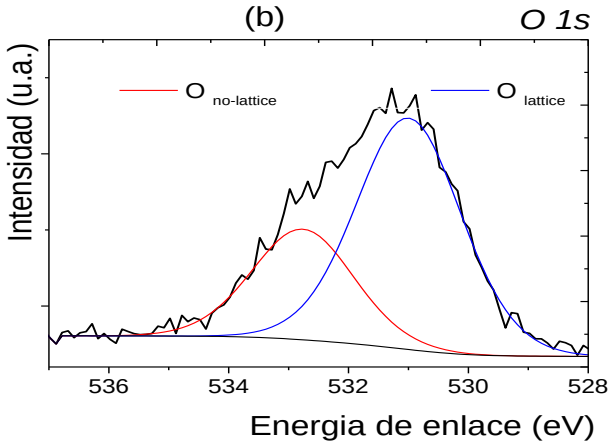


Figura 3. Espectros XPS de alta resolución de *C 1s* de (a) OG y (b) OGDAMN.

Los espectros fueron analizados por medio del software Casa XPS ®, con deconvoluciones gaussianas/ lorentzianas. La señal de *C 1s*, se compone básicamente de cuatro picos, el primero de ellos aparece en 284.5 eV y se atribuye a los enlaces C-C y C=C, el segundo pico, en 286.6 eV atribuido al enlace C-O, el tercer pico en 287.8 eV debido al enlace C=O y por último el pico del enlace O-C=O cerca de 289.0 eV (Tsoufis et al., 2014).





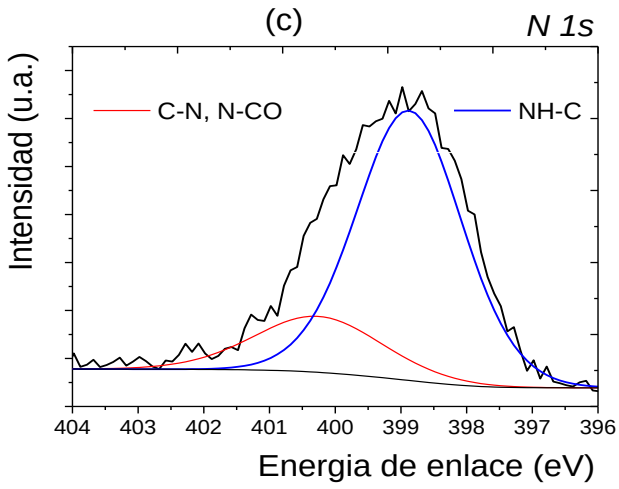


Figura 4. Espectros XPS de alta resolución de *O 1s* de (a) OG, (b) OGDAMN y (c) el espectro de alta resolución de *N 1s* para OGDAMN.

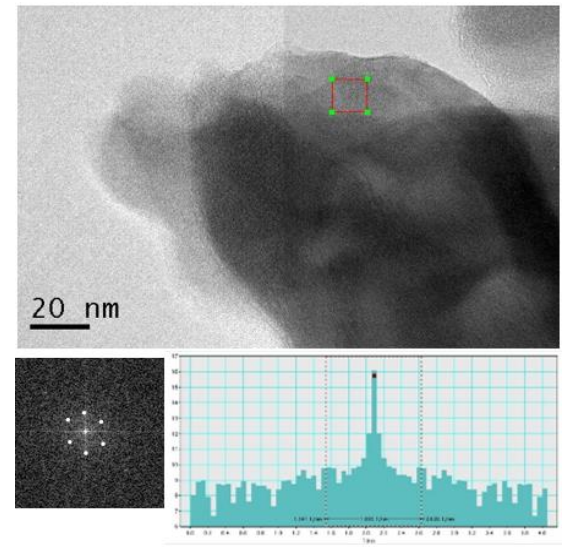
Por otra parte, los espectros XPS de alta resolución de *O 1s* del OG y OGDAMN se muestran en la Figura 4 (a), (b) y (c) el espectro de alta resolución de *N 1s* para OGDAMN respectivamente. Los espectros de alta resolución de *O 1s*, presentan dos bandas en 532.7 y 539.7 eV, de energía de enlace relacionados con el oxígeno no-lattice y el oxígeno-lattice relacionadas con oxígeno del tipo bulk y superficial, respectivamente (Xu et al., 2008). La relación entre ambas curvas nos da información acerca de la movilidad electrónica entre el bulk y la superficie.

La muestra OGDAMN presentó mayor movilidad electrónica entre las intercapas que en la superficie del OG, debido a un incremento en la banda O no-lattice, posiblemente se debió a que los principales grupos funcionales del OG como el hidroxilo genera repulsión entre ellos mismo y al interaccionar con el grupo ciano o amino del DAMN disminuyó esta interacción intercapa.

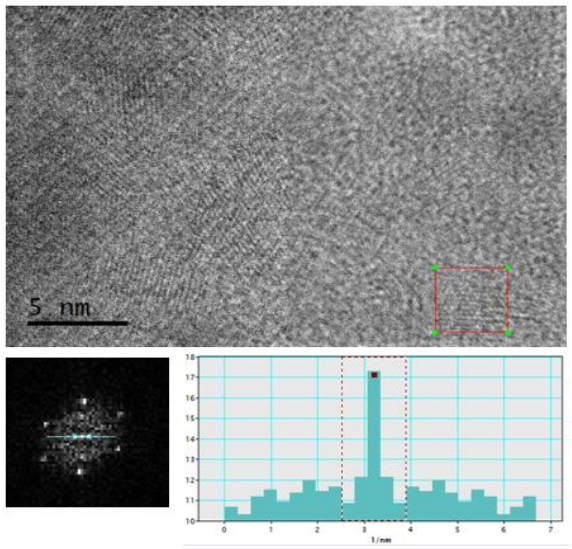
Siguiendo con este fundamento la banda presente en el espectro de alta resolución de *N 1s* en 400 y 398 eV de la figura 4 (c) se observan vibraciones del tipo C-N/NC-O y NH-C, respectivamente (Niedziałkowski et al., 2015) donde se preservan los grupos funcionales del DAMN.

Microscopia Electrónica de Alta Resolución

Las micrografías electrónicas de alta resolución de OG y OGDAMN se muestran en la figura 5 (a) y (b), respectivamente. La figura 5(a) presenta en la esquina inferior izquierda el SAED (Selected Area Electron Diffraction) obtenida de la FFT (Fast Fourier Transform) algoritmo eficiente que permite calcular la transformada de Fourier discreta y su inversa calculadas a partir del Software Digital Micrograph ®.



(a)



(b)

Figura 5. Micrografías electrónicas de Alta Resolución de muestras: (a) OG y (b) OGDAMN.

El cálculo estadístico de la distancia interplanar se obtuvo a partir del histograma (esquina inferior derecha de figura 5(a)) con al menos 300 mediciones de distancia interplanar. Encontrando 4.18 y 7.39 Å asociadas a distancias intercapa del grafito y del OG, respectivamente y corroboradas con las ICDD 41-1487 (Ranjan et al., 2019). Para el G el sistema es hexagonal con parámetros de red (002) y distancia interplanar de 3.38 Å. Por otra parte, el OG presenta el incremento en la distancia intercapas de 8 Å esta distancia se modifica dependiendo del grado de oxidación provocado por el DAMN generando mayor repulsión electrostática entre los grupos -OH del OG.

Voltamperometría Cíclica

En la figura 6 se muestran los resultados de las mediciones eléctricas obtenidas por voltamperometría cíclica de OG y OGDAMN (el grafito presentó pasivación y por lo tanto no mostró señal eléctrica) a velocidades de exploración de 20, 50 y 100 $mV{\cdot}s^{-1}$ con una ventana de potencial de 0 a 0.8 volts.

El OG obtuvo una densidad de corriente menor que la muestra OGDAMN La voltametría cíclica mostró el potencial de reducción aparente que depende de la velocidad de exploración y el potencial de polarización inicial.

Los resultados muestran que las complejidades provienen de las propiedades de la superficie de grafito o su interfaz con la muestra.

La voltamperometría cíclica de exploración rápida, iniciada después de prepolarizar el electrodo de grafito en un rango de potenciales, revela que el rápido intercambio de electrones se ve perturbado por procesos adicionales que son relativamente lentos. Además, se observan efectos similares para el DAMN con un potencial de reducción mucho más negativo.

Estos procesos lentos son responsables del complejo comportamiento de histéresis que se observa con el electrodo de trabajo. Donde los grupos de superficie redox-activos en la superficie de OG modulan el potencial de reducción o el cambio en el estado redox del sitio activo es detectado por la interfaz electrodo – electrolito y se ajusta a un nuevo estado.

Por otra parte, la capacitancia específica (*Cs*) de las muestras grafíticas se calculó a partir de la figura 6.

de acuerdo con la siguiente ecuación (Gyawali et al., 2018):

$$C_S = \frac{A}{\Delta V \times v \times m}$$

donde *A* es el área de la curva VC, *ΔV* es la ventana de potencial, *v* es la velocidad de escaneo y *m* es la masa del electrodo de trabajo. La muestra OGDAMN mostró la capacitancia más alta de 138.8 $F{\cdot}g^{-1}$ y el OG mostró la capacitancia más pequeña de 70.6 $F{\cdot}g^{-1}$ entre los materiales grafiticos para 20 $mV{\cdot}s^{-1}$ de barrido. Este comportamiento está asociado a una mayor movilidad electrónica entre los grupos funcionales y el electrolito durante las pruebas de voltamperometría cíclica.

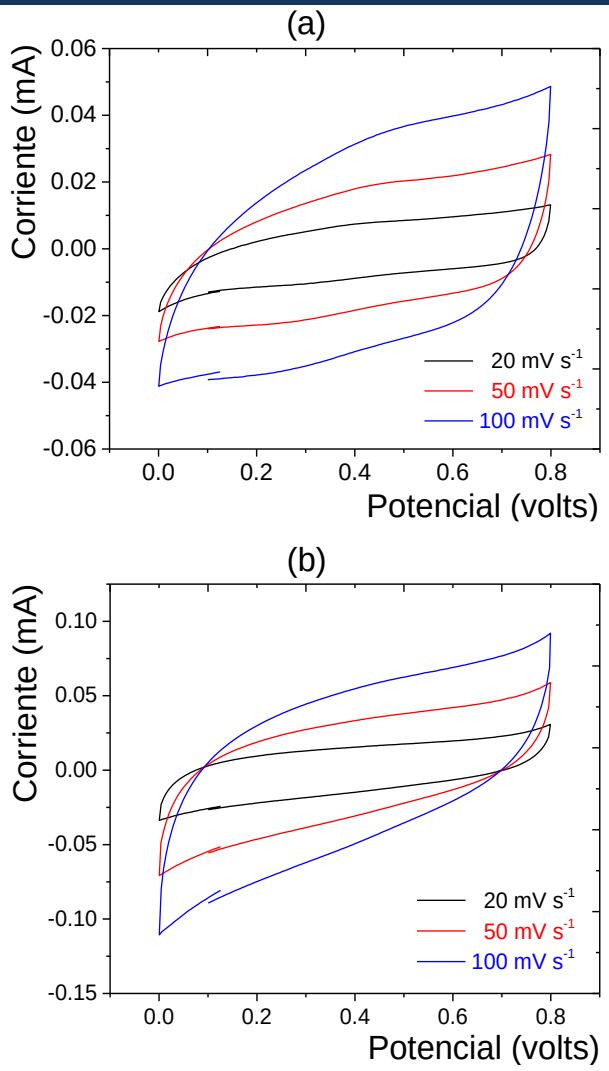


Figura 6. Voltamperometrías cíclicas (a) OG y (b) OGDAMN.

En la figura 7 se muestra el esquema de reacción de funcionalización de OG con la diamina DAMN en presencia de ácido polifosfórico (APF) y la estructura ideal del OG dopado OGDAMN.

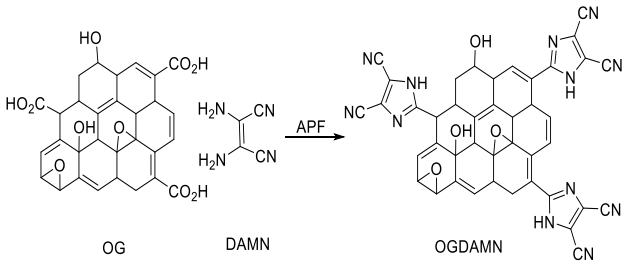


Figura 7. Reacción de funcionalización covalente entre OG y DAMN para la obtención de OGDAMN.

Conclusiones

En este trabajo investigamos el efecto del dopaje con diaminomaleonitrilo y sus propiedades eléctricas a partir de voltamperometría cíclica. Los cambios estructurales del OG y el OGDAMN se realizaron por medio de espectroscopia FTIR, Raman, XPS y HREM.

El OG está compuesto por dos tipos de átomos de carbono sp^2 y sp^3 con grupos funcionales epoxi, carboxilo e hidroxilo. Durante el dopaje, el grupo carboxilo del OG reaccionó con los grupos diamino del DAMN en una reacción de condensación. Esto modificó la distancia entre capas después del dopaje, formando grupos imidazol ocasionando una mayor separación entre capas.

La relación I_D/I_G de los picos D y G obtenida por Raman para OG y OGDAMN mostró un valor mayor para OGDAMN, asociada a la formación de grupos imidazol. Además, Los espectros XPS de alta resolución de *C 1s*, *O 1s* y *N 1s* mostraron la funcionalización covalente entre el OG y el DAMN con enlaces tipo C-N, N-CO y NH-C.

Finalmente, las micrografías HREM de OG y OGDAMN mostraron dos regiones: amorfas y cristalinas. Donde las regiones cristalinas presentaron dos arreglos atómicos característicos para el grafito y para OG. El dopaje presentó valores interplanares mayoritariamente de grafito que de OG esto posiblemente se debe a una oxidación incompleta de grafito.

Sin embargo, el compuesto OGDAMN presentó una histéresis mayor en la zona de óxido-reducción asociada a una mayor capacitancia específica 49 % mayor que la obtenida para OG. Consideramos estos materiales como una alternativa potencial en la construcción de dispositivos de almacenamiento de energía.

Agradecimientos

En este trabajo se agradece al Dr. Raúl Herrera Becerra y a la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por el apoyo en las mediciones de Espectroscopia Raman y al Dr. Francisco Hernández Méndez en las mediciones de Microscopía Electrónica de Alta Resolución. Todos del IF-UNAM.

Referencias

Ai W., Zhou W., Du Z., Du Y., Zhang H., Jia X., Xie L., Ting-Yu M., Huang W. (2012). Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry,* 22, 23439–23446.

Beckett R.J., Croft R.C. (1952). The structure of graphite oxide. *The journal of physical chemistry,* 56 (8), 929-935.

Bourlinos A.B., Gournis D., Petridis D., Szabó T., Szeri A., Dékány I. (2003). Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir,* 19, 6050-6055.

Brodie B.C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London,* 149, 249-259.

Dékány I., Krüger-Grasser R, Weiss A. (1998) Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid and Polymer Science*, 276, 570-576.

Gyawali G., Jeong H.K. (2018). Thermally reduced graphite oxide-titanium dioxide composites for supercapacitors. *Chemical Physics Letters,* 706, 421-425.

Hein D.W., Alheim R.J., Leavitt J.J. (1957). The Use of Polyphosphoric Acid in the Synthesis of & Aryl- and 2-Alkyl-substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiazoles. *Journal of the American Chemical Society,* 79(2), 427-429.

Hummers W.S., Offeman R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society,* 80(6), 1339-1339.

Konstantin N., Kudin Bulent Ozbas, Hannes C. Schniepp, Robert K. Prud'homme Ilhan A. Aksay., (2007). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. Nano Letters 8(1), 36-41.

Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J.J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B,* 102(23), 4477-4482.

Mermoux M., Chabre Y., Rousseau A. (1991). FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide. *Carbon,* 29(3), 469-474.

Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. (2018). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials,* 11(1050), 1-15.

Niedziałkowski P., Ossowski T., Zięba P., Cirocka A., Rochowski P., Pogorzelski S., Ryl J., Sobaszek M., Bogdanowicz R. (2015). Poly-L-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases. *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 756, 84-93.

Perumbilavil S., Sankar P., Rose T.P., Philip R. (2015). White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700nm region. *Applied Physics Letters,* 107,051104

Ranjan P., Verma P., Agrawal S., Rao T. R., Samanta S. K., Thakur A. D. (2019). Inducing dye-selectivity in graphene oxide for cationic dye separation applications. *Materials Chemistry and Physics.,* 226, 350-355

Rodríguez A. (2016). Grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas. Tesis de Licenciatura, Facultad de Farmacia Universidad Complutense.

Staudenmaier L. (1898). Process for the preparation of graphitic acid. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 31, 1481.

Tsoufis, T., Katsaros, F., Sideratou, Z., Romanos, G., Ivashenko, O., Rudolf, P., Kooi, B. J., Papageorgiou, S., and Karakassides, M. A. (2014). Tailor-made graphite oxide–DAB poly(propylene imine) dendrimer intercalated hybrids and their potential for efficient CO_2 adsorption. *Chemical Communications,* 1-3(75), 1-3.

Young R. J., Liu M., Kinloch I. A., Li S., Zhao X., Vallés C., Papageorgiou D. G. (2018). The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology,* 154, 110-116.

Xu H., Song Y., Song Y., Zhu J., Zhu T., Liu C., Zhao D. (2014). Synthesis and characterization of g-C_3N_4/Ag_2CO_3 with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 34539–34547.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Adsorción de CO_2 en MgAl(O) para diferentes relaciones molares

Galván Ortiz Nour Citlalli Laksmi[1], Sánchez Fuentes Cinthia Erika[1]*, Gómora Herrera Diana Rosa[2]
Santana Cruz Alejandra[3], Flores Moreno Jorge Luis[3]

[1]Departamento Ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Wilfrido Massieu s/n U. Profesor Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Análisis Ambientales, Eje Central Norte Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, CP 07730, Ciudad de México, 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: sirerika86_@hotmail.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
31/agosto/2019

Palabras clave:
Adsorción de CO_2,
óxidos mixtos, carbonatos

Keywords:
CO_2 adsorption,
mixed oxides, carbonates

RESUMEN

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases de efecto invernadero que contribuyen al calentamiento global. En este trabajo, se propone una alternativa para la captura y transformación de CO_2 utilizando óxidos mixtos basados en Mg y Al en una relación molar de 2:1 y 3:1. La solución de combustión, como método eficiente y de bajo costo, se utilizó para la síntesis de óxidos mixtos. Se obtuvieron isotermas de adsorción de N_2. Se evaluó la adsorción de CO_2 en los óxidos mixtos, obteniendo un aumento de peso en MgAl(O) en una relación 2:1. Las características estructurales del óxido mixto antes y después de la adsorción se evaluaron por difracción de rayos X. Las vibraciones de los enlaces químicos se observaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. Después de la adsorción de CO_2, la estructura del óxido mixto se modificó, observándose reflexiones de carbonatos formados.

ABSTRACT

Carbon dioxide (CO_2) is one of the major greenhouse gases that contribute to a global warming. In this work, an alternative for CO_2 capture using mixed oxides based on Mg and Al in a 2:1 and 3:1 molar ratio is proposed. The combustion solution, as an effective, low-cost method for method, was used for the mixed oxides synthesis. N_2 adsorption isotherms of the mixed oxides were obtained. The CO_2 adsorption on the mixed oxides was evaluated, an increase in weight was obtained after the evaluation on MgAl(O) in a 2:1 molar ratio. The structural characteristics of the metal oxide before and after CO_2 adsorption was evaluated by X-ray diffraction. The vibrations of the chemical bonds were observed by Fourier transform infrared spectroscopy. After the CO_2 adsorption, the structure of the mixed oxide was modified, observing reflections of atoms formed.

Introducción

Las actividades humanas consumen cada vez más recursos naturales, la preocupación por el impacto ambiental cobra más relevancia por parte de la sociedad. La demanda energética y, por consiguiente, el consumo de combustibles fósiles incrementa las emisiones de gases de combustión y provoca contaminación atmosférica, principalmente por la alta concentración en la atmósfera de dióxido de carbono (CO_2). El CO_2 se emite por procesos naturales y antropogénicos, este último, emite altas emisiones a partir de la industria de la refinería, siderurgia, cementera, fabricación de cal, del vidrio y termoeléctrica (Rossi et al., 2016; Li et al., 2017).

Actualmente, la energía eléctrica se genera por centrales termoeléctricas, donde se utilizan combustibles de tipo fósil (Mondal et al., 2012). Estas representan aproximadamente el 40% de la emisión total del CO_2 El incremento de las emisiones de CO_2 al ambiente acelera el proceso de calentamiento global, uno de los temas más importantes en la actualidad. El calentamiento global se atribuye al aumento de las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI), además el incremento de estos gases es responsable de varios problemas ambientales, como son el aumento del nivel del mar, aumento de tormentas eléctricas, inundaciones, entre otros.

El efecto invernadero es el fenómeno donde gases como el vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2), metano y otros gases atmosféricos absorben radiación infrarroja saliente de la superficie terrestre, lo que provoca un aumento a la temperatura en la tierra. Por lo tanto, con el rápido desarrollo de la civilización moderna y la demanda energética, se incrementa la concentración de los gases de efecto invernadero (GEI), entre ellos el principal es el dióxido de carbono, lo que es preocupante por los riesgos ambientales relacionados con esta emisión (Mondal et al., 2012; Dvininov et al., 2013).

El objetivo de los sistemas de captura es reducir emisiones de CO_2 mediante tres tecnologías que actualmente se han estado desarrollando. Olajire reportó que el nombre de la tecnología dependerá de donde se ejecute la captura dentro de un proceso de combustión convencional, la concentración de CO_2 en la corriente de gas, presión de la corriente de gas y tipo de combustible (sólido o gaseoso) son factores importantes para seleccionar el sistema de captura. Si el dióxido de carbono (CO_2) se captura previo a la emisión en chimenea se conoce con el nombre de captura de post-combustión, cuando se elimina el carbono del combustible (lo que evita la formación del CO_2) antes de la combustión tiene el nombre de pre-combustión; consiste del gas de síntesis y cuando se lleva a cabo en la misma combustión es oxicombustión (Olajire, 2010).

Se han estudiado sólidos que son considerados como materiales adsorbentes y tienen en común una característica importante, la superficie específica, es decir, la relación que existe entre el área superficial total (sólido) con la del gas (Lee et al., 2015), en específico los materiales interesantes son los hidróxidos dobles laminares (HDL).

Las propiedades de los hidróxidos doble laminares, se enlistan a continuación (Aschenbrenner et al., 2010):

a) Alta capacidad de intercambio iónico: esta propiedad está relacionada con su estructura laminar, lo que permite el intercambio de los iones que forman la zona interlaminar por otros presentes en una disolución acuosa.

b) Alta área superficial: debido que a estos materiales se les da un tratamiento térmico la capacidad de adsorción aumenta, es decir que el sólido puede retener gran número de moléculas gaseosas en su superficie.

c) Sencillos de sintetizar: Estos materiales pueden llevarse a elaborar a nivel laboratorio, donde los reactivos y la inversión energética no es elevada.

d) Efecto memoria: Una de las propiedades más interesantes de estos materiales es que después de someterse a una calcinación forman óxidos mixtos los cuales pueden recuperar su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contiene una solución aniónica o en determinadas condiciones ponerlo en contacto con el CO_2 o vapor de agua dando lugar a la reconstrucción de la estructura del HDL con aniones intercalados, y por lo tanto se utiliza como material adsorbente de CO_2 regenerativos.

Al sintetizarse los HDL, el cual estará formado por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente y estabilizado por aniones interlaminares, donde además están presentes las moléculas de agua conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la zona interlaminar por medio de enlaces hidrógeno, estos enlaces continuamente están rompiéndose y reformándose, asimismo las moléculas de agua se encuentran en estado continuo de flujo (Martínez et al., 2010). Los diversos métodos para su síntesis resultan de un mayor tiempo e inversión energética, debido que sus procedimientos son con parámetros controlados como es el de co-precipitación, donde es de mayor importancia considerar la temperatura, pH, concentración de las sales metálicas en la solución, solubilidad, velocidad de flujo de reactantes, lavado, secado y envejecimiento del precipitado. Este método de síntesis es más utilizado por su practicidad. Además, varias investigaciones han profundizado en aumentar su capacidad de adsorción mediante algún tratamiento térmico apropiado

obteniendo un óxido mixto. Por otro lado, al sintetizarse un material a partir de un oxido mixto, el área superficie aumenta y así reteniendo mayor cantidad de moléculas (Rossi et al., 2016; Aschenbrenner et al., 2010), es decir, la capacidad de adsorción que tendrá un material óxido mixto será mayor que un HDL. Los óxidos mixtos tienen la facilidad de intercalar algún anión, formando la zona interlaminar, obteniendo finalmente un HDL.

Lee y colaboradores reportan que los óxidos mixtos (MgO) tienen una capacidad de adsorción de 0.57% w/w a temperaturas moderadas en ambientes secos, la postcombustión se considera una tecnología ecológica y económica que desarrolla adsorbentes altamente eficientes para lograr sistemas tecno-económicos para captura de CO_2 posterior a la combustión (Lee et al., 2015).

Por tal motivo, es de gran interés sintetizar óxidos mixtos de MgAl con diferentes relaciones molares y analizar su capacidad de adsorción de CO_2.

Metodología

Síntesis de óxidos mixtos

Se seleccionaron los óxidos mixtos con base en sus propiedades ácido-base, y su mayor afinidad al CO_2. Se utilizaron las relaciones molares de 2:1 y 3:1 para los óxidos mixtos MgAl(O), el método utilizado es solución en combustión; se prepararon las siguientes soluciones de acuerdo a la tabla 1, para cada relación, con 8 mL de agua, se colocaron en agitación y posteriormente se introdujo a la estufa por 3 h a una temperatura de 90°C, pasado el tiempo se introdujo a la mufla precalentada a 450°C durante 5 min donde se llevó a cabo la reacción de solución en combustión, después se retira y tritura para finalmente volver a la mufla y ser sometió a un tratamiento térmico a 450°C durante 12 h.

Tabla 1. Relación molar de los reactivos utilizados para la síntesis de óxidos mixtos base.

	Relación 2:1 Mg-Al	Relación 3:1 Mg-Al
Reactivos	**Pesos (g)**	
$Al(NO_3)_3 * 9H_2O$	3.9982	3.9848
$Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$	8.1698	8.2131
NH_2CH_2COOH	6.0238	4.5934

Caracterización de óxidos mixtos

La caracterización estructural por difracción de rayos-X (XRD) se llevó a cabo en un difractómetro Philips X'PERT PRO, las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 80° en 2θ. Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET Protege. El área superficial se obtuvo por medio de fisisorción de nitrógeno en un equipo BELSTROP-max, (BEL-JAPAN).

Evaluación del proceso de adsorción de CO_2

Para el proceso de adsorción, se tomó una muestra de óxido mixto, previamente sintetizada, y de acuerdo con el reportado por Dou, la cantidad de muestra que sugiere para este proceso es desde < 60 mg hasta 3 g, por lo tanto, la cantidad de muestra que se utilizó para la adsorción fue de 2 g. El sistema de adsorción se muestra en la figura 1, el cual es de borosilicato DURAN®, en la parte interna tiene una placa de vidrio poroso (3 µm), de 0.5 cm de espesor, en el cual se colocó el óxido mixto. El sistema tiene una entrada y salida para el CO_2, dos válvulas de regulación de flujo. Cabe mencionar que el sistema fue diseñado y fabricado para realizarse esta investigación. La adsorción de CO_2 sobre el óxido mixto MgAl(O) relación 2:1 y 3:1, se llevó a cabo pesando la cantidad de muestra de 2 g. Se colocó la muestra sobre la placa de vidrio poroso del sistema de adsorción, se inyectó un flujo de CO_2, 1 L/min y un tiempo de 30 min, el cual fue regulado mediante una válvula a presión de 1 atm manteniendo una temperatura de 18°C (Dou et al., 2016).

Figura 1. Sistema de adsorción.

En la figura 2 se muestra el diagrama de flujo del sistema de adsorción. El sistema está conectado mediante una manguera Tygon ® en la parte superior, alimentando el sistema con gas de CO_2. En la parte inferior conectada con manguera Tygon ® es la salida del CO_2 donde se mide el flujo al inicio de la evaluación de adsorción, con un flujómetro de burbuja. El gas de alimentación (CO_2), corriente 1, se verifican las variables de flujo y presión mediante una válvula de regulación de flujo y manómetro.

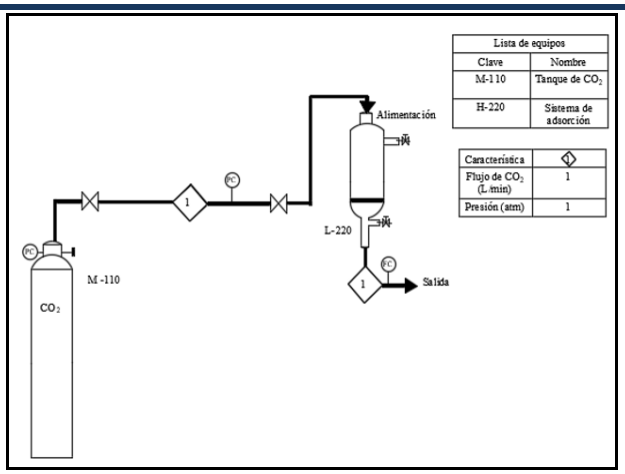


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de adsorción.

Resultados y discusión

La figura 3 presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra de MgAl(O) 2:1 donde se presenta la muestra sintetizada (a) y la muestra después de la evaluación en CO_2 (b). Para el caso del óxido mixto MgAl(O) 2:1, en el que coincide con los óxidos mixtos de magnesio y aluminio reportados en la literatura por Hernández y colaboradores (2018), cuyos planos característicos son (111), (200) y (220) correspondientes a un ángulo 2Θ = 35°, 43° y 62° respectivamente (Hernández et al., 2017).

Por lo tanto, se formó la estructura cristalina periclasa (MgO) característica del óxido mixto de magnesio (JCPD-45—946). No se observaron patrones de difracción relacionados con otras fases cristalinas en este material.

Posteriormente a la evaluación, se observó que, al ponerse en contacto con el CO_2, se vio modificada la estructura del óxido mixto MgAl(O) 2:1, reflejado en la disminución de la intensidad de los picos de los precursores.

Sin embargo, aún están presentes en la muestra, el perfil de HDL intercalados con aniones carbonato (Colonna et al., 2018), indicados por la presencia de los planos (003) y (110) correspondientes a un ángulo 2Θ = 11.5° y 60.7° los cuales son de importancia de la estructura HDL, el primero indica la distancia interlaminar más una lámina de brucita, para el segundo pico corresponde a la distancia entre aniones (Velázquez, 2017).

El cambio estructural es evidente y esto es resultado del proceso de adsorción de CO_2, el cambio en el peso antes y después de la adsorción es del 35%, lo cual manifiesta que el óxido mixto de esta relación brinda propiedades necesarias para la adsorción de CO_2 a través de la conversión de CO_2 a carbonatos que se sitúan en la región interlaminar de los HDL.

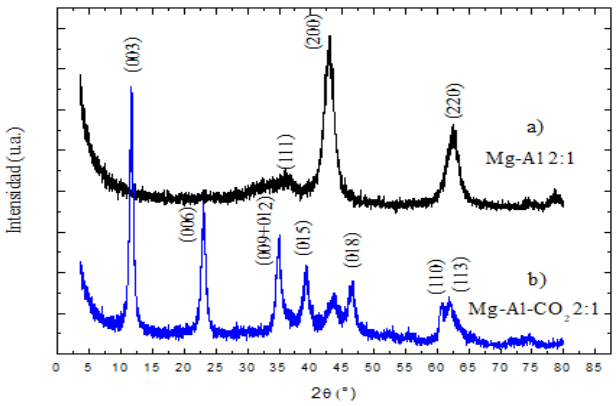


Figura 3. Difractogramas a) corresponden a la síntesis MgAl(O) 2:1 y b) posterior a la evaluación en CO_2.

En la figura 4, se muestra el difractograma del sólido sintetizado MgAl(O) 3:1, el cual es comparado con el patrón reportado en la literatura (Velázquez, 2017; Hernández et al., 2017), los picos intensos simétricos en 2Θ = 35°, 43° y 62° para los planos (111), (200) y (220) respectivamente corresponden al óxido mixto de magnesio (JCPD-45—946), de la misma forma que fue descrito en el sólido MgAl(O) 2:1.

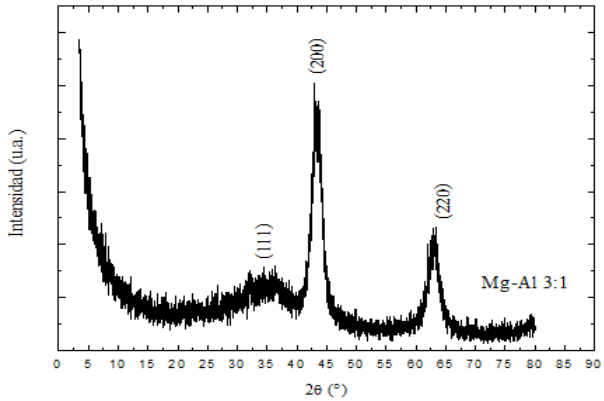


Figura 4. Difractograma del óxido mixto MgAl(O) 3:1.

El óxido mixto con relación 3:1 después del proceso de adsorción no tuvo cambio estructural, y en cuanto al peso obtenido después del proceso es casi igual. La relación 3:1 no proporciona propiedades necesarias para la adsorción de CO_2. Las demás técnicas características para esta relación comprobaron que no ningún cambio después de proceso de adsorción. En la tabla 2, se reporta el parámetro relacionado con el tamaño promedio del cristal usando la ecuación de Scherrer, para su obtención se ocupará el pico de difracción obtenido en el plano (003) y (110) característicos de los HDL así como para los planos (200) y (100) de los óxidos mixtos, a partir de este parámetro se comprueba el tamaño nanométrico de los óxidos mixtos y cuando se reconstruyo a un HDL (García, 2007).

Tabla 2. Tamaño de partícula del óxido mixto y posterior a la evaluación.

Muestra	Tamaño promedio del cristal (nm)			
	$d_{(200)}$	$d_{(100)}$	$d_{(003)}$	$d_{(110)}$
MgAl(O) 2:1	0.1940	-	-	-
MgAl(O) 3:1	0.5486	-	-	-
MgAl-CO_2 2:1	-	-	0.5058	0.2551

La figura 5, muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre óxido mixto MgAl(O) relación 2:1, se muestra una isoterma Tipo IV, característica de sólidos poco porosos, con mesoporos (2 - 50 nm) y macroporos (<50 nm). Como se observa en la isoterma presenta un punto de inflexión B, el cual es válido para P/Po < 0.35, se presenta en materiales con adsorción en monocapa-multicapa, y es el punto donde se formó una monocapa de moléculas de nitrógeno sobre la superficie del material, y está se cubrió completamente, por lo tanto, inicia la formación de otra capa, formando así, una adsorción de N_2 en multicapa (Gutiérrez, 2016; Hernández, 2017).

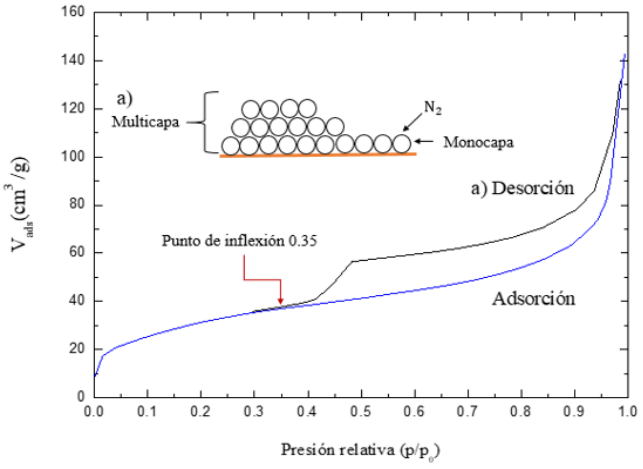


Figura 5. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno sobre óxido mixto MgAl(O) 2:1.

El análisis de los grupos funcionales presentes en los sólidos sintetizados se realizó espectroscopia de infrarrojo (Figura 6), el análisis se hizo antes (a) y después de la adsorción de CO_2 (b). Los grupos funcionales y la ubicación en un espectro de infrarrojo pertenecientes a este tipo de compuestos son: los óxidos mixtos (Kirm et al., 2004), que tienen bandas de vibración en el rango perteneciente a estiramientos de grupos OH-, el óxido mixto muestra solamente las bandas pertenecientes a este tipo de compuesto, es decir, no existen bandas pertenecientes al combustible utilizado para la síntesis, lo cual indica que el tratamiento fue efectivo para remoción de restos carbonosos.

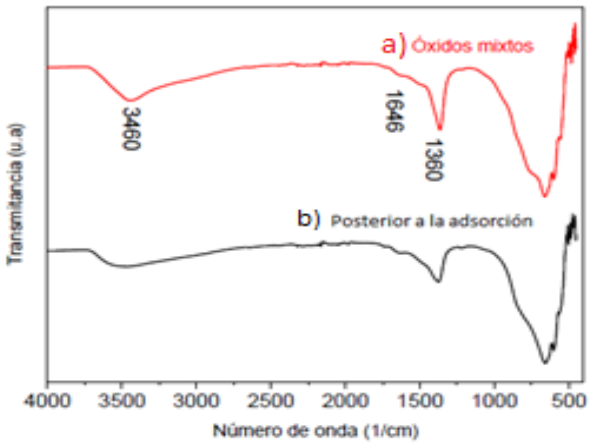


Figura 6. Espectro de infrarrojo de: a) óxido mixto MgAl(O) 2:1 y b) posterior al proceso de adsorción.

Posterior a la adsorción existe una disminución en la banda de estiramiento de grupos CO_3^{2-} (1360 cm^{-1}), se puede asumir un desplazamiento de este tipo de iones debido a la incorporación de carbonatos en la región interlaminar, provenientes de la adsorción del CO_2. En la tabla 3, se resumen las principales bandas de vibración.

Tabla 3. Grupos funcionales presentes en compuestos tipo HDL.

Grupo funcional	Ubicación de la banda (cm^{-1})
Estiramiento de los grupos OH^-	3460
Estiramiento de los grupos CO_3^{2-}	1360
Torsión de grupos OH^-	1646
Grupos M-O donde M = Mg o Al	800-400

Conclusiones

Se sintetizaron óxidos mixtos a base de Mg y Al con relaciones de 2:1 y 3:1, en ambos casos el método de síntesis por solución en combustión, logro obtener el material deseado.

Las diferentes técnicas de caracterización permitieron corroborar la síntesis adecuada de MgAl(O).

Con el proceso de adsorción se logró observar un cambio de peso en el sólido colocado inicialmente al peso final del proceso de adsorción para el óxido mixto con relación 2:1, posteriormente para este mismo sólido fue posible corroborar un cambio en la estructura del óxido mixto, además con diferentes técnicas de caracterización que confirma que el proceso de adsorción es evidente. El óxido mixto relación 3:1 no fue posible observar un cambio de peso al finalizar el proceso de adsorción además de que las diferentes técnicas de caracterización no mostraron cambio alguno.

Referencias

Aschenbrenner O., McGuire P., Alsamaq S., Wang J.W., Supasitmongkol S., Al-Duri B., Styring P., Wood J. (2011). Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions, *Chemical Engineering Research & Design* 89(9), 1711-1721.

Colonna S., Bastianini M., Sisani M., Fina A. (2018). CO_2 adsorption and desorption properties of calcined layered double hydroxides-Effect of metal composition on the LDH structure. *Journal oh thermal Analysis and Calorimetry* 133, 869-879.

Dou B., Wang C., Song Y., Chen H., Jiang B., Yang M., Xu Y. (2016). Solid sorbents for in-situ CO_2 removal during sorption-enhanced steam reforming process: *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 53, 536-546.

Dvininov E., Stephenson H., Krutka H., Lindsay M. (2013). Improved Hydrotalcite-type Compounds for Post-Combustion CO_2 Abatement, *Ghgt*-11 (37), 1658-1669.

García M.L. (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Centro de Investigación en Energía, Universidad Autónoma de México.

Gutiérrez R.I. (2016). Fluoración de compuestos tipo hidrotalcita como estrategia para modificar sus propiedades fisicoquímicas, Instituto Politécnico de Nacional.

Hernández K. A. (2018). Estudio de la síntesis del óxido mixto ZnAl(O) y su posterior uso en la preparación de materiales híbridos. Proyecto terminal, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Hernández W.Y., Alic F., Verberckmoes A., Van Der Voort P. (2017). Tuning the acidic-basic properties by Zn-substitution in Mg-Al hidrotalcites as optimal catalysts for the aldol condensation reaction. *Journal of Materials Science* 52, 628-642.

Kirm I., Medina F., Rodríguez X., Cesteros Y., Salagre P., Sueiras J. (2004). Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 272, 175–185.

Lee S.Y., Park S.J. (2015). A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 23, 1-11.

Li S.A., Shi Y.X., Zeng H.Y., Cai N.S. (2017). Development of carboxyl-layered double hydrotalcites of enhanced CO_2 capture capacity by K_2CO_3 promotion, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 23(2-3), 239-248.

Martínez D.R, Carbajal G.G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología, *Avances en Química*, 7(1), 87-99.

Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P. (2012). Progress and trends in CO_2 capture/separation technologies: A review, *Energy* 46(1), 431-441.

Olajire A.A. (2010). CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications. *A review, Energy* 35(6), 2610-2628.

Rossi T.M., Campos J.C., Souza M. (2016). CO_2 capture by Mg-Al and Zn-Al hydrotalcite-like compounds, *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* 22(2),151-158.

Velázquez A. M. (2017). Rehidratación de óxidos mixtos Mg(Al)O sintetizados por combustión y su influencia catalítica en la reacción de cianoetilación de alcoholes. Proyecto terminal, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Química Teórica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Análisis de cargas atómicas parciales del TiO_2 con el método DDEC

Domínguez Soria Víctor Daniel[1]*, González Torres Julio César[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo 180, Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Física Atómica y Molecular Aplicada. Av. San Pablo 180, Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: vdds@azc.uam.mx

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
08/octubre/2019

Palabras clave:
Densidad electrónica, cargas atómicas parciales, DFT

Keywords:
Electronic density, partial atomic charges, DFT

RESUMEN

En este estudio se presenta un análisis de cargas atómicas parciales de un modelo de TiO_2 en su fase anatasa llevado a cabo dentro del contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad por medio de la Aproximación Generalizada del Gradiente, empleando el método DDEC (Density Derived Electrostatic and Chemical). A diferencia de métodos como el de Mulliken o Löwdin que dependen de las funciones de base empleadas, el método DDEC es independiente de estas funciones debido a que la carga parcial del átomo depende de la densidad electrónico total. Lo cual permite mostrar de forma cuantitativa que la carga parcial del átomo depende del ambiente en que éste se encuentre y de su coordinación en el material.

ABSTRACT

This study presents an analysis of partial atomic charges of a TiO_2 model in its anatase phase. This was carried out within the context of the Density Functional Theory with the Generalized Gradient Approximation, using the DDEC method (Density Derived Electrostatic and Chemical). Different to the Mulliken or Löwdin methods which are dependent of the basis functions employed, the DDEC method used is independent of these functions because the partial charge of the atom depends on the total electronic density. Which allows to show quantitatively that the partial atomic charge of the atom depends on the environment in which it is and its coordination in the material.

Introducción

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material sólido que presenta tres fases cristalinas: anatasa, bruquita y rutilo. En su fase anatasa el TiO_2 tiene una brecha de energía prohibida de 3.2 eV, lo que inhibe la generación de portadores de carga por medio de la irradiación con luz visible. Para este material, las cargas atómicas parciales representan un parámetro crítico para determinar su grado de covalencia, la acidez relativa y los sitios catalíticos donde moléculas pueden adsorberse y reaccionar.

Durante el transcurso del siglo pasado se implementaron diferentes formas para calcular cargas parciales en materiales empleando diversas aproximaciones. Dentro de los métodos semi-empíricos, Mortier (Mortier et al., 1986) desarrolló el Método de la Ecualización de Electronegatividad (EEM), donde la energía total (E) del sistema se expande en una serie de Taylor de segundo orden con respecto al n número de electrones en el sistema, de forma que para el átomo a_i su potencial químico puede obtenerse como $\frac{\partial E}{\partial a_i}$ cuya electronegatividad (χ_i) corresponde con el negativo de su potencial químico. Repitiendo el proceso para los n átomos del sistema se obtiene un sistema de ecuaciones como

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial a_1} &= -\chi_1 \\ \frac{\partial E}{\partial a_2} &= -\chi_2 \\ &\vdots \\ \frac{\partial E}{\partial a_n} &= -\chi_n \end{aligned} \qquad (1)$$

cuya solución corresponde con las cargas atómicas parciales del sistema. De forma similar a la que Mortier expande la energía total del sistema en una serie de Taylor a segundo orden, Rappe y Goddard implemetaron el método de la Equilibración de la Carga (Qeq) (Rappe y Goddard, 1991) en el que relacionan las derivadas de la energía respecto al número de electrones con el potencial de ionización y la afinidad electrónica de los átomos en el sistema. La diferencia fundamental entre las dos metodologías consiste en que en el método Qeq la distribución de carga surge del traslape de las densidades atómicas y no de cargas puntuales, además de que se introduce un término de amortiguamiento que apantalla las interacciones coulómbicas de los núcleos a diferencia del EEM donde se emplea el término coulómbico (1/R) completo. En la versión Extendida del método de Equilibración de Carga (EQeq) (Wilmer, 2012) la expansión de la energía del sistema incluye, además de los átomos individuales, un término para considerar la interacción de la carga de un átomo con la carga de todos los demás y un término que impide la ruptura de enlaces por la repulsión nuclear. La desventaja de estos métodos radica en que las electronegatividades, afinidades electrónicas y/o potenciales de ionización de los átomos se encuentran parametrizados y no siempre los valores obtenidos de las cargas representan el comportamiento químico esperado.

Los análisis de cargas basados en metodologías *ab-initio* al no estar parametrizados son más precisos que los semi-empíricos, sin embargo, su costo computacional es más elevado. Los métodos *ab-initio* se fundamentan en el cálculo de la densidad electrónica del sistema $\rho(\mathbf{r})$ a partir de

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \qquad (2)$$

donde el índice superior de la sumatoria, (occ), implica que sólo los orbitales moleculares monoelectrónicos $\psi_i(\mathbf{r})$ ocupados son contemplados y estos pueden ser expandidos en orbitales atómicos $\mu(\mathbf{r})$ (Mulliken, 1955) de forma que

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu i}\, \mu(\mathbf{r}) \qquad (3)$$

con $C_{\mu i}$ como los coeficientes del orbital molecular i. Si se consideran las funciones de base centradas en átomos específicos (Mulliken, 1955; Löwdin 1970) se puede obtener la densidad electrónica por átomo $\rho_a(\mathbf{r})$ y así obtener la carga parcial de éste a partir de

$$q_a = Z_a - \int \rho_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad (4)$$

con q_a y $Z_a$como la carga parcial y el número átomico del átomo a. Por lo tanto, la calidad del análisis de carga depende de la forma de partición de la densidad electrónica del sistema para obtener las cargas atómicas.

En la Teoría de Átomos en Moléculas (AIM) Richard Bader (Bader, 1990) divide la densidad electrónica por átomo a partir de superficies de flujo donde la densidad en sistemas enlazados es mínima y surge a partir de un punto crítico de la densidad definido como de enlace, ver Figura 1(Hernández, 2017). En este trabajo se emplea el método DDEC [Density Derived Electrostatic and Chemical) (Manz y Gabaldon, 2016) en el que la densidad electrónica se calcula a partir de la partición del espacio en un conjunto de puntos que generan una malla (Hirshfeld, 2017) donde se ubica el sistema en cuestión, de forma que la densidad atómica se obtiene a partir de la partición de dicho espacio en volúmenes más pequeños que se asocian a cada átomo.

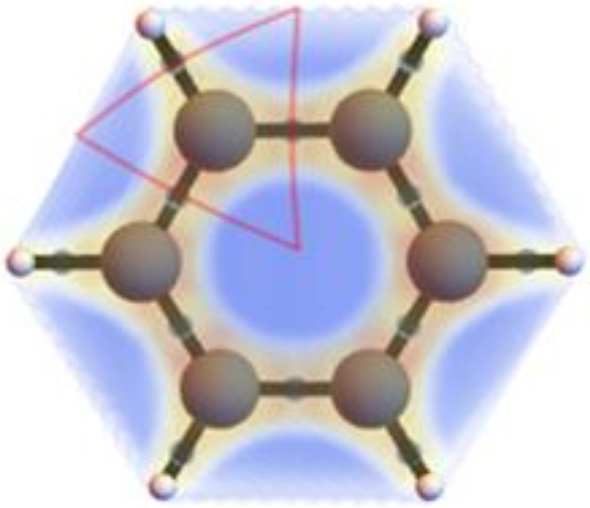


Figura 1. Mapa de densidad del benceno donde se delimita con líneas rojas la densidad atómica de un átomo de carbono. (Hernández y Domínguez, 2017).

Detalles Computacionales

La estructura electrónica del TiO_2 en su fase anatasa a nivel de volumen y de la superficie (101) se estudió para los modelos puros VASP5.4.1 (Kresse y Furthmüller, 1996a; Kresse y Furthmüller, 1996b) el cual se fundamenta en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) (Hohenberg y Kohn, 1964; Kohn y Sham, 1965).

El estudio se realizó dentro del contexto de la Aproximación Generalizada del Gradiente (GGA) de la densidad (Perdew, 1986; Perdew y W. Yue, 1986; Becke, 1986; Becke, 1988) a partir del empleo del funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al, 1996). Los análisis de cargas se realizaron con el método DDEC (Manz y Gabaldon, 2016). El método del Proyector de Ondas Aumentadas (PAW) (Blöchl, 1994; Kresse y Joubert, 1999).

Se utilizó para describir las interacciones entre iones y electrones. Se usaron bases de ondas planas con una energía de corte de 400 eV para todos los elementos. Los cálculos se realizaron en una malla de 3 x 3 x 3 y 5 x 5 x 1 puntos *k* para los sistemas en volumen y superficie, respectivamente. El criterio de convergencia para la energía total se fijó en 1 x 10^{-4} eV. El modelo del volumen del TiO_2 fue una supercelda de 3 x 3 x 3. Para el modelo de la superficie se consideró la (101) ya que es la más estable (Lazzeri et al., 2001), por lo cual se construyó un modelo de suercelda 2 x 1 x 1 de cuatro capas.
El número de átomos en ambos modelos es de 48. Para evitar la interacción entre superficies adyacentes se incluyó un vacío de 16 Å.

Metodología

Debido a que $\rho(\mathbf{r})$ depende de los orbitales moleculares $\psi_i(\mathbf{r})$, y estos a su vez se expanden en orbitales atómicos $\mu(\mathbf{r})$, la densidad electrónica del sistema puede ser representada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{occ} \sum_{\mu\upsilon} C_{\mu i} C_{\upsilon i}\, \mu(\mathbf{r}) \upsilon(\mathbf{r}) \qquad (5)$$

donde

$$\sum_{i}^{occ} C_{\mu i}\, C\upsilon_i = P_{\mu\upsilon} \qquad (6)$$

con $P_{\mu\upsilon}$ como un elemento de la matriz de densidad **P** y

$$\mu(\mathbf{r})\upsilon(\mathbf{r}) = S_{\mu\upsilon} \qquad (7)$$

con $S_{\mu\upsilon}$ como un elemento de la matriz de traslape **S**. De esta forma, la densidad electrónica del sistema es evaluada como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\upsilon} P_{\mu\upsilon} S_{\mu\upsilon} \qquad (8)$$

Una vez evaluada la densidad total del sistema, la densidad electrónica de cada átomo $\rho_a(\mathbf{r})$ se obtiene a través de la asignación de puntos de la malla a cada átomo, ésta se realiza por medio del seguimiento del gradiente de la densidad a partir de cada punto de la malla, dicho seguimiento concluye para cada punto del gradiente en una posición nuclear. Además de lo anterior, se emplea el factor de probabilidad $f_a(\mathbf{r}_a)$ de asignar un electrón en la posición $\mathbf{r}_a$ al átomo a a partir de

$$\beta(\mathbf{r}) = 1 - \sum_{a,L} f_a(\mathbf{r}_a)$$

con

$$f_a(\mathbf{r}_a) = \frac{\rho_a(\mathbf{r}_a)}{\rho(\mathbf{r})}$$

de forma que

$$\rho_a(\mathbf{r}_a) = f_a(\mathbf{r}_a)\rho(\mathbf{r})$$

donde los valores de $\rho_a(\mathbf{r}_a)$ se ajustan a los correspondientes de los átomos y/o iones de referencia, los cuales son una densidad promedio simétricamente esférica $\rho_a^{esf}(\mathbf{r}_a)$. De lo anterior se observa que debido a que la densidad atómica depende de la densidad total del sistema y ésta a su vez de la cantidad de puntos de la malla, $\rho_a(\mathbf{r}_a)$ es independiente del conjunto de bases empleadas.

Resultados y discusión

Considerando los detalles computacionales, en la figura 2 se presenta la geometría optimizada del TiO_2 del modelo de anatasa en el cual se aprecian los diferentes tipos de coordinación de los átomos de Ti y O en el volumen y la superficie. A nivel de volumen, los átomos de Ti y O se encuentran hexa-coordinados y tri-coordinados de manera respectiva.

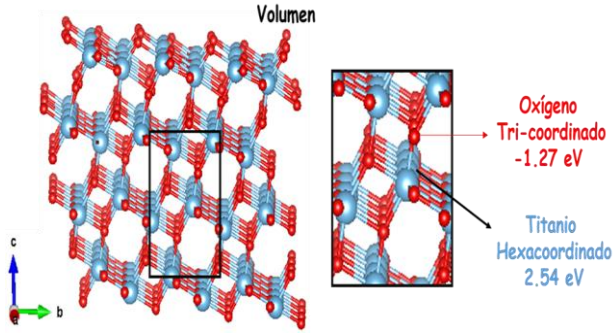


Figura 2. Geometría optimizada del modelo de TiO_2 donde se muestra un acercamiento del volumen.

Los valores de las cargas parciales en eV obtenidos con el método DDEC se muestran en el recuadro. Como se observa, los valores de las cargas atómicas parciales calculados a nivel de volumen concuerdan con el comportamiento químico esperado. Los átomos de oxígeno presentan valores negativos mientras que en los titanios este valor es positivos. En la tabla 1 se presentan los promedios de los valores de las cargas atómicas parciales calculados a nivel de volumen y superficie para los distintos tipos de coordinaciones presentes en los sistemas.

Tabla 1. Cargas parciales de oxígeno y titanio dependiendo de su coordinación.

Volumen		Superficie	
Átomo	Carga (eV)	Átomo	Carga (eV)
O, Coordinación 3	-1.27	O, Coordinación 2	-1.07
		O, Coordinación 3	-1.30
Ti, Coordinación 6	2.54	Ti, Coordinación 5	2.44
		Ti, Coordinación 6	2.48

A nivel de superficie la coordinación de los átomos de Ti y O cambia, presentándose dos casos para cada átomo. El Ti se encuentra penta- y hexa-coordinado, mientras que en el oxígeno la coordinación es con dos o tres titanios, (Figura 3).

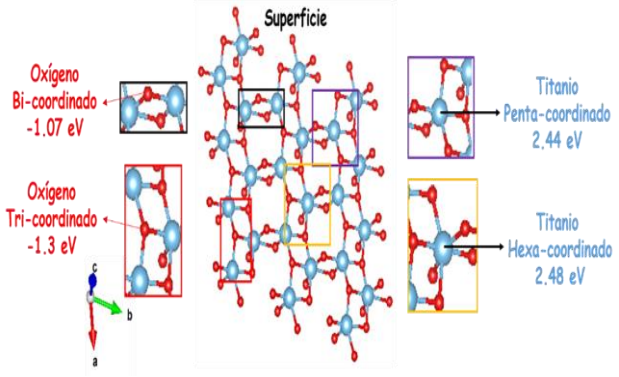


Figura 3. Vista superior de la geometría optimizada del modelo de TiO_2 donde se muestra las diferentes cordinaciones de los átomos de oxígeno y titanio, así como sus cargas parciales calculadas con el método DDEC.

Esta diferencia en la coordinación modifica las cargas parciales en los átomos de la superficie. Debido a que en la superficie los átomos de oxígeno tri-coordinados se enlazan al menos a un átomo de titanio penta-coordinado, la transferencia de carga del Ti al O es mayor en este caso que respecto al volumen, dando como resultado que este tipo de oxígeno sea el que presenta la carga negativa parcial (-1.3 eV) más considerable, mientras que el titanio penta-coordinado es quien retiene la menor cantidad de carga (2.44 eV) de todos los átomos metálicos en el sistema. Si bien los Ti hexa-coordinados de la superficie mantienen menor carga (2.48 eV) que en el volumen (2.54 eV), los átomos de oxígeno bi-coordinados en la superficie al estar enlazados con éstos son los que presentan la carga negativa (-1.07 eV) menos considerable.

Conclusiones

En este trabajo se presentó el análisis de carga de un modelo de TiO_2 en su fase anatasa obtenido por medio de la DFT y el método DDEC, el cual es independiente de las funciones de base empleadas debido a que las densidades atómicas son función de la densidad electrónica total del sistema.

Con esta metodología las cargas parciales de los átomos mantienen el comportamiento químico esperado, es decir, los átomos de oxígeno presentan cargas parciales negativas y los metales, como en este caso el titanio, exhiben cargas positivas.

Gracias a que el método DDEC no depende de las funciones de base usadas para los átomos del sistema, se pueden establecer diferencias en las cargas parciales de los átomos dependiendo de la coordinación y ambiente (volumen o superficie) en que estos se encuentren.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa por el tiempo de cómputo en la supercomputadora Yoltla.

Referencias

Bader R.F.W. (1990). Atoms in molecules: a quantum theory. Oxford: Clarendon Press. xviii, 438

Becke A.D. (1986). Density functional calculations of molecular bond energies, *Journal of Chemical Physics*, vol. 84, 8, 4524–4529.

Becke A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38, 6, 3098–3100.

Blöchl P.E. (1994). Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 50, 24, 17953–17979.

Hernández Aguilar J., Domínguez Soria V.D., (2017). Haciendo visible la densidad electrónica, Tendencias en Docencia e Investigación en Química, QM637-QM642

Hirshfeld F.L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge-densities. *Theor. Chim. Acta* 44, 129-138

Hohenberg P., Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, 3B, B864–B871.

Kresse G., Furthmüller J. (1996a). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54, 16, 11169–11186,

Kresse G., Furthmüller J. (1996b). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science*, 6, 1, 15–50.

Kresse G., Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, vol. 59, 3:1758–1775.

Kohn W., Sham L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140, 4A, A1133–A1138.

Lazzeri M., Vittadini A., Selloni A., (2001). Structure and energetics of stoichiometric TiO_2 anatase surfaces, *Physical Review B*, vol. 63, 15:155409 Erratum: *Physical Review B*, 65, 11, 119901

Löwdin P-O. (1970). On the Nonorthogonality Problem. *Advances in Quantum Chemistry*, ed. L Per-Olov, Academic Press., 5, 185-99,

Mortier W.J., Ghosh S.K., Shankar S. (1986). Electronegativity equalization method for the calculation of atomic charges in molecules, Journal of the American Chemical Society 108, 4315-4320.

Mulliken R.S., (1955). Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions,1. *J. Chem. Phys.* 23, 1833-1840.

Perdew J.P., (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, 33, 12, 8822–8824.

Perdew J.P., Yue W., (1986). Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation, *Physical Review B*, 33, 12, 8800–8802.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., (1996). Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*,77, 18, 3865–3868.

Rappe A.K., Goddard W.A., (1991). Charge equilibration for molecular dynamics simulations *Journal of Physical Chemistry*, 95, 3358-3363.

Wilmer C.E., Kim K.C., Snurr R.Q., (2012). An Extended Charge Equilibration Method. *J.Phys. Chem. Lett.* 3, 2506-2511.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Acosta Najarro Dwight Roberto · 289, 588
Aguilar Sánchez Miriam · 456, 466, 471, 483
Aguilar Sánchez Rocío · 432
Aguilar-González Luis Faith · 301
Aguilar-Martínez Octavio · 270, 305
Aguillón Rodríguez Paola · 389
Alejo Hernández Moisés Alejandro · 389
Almaraz Girón Marco Antonio · 509
Alonso Blas Rodrigo · 524
Alonso Ojeda Saúl · 524
Altamirano Guerrero Gerardo · 488
Ángeles Beltrán Deyanira · 275, 282, 554, 570
Ávila Jiménez Miguel · 370

B

Báez Pimiento Sandro · 509
Baeza Pérez Rubén de Jesús · 466, 483
Barceló Quintal Icela Dagmar · 325
Barrera González Adail · 362, 389
Barrera–Calva Enrique · 503
Barrios Alfaro Gema · 416, 421
Bello García Luis Antonio · 559
Bernès Fluoriot Sylvain Jean · 410, 416, 421, 536

C

Caballero-Dorantes Carlos Alberto · 270, 305
Cabrera Hilerio Sandra Luz · 432
Carreto Cortés José Martín Enrique · 362, 395, 399, 404
Castañón Alonso Sandra Luz · 509
Castro Cisneros Iván · 339
Cerna Cortez Jorge Raúl · 432
Cerón Rivera Margarita · 416
Cervantes Cuevas Humberto · 289, 588
Chávez Alcalá José Federico · 494
Chávez Carvayar José Álvaro · 339
Chávez Esquivel Gerardo · 289, 588
Chávez García María de Lourdes · 356, 362, 389, 399
Chávez Martínez Margarita · 370, 381
Conde Gallardo Agustín · 344
Contreras Larios José Luis · 438
Corona Sánchez Ricardo · 549, 554, 559, 564
Cortés Martínez Alejandro · 447
Cruz Colín María del Rocío · 370
Cruz Guerrero Harum Hueman · 456

D

De la Huerta Hernández Gloria Elena · 339
De la O Gasca Martha · 289, 588
De la Rosa Montiel Johan Samuel · 399
Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio · 426
Delgado Reyes José Francisco · 575
Díaz Ramos Uriel Eduardo · 381
Díaz Valdés Elvia · 344
Domínguez Ortiz Armando · 509
Domínguez Soria Víctor Daniel · 603

E

Esparza Schulz Juan Marcos · 509
Espinoza–Tapia Julio César · 503
Estrada Flores Miriam · 349, 579

F

Flores Bustamante Antonio · 514
Flores Manuel Fermín · 421
Flores Moreno Jorge Luis · 596

G

Gabriel Calixto Ivonne Yegsenia · 310
Galván Ortiz Nour Citlalli Laksmi · 596
Gaona Acosta Dania Itzel · 333
Gárate Morales José Luis · 432, 536
Garay-Rodríguez Maritza · 264
García Mejía Tania Ariadna · 362, 395, 399
García Robledo Jaime Francisco · 488, 494
Garfias García Elizabeth · 456, 466, 471, 483
Gaytan Vargas Fabian Pastor · 404
Godínez García Andrés · 289
Gómez Pliego Raquel · 575

Gómora Herrera Diana Rosa · 596
González García Federico · 540
González Mancera Guillermina · 494
González Torres Julio César · 603
González Zapién Karen Sofía · 318
Goñi Cedeño Hermilo · 381
Guillen Cervantes Ángel · 344
Guillén Guillén Marilia · 426
Gutiérrez Carrillo Atilano · 549, 554, 559, 564
Gutiérrez-Arzaluz Mirella · 270, 296, 301, 305
Guzmán Barba Tonantzi · 349, 579

H

Hernández Galván Miguel Ángel · 438, 447
Hernández Martínez Leonardo · 370, 381
Hernández Pedroza Mayra · 275
Hernández Pérez Isaías · 339, 519, 524
Hernández Rojas María Elena · 509
Hernández–Jiménez Miguel Sergio · 503
Holguín Quiñones Saúl · 532
Höpfl Herbert · 410
Hurtado López Grissel · 514

K

Kaziev Garry Z. · 532

L

Lapidus Lavine Gretchen Terri · 476
Lara Corona Víctor Hugo · 549, 570
Lomas Romero Leticia · 554, 559, 564, 570
López González José Antonio · 471
López Martínez Marco Antonio · 310, 318, 325
López Pérez Lidia · 333
López Ruiz Manuel de Jesús · 514, 519
Luna-Mora Ricardo · 575

M

Manríquez Ramírez María Elena · 349, 579
Marin López Abigail · 476
Martínez Ramírez Ismael · 344
Martínez Serrato Ricardo Eduardo · 333
May Lozano Marcos · 310
Mejía García Concepción · 344
Meléndez Badillo Ángel Misael · 524
Mendoza Merlos Carlos · 549
Monroy Córdova Luís Felipe · 395
Monroy Mendieta María Magdalena · 381
Montoya Sánchez Karen Guadalupe · 570
Mora Rodriguez Asiloé Jasmina · 426
Morales Sánchez Leticia Andrea · 532
Morales–Ibarria Marcia Guadalupe · 503
Mugica-Álvarez Violeta · 264, 296, 301, 305
Muñoz Andrade Juan Daniel · 466

N

Naranjo Castañeda Felix Antonio · 532
Negrón Silva Guillermo Enrique · 549, 559, 564, 570
Nolasco Fidencio Juan Jesús · 575

O

Olivares Guadarrama Guadalupe Itzayana · 318
Ortiz Romero Vargas María Elba · 318
Ortiz-Islas Emma · 579

P

Padilla Ramírez Amando José · 514, 519, 524
Palacios Escalante Jill · 536
Panamá Armendáriz Mauricio Iván · 514, 519, 524
Penieres Carrillo José Guillermo · 575
Percino Zacarías María Judith · 416, 421

R

Ramírez Quirós Yara · 318
Ramos Mendoza Jesús Arturo · 438, 447
Rangel Torres Gilberto · 466, 471, 483
Rangel-Contreras Verónica · 264, 296
Reyes Santoyo Ana Belen · 356
Reza San Germán Carmen Magdalena · 349, 579
Ríos Guerra Hulme · 575
Rivera-Montenegro Laura Alejandra · 301
Rodríguez Flores Tatiana · 339
Rodríguez González Abigail · 389
Rodríguez Ortiz Gabriel · 488
Rodríguez-Carrasco Estefanía · 305
Rojas García Elizabeth · 275, 282
Rojas Hugo · 461
Rojas Valencia Oscar Guadalupe · 349
Rojas-Trigos Bruno · 270, 296
Romero Ibarra Josué Esau · 540
Ruíz Tamayo Agustín Gerardo · 494

S

Salas Reyes Antonio Enrique · 488, 494
Salcedo Luna María Cecilia · 370, 404
Sampedro-Duran Javier · 264
Sánchez Eleuterio Alma · 549, 554, 559, 564
Sánchez Fuentes Cinthia Erika · 596
Sánchez Ordaz Miriam · 564
Sánchez-Guadarrama María Obdulia · 410, 536
Sánchez–Viveros José Manuel · 503
Santana Cruz Alejandra · 596
Santiago Lozano Betzaida · 282
Santillán Baca Rosa · 570
Santoyo Salazar Jaime · 344
Segura Bailón Brenda Anahí · 476
Serratos Álvarez Iris Natzielly · 540
Solís Correa Hugo Eduardo · 325
Soriano Santiago Miriam · 540
Sosa-Rivadeneyra Martha Virginia · 410, 416, 421
Soto Estrada Ana María · 540
Soto Rivera Mónica Mayté · 310
Soto Téllez María de la Luz · 370, 381
Stepnova Ana F. · 532
Suárez Meneses Jesús Valerio · 399

T

Terrés Rojas Eduardo · 275
Tolentino Vázquez Sandy · 325
Torres Salcedo Yolanda · 410
Torres-Rodríguez Miguel · 264, 270, 301, 305
Trejo Valdez Martín · 579

V

Valdez Rodríguez Socorro · 461
Varela Caselis Jenaro · 410, 416, 421
Vargas Arista Benjamín · 471, 483
Vázquez Martínez Alejandro Jonathan · 588
Vega Ángeles Antonio · 483
Vera Aguilar Selene Berenice · 494
Vera Sánchez Mayra · 389
Vigueras–Ramírez Juan Gabriel · 503
Villanueva Pérez Omar Enrique · 488
Villarreal Carmona Scarlet · 554
Viniegra Ramírez Margarita · 540

X

Xustalev Victor N. · 532

Y

Ybieta Olvera Luis Fernando · 289

Z

Zuñiga Villareal Noé · 536

QUÍMICA DE LA VIDA

Contenido

Bioquímica ____ ***614***

Estudio conformacional de la lisozima, por dicroísmo circular, en función de la temperatura a diferentes valores de pH ____ 615

Modelado de la interacción de albúmina de suero de bovino (BSA) con diferentes combinatorias en la estructura de pirrol sintetizado por plasma (PPPy) ____ 621

Estandarización de RT-PCR durante la expresión diferencial de genes en el proceso de hidratación-deshidratación de *Ferocactus peninsulae* y *Ferocactus recurvus* ____ 628

Interacción de la catecol o-metiltransferasa (COMT) con diversos inhibidores evaluada mediante cálculos computacionales ____ 635

Biotecnología ____ ***641***

Estudio comparativo del cultivo de rábano (*Raphanus sativus L.*) bajo condiciones de invernadero con aplicación de hidroponía, vermicomposta y *Azotobacter sp.* ____ 642

Microbiología ____ ***650***

Estandarización de qPCR para el diagnóstico de patógenos transmitidos por garrapatas ____ 651

Evaluación de un consorcio microbiano en la remoción de Cr (VI) en agua sintética ____ 657

Evaluación *in vitro* del efecto antagonista de bacterias marinas contra *Vibrio parahaemolyticus* AHPND ____ 667

Evaluación *in vitro* de extractos de plantas medicinales contra *Trypanosoma cruzi*, agente causal de la enfermedad de Chagas ____ 677

Efecto inhibitorio de los aceites esenciales de *Citrus sinensis* sobre *Streptococcus mutans* y *Staphylococcus epidermidis* ____ 686

Química de alimentos ____ ***693***

Contenido de prolina en zumos comerciales y néctares de naranja como parámetro de genuinidad ____ 694

Evaluación del cloruro de calcio a diferentes concentraciones en poscosecha de guayaba (*Psidium guajava L.*) con diferentes temperaturas ____ 699

Química de medicamentos y salud ____ ***706***

Actividad biológica del aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*) ____ 707

Formulación y caracterización de sistemas autoemulsionables para mejorar la solubilidad y absorción de Prazicuantel ____ 714

Embrioprotección del suero de leche en desarrollo embrionario de *Gallus gallus domesticus* expuestos a diclofenaco ____ 724

Toxicidad de malatión en gónada y alevines de *Poecilia reticulata* hembra ____ 731

Química de productos naturales ____ ***738***

Actividad antimicrobiana y antioxidante de extractos etanólicos de hoja de *Arbutus xalapensis Kunt, Mimosa malacophylla Gray* y *Teucrium cubense Jacquin* ____ 739

Hidrocoloides extraídos de *Opuntia robusta* y su actividad antioxidante ____ 748

ÍNDICE DE AUTORES ____ ***755***

Bioquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estudio conformacional de la lisozima, por dicroísmo circular, en función de la temperatura a diferentes valores de pH

Tello Solís Salvador Ramón*, Navarrete Mondragón Reyna del Carmen

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:
16/agosto/2019

Aceptado:
07/septiembre/2019

Palabras clave:
Lisozima, dicroísmo circular

Keywords:
Lysozyme, circular dichroism

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron los cambios conformacionales en la estructura secundaria de la lisozima en solución acuosa, por medio de dicroísmo circular en el ultravioleta lejano (190 a 240 nm), en función de la temperatura a valores de pH 4, 7 y 10. Los espectros de dicroísmo circular fueron analizados utilizando el algorítmo *CDSSRT* para la obtención del contenido de estructura secundaria a cada valor de pH y a cada temperatura. Se observa que la estructura secundaria de la lisozima es estable a temperaturas menores a 70 °C. El proceso de desnaturalización-renaturalización térmica fue reversible a los tres valores de pH estudiados.

ABSTRACT

In this work we studied the conformational changes in the secondary structure of lysozyme in aqueous solution, using circular dichroism spectroscopy (190-240 nm), in temperature function at pH values 4, 7 and 10. Circular dichroism spectra were analyzed using the *CDSSRT* algorithm to obtain the secondary structure content at each pH value and at each temperature. It is observed that the secondary structure of lysozyme is stable at temperatures below 70 ° C. The process of denaturing and thermal renaturation of lysozyme was reversible at the three pH values studied.

Introducción

Lisozima

La lisozima incluye a un grupo de enzimas que catalizan la hidrólisis de enlaces glicosídicos β (1→ 4) de los polisacáridos de la pared celular bacteriana. La lisozima proviene del huevo de gallina, o en ocasiones se puede encontrar en algunos componentes de fluidos corporales; es una proteína pequeña con 129 residuos de aminoácidos, la estructura se estabiliza por cuatro puentes de disulfuro, los cuales se mantienen durante la desnaturalización térmica (figura 1) (Phillips, 1967).

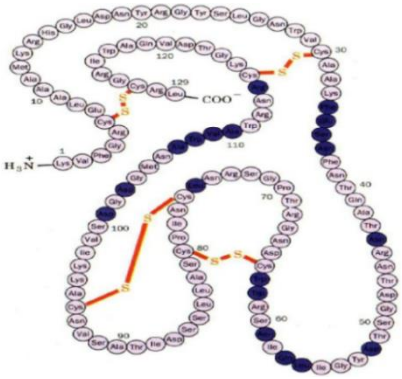


Figura 1. Estructura primaria de la lisozima de huevo de gallina *Gallus gallus*.

La molécula, presenta una estructura tridimensional aproximadamente helicoidal, con dimensiones 30 x 30 x 45Å (figura 2) (Chantal *et al.,* 2007). Hay alfa-hélices y algunas regiones de la cadena tienen conformación de lámina beta extendida·

Su rasgo más llamativo es una hendidura, en el sitio de fijación o unión del sustrato que a traviesa la cara de la molécula, siendo su plegamiento más complejo. En la hendidura se unen 6 residuos de polisacárido por medio de puentes de hidrógeno con diferentes grupos de los residuos de aminoácidos de la proteína.

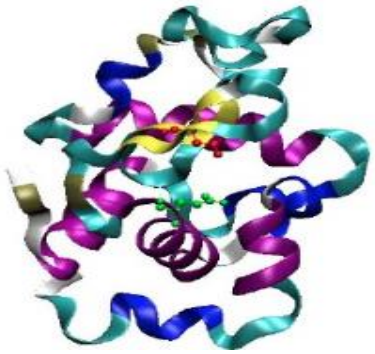


Figura 2. Modelo molecular de la lisozima de huevo de *Gallus gallus*.

Dicroísmo circular (DC)

El dicroísmo circular es un fenómeno que se produce cuando los cromóforos en un entorno asimétrico interactúan con la luz polarizada. En proteínas, los principales grupos ópticamente activos son los enlaces amida del esqueleto peptídico y las cadenas laterales aromáticas. Los polipéptidos y las proteínas tienen regiones donde los cromóforos peptídicos están en arreglos altamente ordenados, tales como α-hélices o láminas β-plegadas. Dependiendo de la orientación de los enlaces peptídicos en las matrices, las transiciones ópticas del enlace amida se pueden dividir en múltiples transiciones, las longitudes de onda de las transiciones se pueden aumentar o disminuir, y la intensidad de las transiciones se puede aumentar o disminuir (Fasman, 1996). Como consecuencia, muchos motivos de estructura secundaria comunes, como la α–hélice, las hojas β plegadas, los giros β y la poli-L-prolina II (P2), tienen espectros de CD muy característicos (Chen, 1971; Hennessey y Johnson, 1981; Provencher, 1981).

En este trabajo se estudiaron los conformacionales, de la lisozima, por dicroísmo circular en la región del ultravioleta-visible, a valores de pH 4, 7 y 10 en función de la temperatura.

Metodología

Lisozima

La lisozima de huevo de gallina (*Gallus gallus*) se obtuvo de Sigma-Aldrich Sigma (E.C.3.2.1.17) y se disolvió en agua desionizada ajustada con HCl o NaOH a pH 4, pH7 o pH 10. La concentración de lisozima se determinó espectrofotométricamente por ultravioleta-visible usando $E^{(280nm,\,1\%)}$ 26.4 [Tello Solís, 2008].

Los espectros de dicroísmo circular de las diferentes disoluciones de lisozima (pH 4 o pH 7 o pH 10), se obtuvieron en un espectropolarímetro Jasco J 715 A (Japón), equipado con un controlador de temperatura tipo Peltier, en la zoma del ultravioleta lejano (190-240 nm), a cada valor de pH se obtuvieron espectros en un intervalo de temperaturas de 25 °C a 80 °C. Para establecer la reversibilidad del proceso se enfrió cada muestra a 25 °C y se obtuvo el correspondiente espectro de DC. Se utilizó una celda de recorrido óptico de 0.2 cm.

Resultados y discusión

Estudios conformacionales por dicroísmo circular de la lisozima a pH 4, 7 y 10

Los espectros de DC en la región del ultravioleta lejano (190-240 nm), para la determinación del contenido de

estructura secundaria y el estudio del cambio conformacional en función del pH, se realizaron a 25 °C. Las concentraciones de lisozima utilizadas fueron las reportadas en la tabla 1. A cada espectro de DC (promedio de 10 barridos), de las diferentes muestras de lisozima, se le restó la línea base correspondiente (espectro DC de agua a cada pH). Los espectros de DC son reportados como elipticidad por residuo medio [θ_{mwr}] con unidades: (grados cm^2 dmol^{-1}), la cual fue calculada utilizando la ecuación:

$$[\theta_{mwr}] = \frac{(\text{Elipticidad})\ (0.1)\ (\text{MWR})}{(L)\ (conc)}$$

Donde:

Elipticidad: espectro DC muestra (mº)- espectro DC línea base (mº)"

MWR = masa promedio de los residuos de aminoácido 108.6 g/mol.

L = longitud de la celda (0.2 cm).

conc = concentración de proteína (mg/mL).

Tabla 1. Concentraciones de disoluciones de lisozima a diferentes valores de pH, utilizadas en los estudios conformacionales.

Lisozima	Concentración (mg/mL)
pH 4	0.079
pH 7	0.073
pH 10	0.062

En la figura 3 se presentan los espectros de DC de la lisozima a pH 4, 7 y 10 a 25 °C. Se observa una banda negativa principal a 207 nm y un hombro negativo a 220 nm con una banda positiva pronunciada a 192 nm. Las características espectrales observadas corresponden a las de una proteína con estructura secundaria, tipo alfa + beta, es decir, regiones separadas ricas en hélices alfa, separadas de regiones ricas en hoja beta (Hennessey y Johnson, 1981). En la tabla 2 se presenta el contenido de estructura secundaria para la lisozima a pH 4, 7 y 10 a 25 °C, calculada por el método *CDSSTR*, disponible en *DICHROWEB* (Sreerama y Woody, 2000), se puede observar que no hay cambios significativos en la conformación de la lisozima en función del pH.

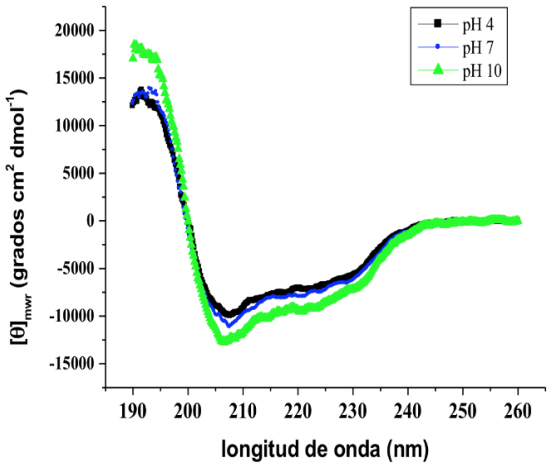


Figura 3. Espectros DC en la región del ultravioleta lejano, de lisozima a pH 4, 7 y 10 a 25 °C.

Tabla 2. Contenido de estructura secundaria para la lisozima a pH 4, 7 y 10 a 25 °C. Alfa = alfa-hélice, Beta (1) = hoja beta antiparallela, beta (2) = hoja beta paralela

	pH 4	pH 7	pH 10
Alfa	0.32	0.34	0.40
Beta (1)	0.12	0.09	0.06
Beta (2)	0.07	0.06	0.05
Giros Beta	0.16	0.18	0.18
Estructura irregular	0.33	0.31	0.29
NRMSD	0.018	0.016	0.016
Total	1.0	0.98	0.98

En la figura 4, se presenta el espectro experimental de DC para la lisozima a 25 °C y pH 4 y el espectro calculado de DC, por el método *CDSSTR*, disponible en *DICHROWEB (*Sreerama y Woody, 2000), como se observa los espectros de DC son superponibles, el mismo comportamiento se observó a pH 7 y 10.

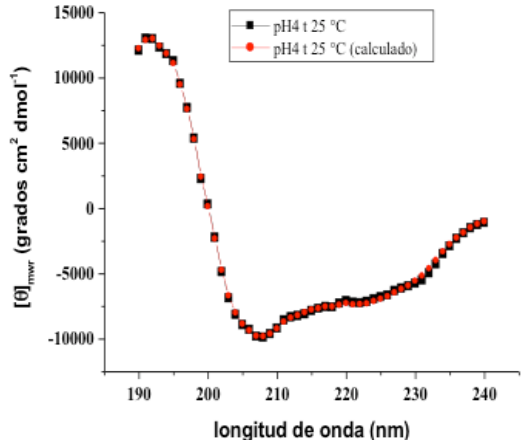


Figura 4. Espectro DC de lisozima a pH 4 a 25 °C, experimental y calculado usando el algoritmo *CDSSTR*.

Estudios conformacionales de la lisozima a pH 4, 7 y 10, en función de la temperatura

En la figura 5 se presentan los espectros de dicroísmo circular de la lisozima a pH 4 a diferentes temperaturas (25, 40, 60, 70 y 80 °C), el proceso de desnaturalización-renaturalización fue reversible, después de calentar a 80 °C seguido de un enfriamiento a 25 °C. En la tabla 3 se presenta el contenido de estructura secundaria para la lisozima a pH 4 en función de la temperatura, calculada por el método *CDSSTR*, se puede observar que cambios importantes en la conformación de la lisozima a pH 4 se presentan a temperaturas mayores o igual a 70 °C, en donde hay cambios en las magnitudes espectrales en las tres señales importantes 197, 207 y 220 nm (figura 5 (B)). Además, se observa que el proceso de desnaturalización-renaturalización térmica es reversible.

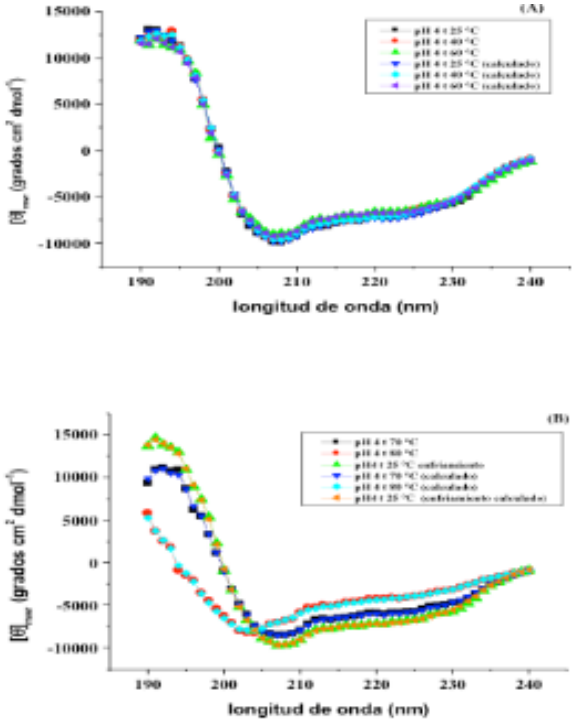


Figura 5. Espectros de dicroísmo circular, experimentales y calculados por *CDSSRT*, de la lisozima a pH 4, a diferentes temperaturas. **A** 25, 40 y 60 °C**. B** 70, 80 °C y enfriamiento a 25 °C.

Tabla 3. Contribución de la estructura secundaria de la lisozima a pH 4. Alfa = Alfa-hélice, Beta (1)= hoja beta antiparalela, Beta (2) = hoja beta paralela, GB = giros beta, EI = estructura irregular, enf = enfriamiento.

T (° C)	Alfa	Beta (1)	Beta (2)	GB	EI	Total (NRMSD)
25	0.32	0.12	0.07	0.16	0.33	1.0 (0.018)
40	0.33	0.12	0.07	0.15	0.34	1.01 (0.021)
60	0.33	0.11	0.06	0.15	0.34	0.99 (0.023)
70	0.23	0.16	0.08	0.17	0.34	1.0 (0.026)
80	0.06	0.16	0.09	0.18	0.49	0.98 (0.037)
25 enf	0.31	0.12	0.07	0.17	0.33	1 (0.015)

En la figura 6 se presentan los espectros de dicroísmo circular de la lisozima a pH 7 en función de la temperatura (25, 40, 60, 70 y 80 °C), el proceso de desnaturalización-renaturalización fue reversible, después de calentar a 80 °C, seguido de un enfriamiento a 25 °C. En la tabla 4 se presenta el contenido de estructura secundaria para la lisozima a pH 7 en función de la temperatura, calculada por el método *CDSSTR*, se puede observar que cambios importantes en la conformación de la lisozima a pH 7 se presentan a temperaturas mayores o igual a 80 °C. Además, se observa que el proceso de desnaturalización-renaturalización térmica es reversible, con una recuperación de estructuras secundarias del 95 %.

Tabla 4. Contribución de la estructura secundaria de la lisozima a pH 7. Alfa = Alfa-hélice, Beta (1)= hoja beta antiparalela, Beta (2) = hoja beta paralela, GB = giros beta, EI = estructura irregular, enf = enfriamiento.

T (°C)	Alfa	Beta (1)	Beta (2)	GB	EI	Total (NRMSD)
25	0.34	0.09	0.06	0.18	0.31	0.98 (0.016)
40	0.35	0.10	0.07	0.18	0.31	1.01 (0.016)
60	0.36	0.12	0.08	0.16	0.29	1.0 (0.023)
70	0.33	0.15	0.08	0.17	0.37	1.0 (0.025)
80	0.07	0.13	0.08	0.17	0.54	0.99 (0.040)
25 enf	0.25	0.14	0.08	0.17	0.36	1 (0.019)

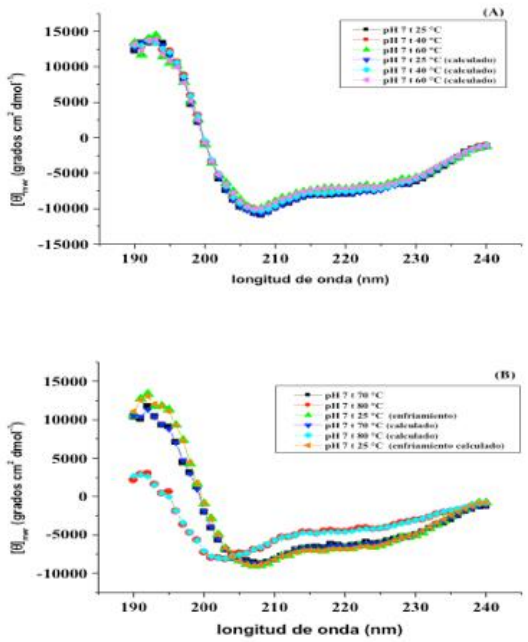


Figura 6. Espectros de dicroísmo circular, experimentales y calculados por *CDSSRT*, de la lisozima a pH 7 a diferentes temperaturas. **A** 25, 40 y 60 °C; **B** 70, 80 °C y enfriamiento a 25 °C.

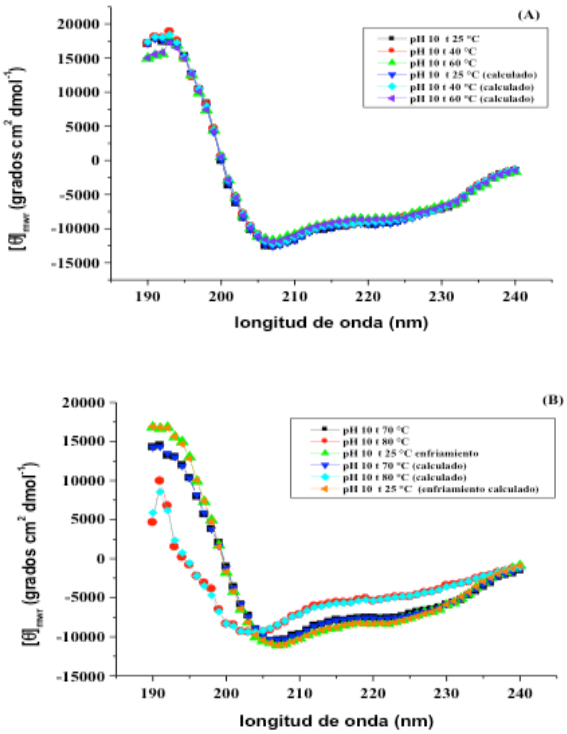


Figura 7. Espectros de dicroísmo circular, experimentales y calculados por *CDSSRT*, de la lisozima a pH 10 a diferentes temperaturas, **A** 25, 40 y 60 °C; **B** 70, 80 °C y enfriamiento a 25 °C.

En la figura 7 se presentan los espectros de dicroísmo circular de la lisozima a pH 10 en función de la temperatura (25, 40, 60, 70 y 80 °C), el proceso de desnaturalización-renaturalización fue reversible, después de calentar a 80 °C seguido de un enfriamiento a 25 °C. En la tabla 5 se presenta el contenido de estructura secundaria para la lisozima a pH 10 en función de la temperatura, calculada por el método *CDSSTR,* se puede observar que cambios importantes en la conformación de la lisozima a pH 10 se presentan a temperaturas mayores o igual a 80 °C. Además, se observa que el proceso de desnaturalización-renaturalización térmica es reversible.

La reversibilidad del proceso se puede deber a que los cuatro puentes disulfuro que se presentan en la estructura primaria de la lisozima, no se pierden durante la desnaturalización térmica, por lo que el desdoblamiento de la enzima tiene limitaciones estructurales de movimiento, y que al descender la temperatura del sistema facilita la renaturalización de la lisozima, siendo el proceso total desnaturalización-renaturalización térmica, reversible a los tres valores de pH estudiados (tablas 3, 4 y 5).

Tabla 5. Contribución de la estructura secundaria de la lisozima a pH 10. . Alfa = Alfa-hélice, Beta (1)= hoja beta antiparalela, Beta (2) = hoja beta paralela, GB = giros beta, EI = estructura irregular, enf = enfriamiento.

T (º C)	Alfa	Beta (1)	Beta (2)	GB	E I	Total (NRMSD)
25	0.40	0.06	0.05	0.18	0.29	0.98 (0.016)
40	0.41	0.09	0.06	0.15	0.29	1 (0.016)
60	0.41	0.08	0.06	0.19	0.26	1 (0.016)
70	0.33	0.10	0.07	0.16	0.34	1 (0.020)
80	0.07	0.18	0.11	0.17	0.46	0.99 (0.062)
25 enf	0.35	0.10	0.07	0.16	0.31	0.99 0.014

Conclusiones

Se observa que la estructura secundaria de la lisozima sufre cambios conformacionales importantes en función de la temperatura, a cada uno de los valores de pH estudiados. A pH 4, los cambios considerables en α-hélice se dan a partir de temperaturas mayores a 60 °C,

mientras que a pH 7 y pH 10, los cambios importantes ocurren a temperaturas mayores o iguales a 70 °C.

Los estudios conformacionales por dicroísmo circular, de la lisozima en disolución, en función de la temperatura a valores de pH 4, 7 y 10, muestran que en cada valor de pH el ciclo del proceso de desnaturalización-renaturalización térmica es reversible.

Referencias

Chantal, A., Monchois, V., Byrne, D., Chenivesse, S., Lembo, F., Lazaroni, J. C., Claverie, J. M. (2007). Structure and evolution of the Ivy protein family, unexpected lysozyme inhibithors in Gram-negative bacteria. PNAS., 104(15): 6394-6399.

Chen Y.H. (1971) A new approach to the calculation of secondary structures of globular proteins by optical rotatory dispersion and circular dichroism. Biochem Biophys. Res. Commun, 44: 1285-1291.

Dichroweb: on-line analysis for protein circular dichroism spectra. Recuperado el 30 de mayo del 2019, http://dichroweb.cryst.bbk.ac.uk/html/home.shtml.

Fasman G.D. (1996). Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules. 1st edition. Plenum Press, New York, p. 25-108.

Hennessey J.P., Johnson W.C. (1981). Information content in the circular dichroism of proteins. *Biochemistry.*, 20: 1085–1094.

Phillips D.C. (1967). The hen egg-white lysozyme molecule. *PNAS.*, 57(3): 484-495.

Provencher S.W. (1981). Estimation of globular protein secondary structure from circular dichroism. *Biochemistry.*, 20:33-37

Sreerama, N., Woody, R.W. (2000). Estimation of protein secondary structure from CD spectra: Comparison of CONTIN, SELCON and CDSSTR methods with an expanded reference set. *Anal. Biochem.,* 287(2): 252-260.

Tello Solís S.R. (2008). Thermal unfolding of lysozyme studied by UV difference Spectroscopy. The Chemical Educador., 13(1): 16-18.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Modelado de la interacción de albúmina de suero de bovino (BSA) con diferentes combinatorias en la estructura de pirrol sintetizado por plasma (PPPy)

García Martínez Alberto Abraham[1], Olayo González Roberto[2*], Morales Corona Juan,

Guzmán Benavides Laura Noemí[1], Vicente Escobar Jonathan Osiris[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[1*]

[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.

*Autores de correspondencia: oagr@xanum.uam.mx

Recibido
22/agosto/2019

Aceptado
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Albúmina de suero bovino (BSA), polipirrol sintetizado por plasma (PPPy), contribución electrostática.

Keywords:
Bovineserumalbumin (BSA), plasma synthesizedpolypyrrol (PPPy), electrostatic contribution.

RESUMEN

Se ha estudiado la interacción entre el polipirrol sintetizado por plasma (PPPy) con la proteína albúmina de suero bovino (BSA). Esta interacción es importante debido a que el PPPy presenta neuroprotección y mejora la actividad motora en lesiones traumáticas de médula espinal en roedores. Se realizaron estudios de acoplamiento molecular (docking) alrededor de la superficie de BSA con diferentes combinaciones de PPPy generados a partir de la estructura reportada por Kumar et al., (2003) y se evaluó la energía de unión de estos complejos. Los resultados obtenidos indicaron una clara contribución electrostática en los sitios de reconocimiento sobre la superficie de BSA debido a la combinación de tres grupos funcionales (CH3, OH y NH2) presentes en los confórmeros de PPPy. Es importante mencionar que estos resultados complementan evidencias experimentales y computacionales de nuestro grupo de investigación.

ABSTRACT

The interaction between plasma synthesized polypyrrol (PPPy) with bovine serum albumin protein (BSA) has been studied. This interaction is important because PPPy exhibits neuroprotection and improves motor activity in traumatic spinal cord lesions in rodents. Docking studies were made around of surface of BSA with different combinations of PPPy generated from the structure reported by Kumar et al., (2003) and the binding energy of these complexes was evaluated. The results indicated a clear electrostatic contribution at the recognition sites on the surface of BSA due to the combination of three functional groups (CH3, OH and NH2) present in the PPPy conformers. It is important to mention that these results complement the experimental and computational evidence obtained in our research group.

Introducción

La albúmina de suero de bovino (BSA por sus siglas en inglés) es una proteína de transporte compuesta por 583 aminoácidos, posee estructura de α-hélice y tiene un peso aproximado de 66 kDa. La BSA está compuesta de tres dominios donde se encuentran tres cavidades de carácter hidrofóbico. Se ha reportado que en estas cavidades se unen una variedad de ligandos (Wu et al., 2017), (ver figura 1).

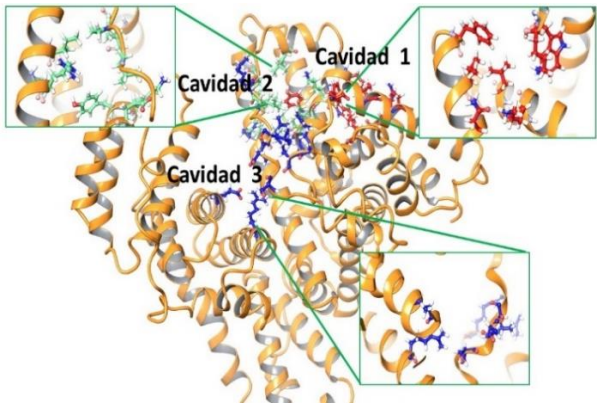


Figura 1. Estructura y cavidades de la albúmina de suero de bovino (BSA), reportada por Kumar et al., (2003).

Además de que ciertos ligandos se unen a BSA, esta proteína puede anclarse a materiales como el pirrol polimerizado por plasma (PPPy) (ver figura 2) el cual, es un biomaterial que tiene la capacidad de mejorar las funciones motoras y sensoriales en lesiones traumáticas de medula espinal (Zhang et al., 1998, Álvarez et al, 2015).

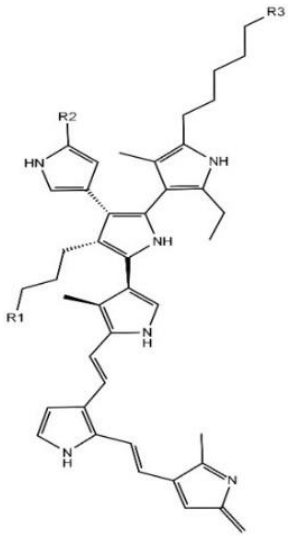


Figura 2. Estructura química del pirrol polimerizado por plasma (PPPy).

Experimentalmente se ha estudiado el sistema BSA-PPPy, en donde se demostró que el efecto de la proteína y el polímero promueve el tratamiento de las lesiones en médula espinal en roedores. Dichos estudios se realizaron a través de análisis superficiales y reológicos. Los estudios de superficie estuvieron basados en técnicas fisicoquímicas como Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X y ángulo de contacto. Los estudios de reología se realizaron entre el PPPy en combinación con la BSA de rata (Fabela et al., 2017).

Por otro lado, en nuestro grupo se publicó previamente un estudio computacional sobre la interacción molecular en las cavidades hidrofóbicas de BSA con dos modelos combinatorios de PPPy. El primer modelo en la estructura de PPPy consistió en sustituir (CH_3), hidroxilo (OH) y amino (NH_2) aleatoriamente en R1, R2 y R3 como se muestra en la figura 2. En el segundo modelo combinatorio, se sustituyeron los grupos nitrilo (C≡N), hidroxilo (OH) y amino (NH_2). Se observó que los grupos funcionales que favorecieron la unión BSA-PPPy fue el modelo combinatorio uno con la siguiente posición de los grupos funcionales R1=OH, R2=CH_3, R3=NH_2 en la estructura de PPPy. También es importante mencionar que en la cavidad uno de la BSA la unión fue muy favorable con la estrcutura de PPPy y donde predominaron las interacciones de tipo hidrofóbico. (Serratos et al., 2018). Cabe mencionar que fue importante probar la estructura determinada por Kumar *et al.,* 2003 en las cavidades de la BSA como control. El estudio de Serratos et al. 2018 permitió establecer dos criterios fundamentales para la continuación del estudio computacional en la interacción de BSA-PPPy: 1) Estudiar la interacción ahora alrededor de la superficie de BSA con la estructura de PPPy y 2) Utilizando el modelo combinatorio uno, el cual ha sido el más favorable como ya se mencionó en el sistema BSA-PPPy. En el presente trabajo, también se varió la posición de CH_3, OH y NH_2 en los sitios de R1, R2 y R3 en la estructura de PPPy, ya que la afinidad se modifica con la posición de los grupos funcionales. Estos estudios de interacción se realizaron a través de estudios de reconocimiento molecular (docking) y con cálculos de energía libre de unión (ΔG_u) de estos complejos. Los resultados indicaron que en la mayoría de los complejos fueron favorecidos con la posición de R1=OH, R2=CH_3 yR3=NH_2; y las interacciones que se establecieron fueron de tipo electrostático alrededor de la superficie de la BSA. Sin embargo, cuando el sitio encontrado estaba cerca de una de las cavidades de BSA, las interacciones fueron de tipo hidrofóbico. Estos estudios han permitido proporcionar una mejor interpretación molecular a los resultados

computacionales obtenidos recientemente sobre la unión de PPPy en las tres cavidades de BSA. Estos estudios exhaustivos permitirán que se construya una red compleja de PPPy utilizando la posición más favorable de los grupos funcionales NH_2, OH y CH_3 e interactúe sobre la superficie de BSA. También, estos resultados complementan experimentos *in vivo* realizados en roedores donde se ha estudiado la interacción BSA con micropartículas de PPPy en el grupo de investigación del Dr. Roberto Olayo en la UAM-I (Fabela et al., 2019).

Metodología

Estudio computacional de la interacción BSA-PPPy

a) Preparación de las estructuras de la BSA y PPPy

Se realizó el análisis computacional utilizando el programa GROMACS (Groningen Machines for Chemical Simulations) mediante una Dinámica Molecular (MD) con el fin de relajar la proteína BSA y la molécula PPPy (obtener energías de minimización), lo anterior se logró a partir del empleo de campos de fuerza de OPLS/aa (The all-atom Optimized Potentials for Liquid Simulations), por ello, se realizaron los siguientes pasos:

1) Con la utilería de GROMACS pdb2gmx se eliminaron las moléculas de agua cristalina del archivo PDB de la BSA. Se empleó al sistema OPLS-AA/L all-atom force field (2001 aminoacid dihedrals), esto con el fin de asignar la topología con los parámetros que este campo de fuerzas incluye.

2) Para solvatar al sistema se empleó la utilería de GROMACS empleando el campo de fuerzas spc216.gro que es un modelo equilibrado de 3 puntos.

3) Los iones agregados para neutralizar al sistema se incluyeron mediante las utilerías de GROMACS en donde se agregaron iones Cl^-.

4) El proceso para minimizar la energía (relajar al sistema) se llevó a cabo mediante una dinámica molecular en la cual las condiciones se muestran a continuación:

La simulación se realizó en el conjunto canónico NVT (número de moléculas, volumen y temperatura constantes). La temperatura del sistema se adaptó al termostato V-rescale (termostato de Berensen modificado) con un tiempo de integración de 0.002 ps. Se manejaron los grupos electrostáticos con PME (Particle Mesh Ewald for long-range electrostatics), se utilizó "lincs" como algoritmo de restricción de enlace, además de un esquema de corte de tipo Verlet con una distancia de primeros vecinos de 1 nm. Esta simulación se llevó a cabo durante 2000 ps con un integrador del tipo "md".
Las condiciones para relajar la mol´cula de PPPy mediante dinámica molecular fueron las siguientes:

1) El desarrollo de la simulación se realizó con el programa GROMACS y el campo de fuerza OPLS/aa.

2) En un ensamble del conjunto canónico NVT con el número de moléculas constante, se empleó un volumen de 3.57 nm y el termostato de Berensen con un tiempo de integración de 0.002 ps. Además, los grupos electrostáticos fueron manejados con PME, con un esquema de corte de tipo Verlet con una distancia de 1.2 nm para primeros vecinos. La dinámica molecular se llevó a cabo durante 4000 ps.

De acuerdo con la figura 2, se generaron tres modelos combinatorios en los sitios R1, R2 y R3 en la estructura de PPPy:

Modelado 1, equivale a R1= OH, R2=NH_2, R3=CH_3

Modelado 2, equivale a R1=CH_3, R2=OH, R3=NH_2

Modelado 3, equivale a R1=NH_2, R2=CH_3, R3=OH

Estos modelos se pueden apreciar en la siguiente figura.

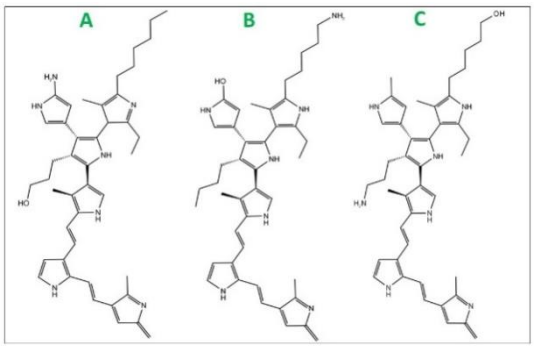


Figura 3. Estructura química y modificada de PPPy (Kumar et al., 2003), incluyendo las diferentes combinaciones: **A**. R1=OH, R2=NH_2, R3=CH_3, **B**. R1=CH_3, R2=OH, R3=NH_2, **C**. R1=NH_2, R2=CH_3, R3=OH.

b) Estudios de acoplamiento (docking) de los complejos BSA-PPPy

Los estudios de acoplamiento molecular se realizaron con el programa Autodock Vina (Trott y Olson, 2010), los mejores modelos se seleccionaron bajo criterios energeticos y geometricos para cada combinación.

c) Cálculos de energía libre de unión BSA-PPPy: contribución electrostática y no electrostática

c.1) Cálculos electrostáticos.

De acuerdo a Baker et al., 2001, la energía libre de unión (ΔG_u) se puede determinar a partir de las contribuciones del tipo electrostático ($\Delta G_{u,elec}$) y no electrostático ($\Delta G_{u,noelec}$) empleando la siguiente expresión:

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,elec} + \Delta G_{u,noelec} \quad (1)$$

donde $\Delta G_{u,elec}$ es función de la energía de solvatación (ΔG_{sol}) y la energía coulómbica (ΔG_{coul}). Dicha relación está dada por la siguiente expresión:

$$\Delta G_{u,elec} = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} \quad (2)$$

Para determinar las energías electrostáticas se determinaron con el programa Adaptive Poisson-Boltzmann. Los calculos se resolvieron en un medio continuo y a traves de un ciclo termodinamico.

c.2) Cálculos no electrostáticos

La evaluación de las interacciones no electrostáticas ($\Delta G_{u,noelec}$) en el ΔG_u se obtuvo mediante la energía liberada al ocultar el área de la interfase al solvente cuando se forma el complejo. Esta energía es proporcional al cambio en el área accesible al solvente y un parámetro perteneciente a la tensión superficial (γ)) cuyo valor es de 0.021 kJ/mol^{-1}Å^{-2}, por lo que se obtiene $\Delta G_{u,noelec} = (\gamma)\ ASA_{interfase}$ (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:

$$\Delta G_{u,noelec} = \gamma(\ ASA_{BSA-PPPy} - \ ASA_{BSA} - \ ASA_{PPPy}) \quad (3)$$

Una vez obtenidas las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas del complejo, se calculó el ΔG_u con base en la ecuación 1.

Resultados y discusión

Tomando como referencia la metodología descrita en el apartado anterior, en la tabla 1 se muestran los valores de las energías de unión de los complejos más favorables de cada sistema combinatorio de PPPy alrededor de la superficie de BSA.

Tabla 1. Análisis energético para los modelos combinatorios más favorables en la interacción BSA-PPPy.

	ΔG_{sol} (kJ/mol)	ΔG_{coul} (kJ/mol)	ΔG_{noelec} (kJ/mol)	ΔG_u^* (kJ/mol)
Modelo 1 (R1=OH, R2=NH_2, R3= CH_3)				
	71	-2	-21	48
Modelo 2 (R1=CH_3, R2=OH, R3= NH_2)				
	38	-204	-14	-180
Modelo 3 (R1= NH_2, R2=CH_3, R3=OH)				
	73	-102	-22	-51

$\Delta G_u^* = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} + \Delta G_{noelec}$

En la tabla 1 se observó que los modelos combinatorios 2 y 3 fueron más favorables energéticamente ($\Delta G_u = -180\ kJ/mol$ y $\Delta G_u = -51\ kJ/mol$ respectivamente). Es claro que la mayor contribución energética en las zonas encontradas en la superficie de BSA está dada por el componente cuolómbico, si bien, las interacciones no electrostáticas contribuyen energéticamente, pero en menor proporción en la unión. Sin embargo, en el modelo combinatorio 1 la región encontrada predominó las interacciones no electrostáticas que se ve reflejado en el ΔG_{noelec} ($-21\ kJ/mol$) y por lo tanto ΔG_u fue menos favorable, además este sitio encontrado se localizó cerca de una de las cavidades hidrofóbicas. La mayoría de los complejos obtenidos por el estudio de acoplamiento molecular entre BSA y los modelos combinatorios 2 y 3 de PPPy indicaron que el ΔG_u fue favorable y predominaron las interacciones electrostáticas (datos no mostrados). Es importante mencionar que en un reciente trabajo por nuestro grupo Serratos et al., (2018), se realizaron estudios de acoplamiento en las cavidades de BSA con la estructura de PPPy utilizando los mismos grupos funcionales y se determinó que la energía de unión fue gobernada por interacciones no electrostáticas. En este trabajo el reconocimiento molecular de PPPy por BSA (alrededor de la superficie) se establece principalmente por contactos electrostáticos, ya que en las cavidades y sitios cercanos a éstas los contactos de interacción son de tipo hidrofóbico.

En la figura 4A se muestra la interacción de los tres modelos combinatorios alrededor de la superficie de BSA aleatoriamente. En la figura 4B se muestra la mejor combinación que corresponde al modelo 2 alrededor de toda la superficie de BSA. Finalmente, en la figura 4C se muestran los aminoácidos de la BSA que interactúan con la estructura de PPPy para el modelo menos favorable (lado izquierdo) y en la figura 4D el mejor modelo (lado derecho).

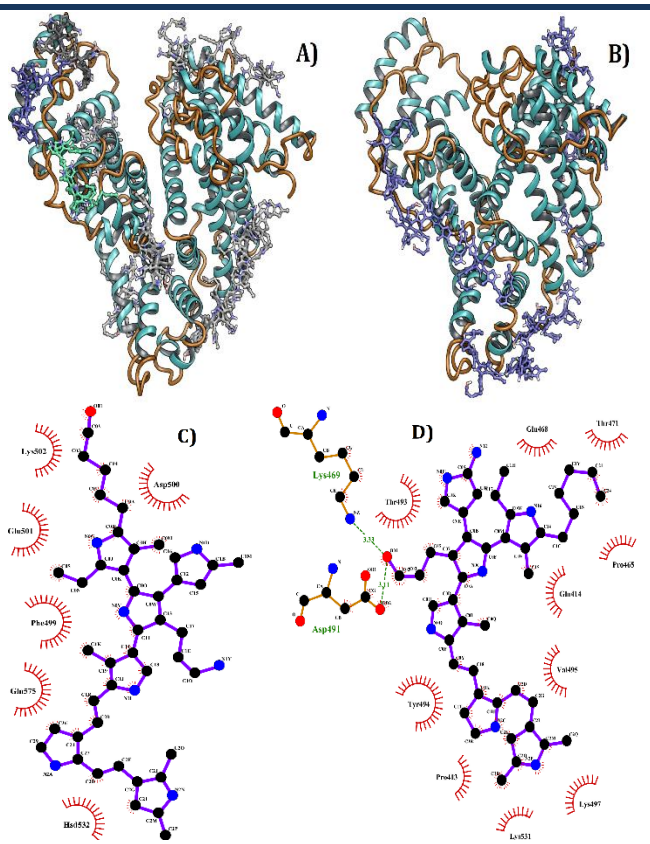


Figura 4. Interacción en la superficie de BSA con PPPy: A. Proteína BSA rodeada superficialmente por cada uno de los modelos combinatorios de PPPy propuestos. B. Complejo BSA-PPPy del modelo combinatorio más favorable (Modelado 2) sobre toda la superficie de la proteína. **C.** Complejo menos favorable: Modelo combinatorio 1 (R1=OH, R2=NH_2, R3=CH_3); D. Complejo más favorable: Modelo combinatorio 2 (R1=CH_3, R2=OH, R3=NH_2).

En la figura 4A se observa el complejo de la BSA rodeada con cada uno de los modelos combinatorios propuestos, los sitios de interacción se hicieron de manera aleatoria con el fin de abarcar la mayor área superficial sobre la proteína. En la figura 4B se muestra la selección al complejo más favorable (Modelado 2), en donde se realizó el mismo procedimiento rodeando toda la superficie de la proteína seleccionando sitios de interacción aleatorios. En la figura 4C se pueden observar los grupos de interacción que contribuyeron al modelo menos favorable (R1=OH, R2=NH_2, R3=CH_3) en donde participan grupos cargados tales como Lys502 que interactúa con el Oxígeno del PPPy, Glu 501 cuya interacción se establece con el N de uno de los anillos del PPPy, Asp 500 y Phe 499 entre otros. La posición R2=NH_2 de este modelo desfavoreció la formación de posibles puentes de hidrógeno debido a la poca movilidad que esta cadena presenta. Por otro lado, las interacciones más favorables pertenecientes al modelado 2 (R1=NH_2, R2=CH_3, R3=OH) se establecieron principalmente por puentes de hidrógeno entre N de Lys469 y O de PPPy, además de O de Asp491 y O de PPPy.

A continuación, se comparan los potenciales electrostáticos del modelo combinatorio 2 como el complejo más favorable respecto al modelo combinatorio 1 (complejo menos favorable). Con el objetivo de analizar las cargas de la proteína cuando se forma el complejo.

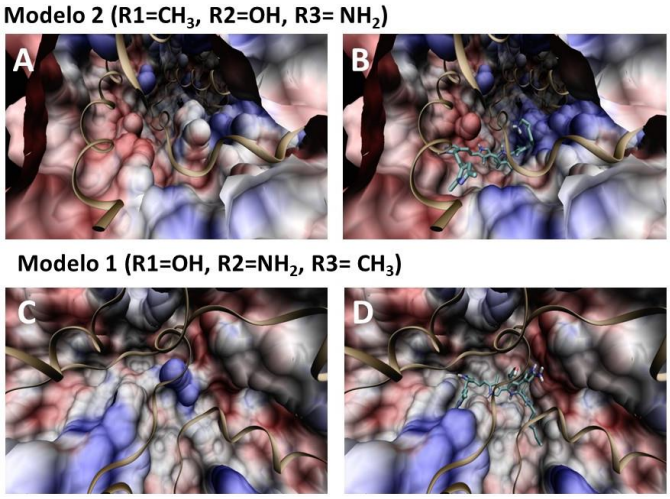


Figura 5. Potenciales electrostáticos. Modelo combinatorio 2: R1=CH_3, R2=OH, R3=NH_2: **A.** Proteína (BSA). **B.** Complejo BSA-PPPy obtenido por estudios de acoplamiento molecular. Modelo combinatorio 1: R1=OH, R2=NH_2, R3=CH_3. **C.** Proteína (BSA). **D.** Complejo BSA-PPPy obtenido por estudios de acoplamiento molecular. (Color azul indica cargas positivas, el color rojo las cargas negativas y el color blanco contribuciones no electrostáticas).

En la figura 5 se mostraron los potenciales electrostáticos para el complejo más favorable y el menos favorable. Para el modelo 2, se observó que en la proteína (figura 5A) predominaron las cargas negativas (color rojo), principalmente por la presencia de los residuos lisinas y glutámicos en ese sitio. Al formarse el complejo BSA-PPPy (figura 5B), se crea un ambiente electrostático fuerte (color rojo y azul) debido a que en la molécula de PPPy predominan las cargas positivas de los grupos aminos. Además, cuando interactúa el modelo combinatorio 2 de PPPy, la carga positiva generada en el sitio R3=NH_2 se atraen electrostáticamente con las cargas negativas de los oxígenos del grupo carbonilo de las lisinas y treoninas. También un grupo amino que forman parte del anillo de PPPy interactúo electrostáticamente con los oxígenos del Glu 501 (figura 4A). Otra interacción electrostática importante en el modelo combinatorio 2 de PPPy es la que se estableció en

R2=OH con lisinas. Finalmente, para R1=CH_3tiene menos movilidad e interactúa con contactos hidrofóbicos. Estas contribuciones se reflejaron en el valor del ΔG_u (-180 kJ/mol). Cabe mencionar que en la mayoría de los complejos obtenidos en la superficie de BSA presentaron interacciones electrostáticas similares excepto en sitios cercanos a las cavidades hidrofóbicas de BSA. Como es el caso del modelo combinatorio 1 se observó que el sitio encontrado por el estudio de acoplamiento molecular en la superficie de BSA (figura 5C) predominaron contactos hidrofóbicos treoninas, prolinas y valinas (color blanco) y en menor proporción interacciones electrostáticas al formarse el complejo (figura 5D) ya que el CH_3se encontró en el sitio R3.

En este estudio fue importante determinar cómo influye la posición del NH_2, OH y CH_3 en R1, R2 y R3 en la interacción con la superficie de BSA. Se demostró que el grupo NH_2 y el OH deben estar en R1 y R3 para favorecer las interacciones de tipo electrostático. Con base en estos resultados se está realizando la construcción de una red molecular de PPPy utilizando el modelo combinatorio 2 porque fue el más favorable sobre BSA para explicar con más detalle esta interacción. Además, se realizarán estudios de titulación por fluorescencia para determinar una constante de unión sobre este sistema. Es importante complementar los estudios *in vivo* que se realizaron en roedores a través de una microinyección con partículas de PPPy en suspensión en una solución de BSA para el tratamiento de lesiones de médula espinal ya que hasta ahora no hay modelos moleculares que expliquen dicha interacción.

Conclusiones

El reconocimiento molecular entre la superficie de BSA y los modelos combinatorios 2 y 3 se estableció principalmente por los grupos funcionales NH_2 y el OH generando un ambiente electrostático si se encuentran en las posiciones R1 y R3. Sin embargo, para que la unión sea muy favorable la posición del NH_2 debe ser en R3 en la estructura de PPPy. En la posición R2 se tiene menos movilidad y menos contactos en la interacción BSA-PPPy. También se observó que los valores de ΔG_u de la mayoría de los complejos obtenidos fueron conducidos por contribuciones electrostáticas respecto a contribuciones no electrostáticas. Estos resultados complementan el trabajo de Fabela et al., (2017) donde se realizaron estudios superficiales y reológicos entre la BSA y micropartículas de PPPy para explicar el papel que desempeña el grupo NH_2 en la superficie de estos biomateriales y su interacción con ésta y otras proteínas. Esta interacción es importante para el tratamiento de las lesiones de médula espinal en roedores.

Agradecimientos

A la M. en C. Brenda Anahí Segura Bailón por su apoyo en la discusión de resultados y apoyo técnico.

Alberto Abraham García Martínez agradece al Dr. Edgar Rojas Núñez por la beca de Proyecto CONACyT No. 287101 otorgada para estudios en la Lic. En Química de la UAM-I.

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.

Baker N., Sept D., Holst M., Mc Cammon JA. (2001). Electrostatic of nanosystems: application to microtubules and the ribosome. *Proc. Natl. Acad. Sci.,* 98:10037-10041.

Fabela O., Medina L., Morales J., Mondragón R., Díaz A., Salgado H., Olayo MG., Cruz GJ., Ríos C., Olayo R. (2019). Rheological Behavior of Plasma Polymerized Iodine-Doped Polypyrrole Particles Suspended in Solutions of Bovine Serum Albumin. Revista Mexicana de Ingeniería Química., 3: 1119-1132.

Friedman R. A., Honig B. A. (1995). A 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.

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.

Serratos I., Olayo R., Morales J., Godínez J.F., Vicente J.O., Segura, B. (2018). Interacción de albúmina de suero de bovino (BSA) con pirrol sintetizado por plasma (PPPy): estudios computacionales. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.*, 4: 639-644.

Trott O., Olson A. J. (2010). AutoDockVina: Improving the speed and accuracy of docking with a new 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-implanted layer of plasma-polymerized pyrrole fill. *Journal of Applied Polymer.,* 69:1743-1751.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estandarización de RT-PCR durante la expresión diferencial de genes en el proceso de hidratación-deshidratación de *Ferocactus peninsulae* y *Ferocactus recurvus*

Monsalvo Reyes Alejandro Cruz, Ortiz-Sánchez José Roberto*, Martínez-García Martha,
Salazar Rojas Víctor Manuel, Campos Contreras Jorge Eduardo

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Unidad de Biología y Prototipos. Laboratorio de Bioquímica Molecular. Av de los Barrios No1. Los Reyes Iztacala. Tlalnepantla. Edo. de Méx. C.P. 54090.

*Autor para correspondencia: r.ortz97@gmail.com

Recibido
21/agosto/2019

Aceptado
28/octubre/2019

Palabras clave:
Ferocactus, RT-PCR, Expresión diferencial.

Keywords:
Ferocactus, RT-PCR, Differential expression.

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue estandarizar la técnica de RT-PCR para la expresión diferencial de genes durante la germinación de F. peninsulae y F. recurvus con tiempos de hidratación-deshidratación. Se empleó cDNA obtenido previamente a distintos tiempos de germinación con un tratamiento de hidratación y deshidratación. Previo a la estandarización, se diseñaron los iniciadores a utilizar por medio del programa primer3 para posteriormente evaluar su calidad junto con la de cDNA, la RT-PCR se llevó a cabo con kits comerciales. Se amplificaron regiones de los genes CASP, ULP, SEEP, LEAP, FEER, TRXH, junto con ACTINA para cactáceas como testigo. Los resultados de la RT-PCR determinaron en relación a la expresión de actina y la técnica fue capaz de reconocer diferencias de expresión entre cada tiempo gen y especie.

ABSTRACT

The objective of this study was to standardize the RT-PCR technique for differentia gene expression during germination of *F. peninsulae* and *F. recurvus* with hydration dehydration times. CDNA previously obtained at different germination times was used with a hydration and dehydration treatment. Prior to standardization, the firs ones to be used were designed through the primerr program to subsequently evaluate their quality along with that of the cDNA. The RT-PCR was carried out with commercial kits. Regions of the CASP, ULP, SEEP, LEAP, FEER, TRXH genes were amplified, along with ACTINA for cacti as control. The results of the RT-PCR were determined in relation to actin expression and the technique was able to recognize differences in expression among each time, gene and species.

Introducción

Las cactáceas son una familia de plantas con flores que presentan un amplia variedad y distribución en México, teniendo la región de Tehuacán-Cuicatlán en Puebla y Oaxaca como uno de los principales puntos de distribución, albergando por lo menos a 81 especies, de las cuales el 25% son endémicas de la zona y muchas de ellas están amenazadas debido a que son extraídos ilegalmente para ser comercializados (Semarnat, 2016). Éstas al ser plantas angiospermas presentan formación y dispersión de semillas como eventos fundamentales de su ciclo de vida, con la función de multiplicar y perpetuar la especie; por lo tanto, es el principal órgano reproductivo de la gran mayoría de las plantas superiores (Doria, 2010) y con suma importancia ecológica al intervenir en gran parte del mantenimiento de la diversidad genética de las especies (Dubrovsky, 1998).

La semilla es una unidad reproductiva compleja, que en especies de zonas áridas ha desarrollado estrategias para germinar con poca humedad disponible y prolongadas sequías; al ser el agua un factor limitante en estos ambientes, juega un papel clave en la germinación de cactáceas en zonas áridas (Evenari, 1985), por lo que es un proceso de transición arriesgada para la semilla, sobre todo al no tener periodos estables de humedad (Cervantes y Martínez, 2000). Se ha reportado que semillas de algunas cactáceas pertenecientes al género *Ferocactus* responden a eventos de humedad discontinuos ("memoria de hidratación") como una forma de adaptación, debido que en algunas especies se acorta el tiempo de germinación después de tratamientos de deshidratación comparado con tratamientos de humedad constante (Dubrovsky, 1996; Contreras et al., 2015; Contreras et al., 2016; Lima y Meiado, 2018; Ren y Tao, 2003; Ruttanaruangboworn et al., 2017; Santini et al., 2017; Yan, 2015).

Al representar esta importancia la memoria hidratación en un trabajo previo se buscó la descripción de eventos a nivel molecular que mejoran la germinación después de ciclos Hidratación-Deshidratación (López-Urrutia et al., 2014), dilucidando la posible participación algunos genes, como LEA1_ORYSI cuya función radica en la embriogénesis tardía y expresarse en momentos de estrés participando durante el proceso conocido como "priming" (Fercha et al., 2014), encontrándose presente el gen incluso en *Escherichia coli* en momentos de estrés hídrico (Rakhra et al., 2017) ; SSG2 AVESA 12S encargado del almacenamiento de nutrientes en la semilla; TRX1 evitando la oxidación, involucrándose en múltiples procesos celulares reduciendo el estrés hídrico al facilitar el agua en las vacuolas (Welsh et al., 2002), sin embargo es necesario realizar más trabajos en este ámbito al no ser estudiados todos los genes participantes como RHA2A_ARATH, SEEP RAPSA, FDX 3, BLE3_ORYSI, para los cuales únicamente se tiene información de su posible funcionamiento, como es el caso de SEEP RAPSA (Late seed maturation protein P8B6) gen involucrado en la sobrevivencia de la semilla manteniendo un nivel mínimo de hidratación evitando la desnaturalización de los componentes citoplasmáticos; RHA2A_ARATH (E3 ubiquitin-protein ligase RHA2A) que se involucra en la regulación positiva del Ácido Abscísico (ABA) y respondiendo a cambios salinos y estrés osmótico durante la germinación y desarrollo temprano de la plántula; BLE3_ORYSI (CASP-like protein BLE3) involucrado en la elongación celular. Debido a que la actividad de estos genes se relaciona con el estrés hídrico y elongación celular, su expresión puede verse afectada cuando la semilla se encuentra en hidratación discontinua, por lo tanto es posible evidenciar de igual manera la presencia de esta adaptación en otras especies del mismo género.

Se conocen diversas técnicas para trabajar a nivel molecular pero la PCR de transcripción inversa o RT-PCR, permite el uso de RNAm como molde logrando observar la expresión que se tiene en cada gen a distintos tiempos. El RNAm se transcribe de forma inversa en DNA complementario (cDNA) utilizando una transcriptasa inversa siendo así este el iniciador paso de RT-PCR, además la transcriptasa inversa también tiene una función de RNasa H, que degrada la porción de RNA inicial; la eficiencia de la reacción de la iniciadora cadena puede afectar al proceso de amplificación. A partir de aquí, se utiliza el procedimiento de PCR cuantitativo o en tiempo real para amplificar el cDNA (Cortázar y Silvia, 2004; Neidler, 2017). Por lo que, el presente trabajo tiene la finalidad de estandarizar la técnica de RT-PCR para la expresión diferencial de genes durante la germinación de *F. peninsulae* y *F. recurvus* con ciclos de hidratación-deshidratación.

Metodología

Obtención de muestras biológicas

Se germinaron semillas de *F. peninsulae* (Baja California, 2014) como grupo testigo y de *F. recurvus* (Puebla, 2018) como grupo experimental; con fotoperiodo controlado (12 horas dia/noche) a una temperatura de 30°C y humedad relativa constante del 60-65%. Se extrajeron 50 semillas de su fruto, separándolas de la pulpa para realizarles un lavado, escarificandolas con solución de NaClO (Hipoclorito de Sodio) al 30% por 15 minutos y

después se enjuagaron con agua destilada hasta retirar por completo la solución; por especie se utilizaron dos cajas (una correspondiente al tratamiento de hidratación-deshidratación (HD) y otra al testigo que permaneció en condiciones constantes de germinación) con 25 semillas cada una, la caja petri fue revestida previamente con una capa de papel filtro humedecido con 6ml de agua destilada, colocadas las semillas en las cajas, fueron selladas con plástico adherible para evitar la pérdida de humedad al interior.

El tratamiento fue sujeto a un solo ciclo de hidratación-deshidratación que consiste en incubarlas bajo condiciones de germinación durante 3 días, desecación (pérdida de condiciones de germinación) por 4 días en oscuridad total al envolver la caja petri con aluminio y finalmente se colocaron nuevamente en condiciones de germinación. Las semillas correspondientes al tratamiento control siempre mantuvieron las condiciones de germinación.

Las muestras se colocaron en tubos eppendorf y congeladas hasta la extracción de RNA mensajero de acuerdo con los siguientes tiempos:

- 0 días: Después de ser escarificadas las semillas (T0)
- 4 días: Cuando el tratamiento se retiró de condiciones de germinación (TD)
- 7 días: El tratamiento fue colocado en condiciones de germinación (TH)
- Germinación: La radícula mide medio centímetro

Extracción de RNA mensajero y síntesis de cDNA

El RNA mensajero se extrajo de muestras de semillas de *F. recurvus* y *F. peninsulae* congeladas utilizando el kit Direct-zol™ RNA MiniPrep Plus de la marca ZYMO RESEARCH con 50 -100 mg de semillas, siguiendo el protocolo del fabricante.

Finalizada la extracción se realizó la síntesis de cDNA con el kit Thermo Scientific RevertAid Reverse Transcriptase siguiendo el protocolo del fabricante, las muestras fueron congeladas a -70° C.

Diseño de Iniciadores

Se realizó el diseño de iniciadores para las secuencias de los genes LEA1_ORYSI (iniciador LEAP), BLE3_ORYSI (iniciador CASP), SSG2_AVESA 12S (iniciador SSG), RHA2A_ARATH (iniciador UPL), SEEP RAPSA (iniciador SEEP), FDX 3 (iniciador FEER) y TRX1 (iniciador TRXH) por medio del *programa primer 3* en el cual se establecieron las siguientes condiciones para la obtención de amplicones de 80-120 pb: Tm= 60º, GC%=50; se utilizó iniciador de Actina para cactáceas como testigo (housekeeping) en los ensayos.

PCR punto final

Se llevaron a cabo reacciones de PCR punto final para ensayar el diseño de los iniciadores y la calidad del cDNA obtenido en un trabajo previo, utilizando el Kit MyTaq DNA polymerase con un volumen final de 10ul, siendo aforado con agua grado molecular, la reacción se realizó con el siguiente programa en el termociclador T100 BIO-RAD: un minuto a 95ºC, seguido de 40 ciclos compuestos por 30 segundos a 94º, 20 segundos a 57º y 30 segundos a 74ºC, finalmente 8 minutos a 74º. Los amplicones obtenidos fueron visualizados en un gel de agarosa al 1.5% con regulador TBE 1X y teñido con Midori Green Advance en una cámara de electroforesis corriendo durante 20 minutos a 70V.

RTq-PCR

Obtenidos los geles de agarosa con los amplicones esperados se realizó RTq-PCR por triplicados utilizando el kit Maxima SYBR Green/ROX qPCR Master Mix con reacciones de 10µl con 0.5µl de cDNA por reacción, en un termociclador StepOne™ Real-Time PCR System con el siguiente programa: ciclo inicial de 95°C durante 10 minutos, seguido por 45 ciclos de 95°C durante 15 segundos, 60°C durante 1 minuto, 95°C durante 15 segundos, 60°C durante 1 minuto y 95°C durante 15 segundos. Los datos fueron analizados con el software LibRe PCR:Analysis of quantitative RT-PCR Data.

Resultados y discusión

Utilizando el cDNA obtenido de los transcritos, se comprobó la actividad correspondiente a los diferentes genes por la presencia del producto de PCR amplificado en geles de agarosa (figura 1-5); obteniendo amplicones de tamaño (120 pb), pureza y concentración requerido a los distintos tiempos evaluados: 0 días (To) 4 días (Td) 7 días (Th), tiempo de germinación HD (TgHD) y tiempo de germinación grupo testigo (TgC).

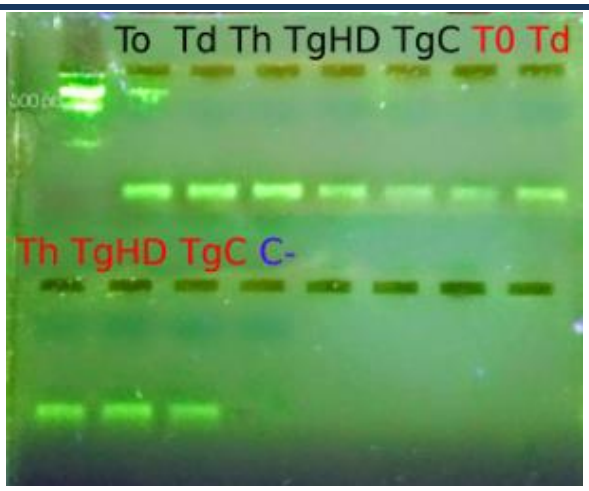


Figura 1. Productos de PCR correspondientes al iniciador SSG en distintos tiempos para ambas especies. *F. recurvus* en color negro, *F. peninsulae* color rojo y testigo negativo en azul.

El iniciador SSG presenta una expresión con menor variación entre tiempos y especies (figura 1), mientras que el iniciador de Actina (figura 2) para el caso de *F. recurvus* tiene una expresión disminuida en el tiempo de deshidratación (Td), esto no ocurre de igual manera con *F. peninsulae*, la cual únicamente para el To presenta nula expresión que posiblemente sea ocasionada por un error metodológico.

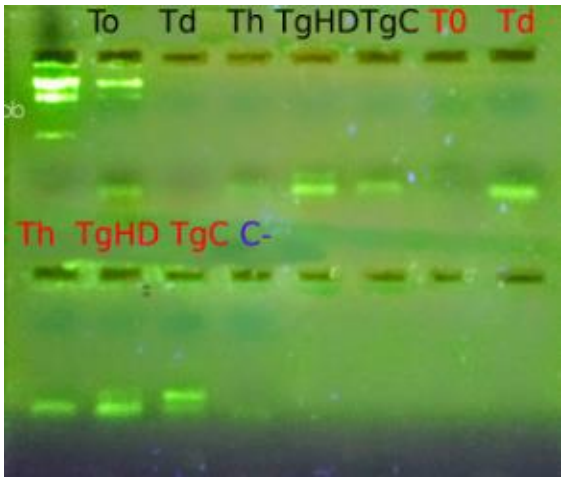


Figura 2. Productos de PCR correspondientes al iniciador Actina en distintos tiempos para ambas especies. *F. recurvus* en color negro, *F. peninsulae* color rojo y testigo negativo en azul.

El iniciador del gen LEAP (figura 3) presenta para ambas especies una disminución en la actividad durante el To, por lo que su actividad se ve referenciada a una etapa posterior cuando la semilla esta siendo hidratada.

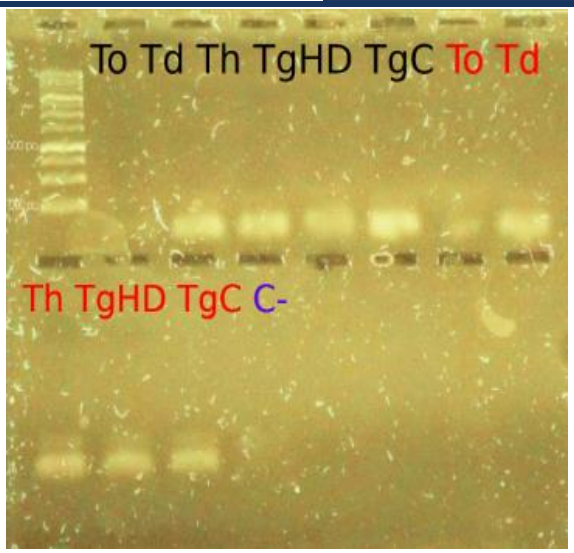


Figura 3. Productos de PCR correspondientes al iniciador LEAP en distintos tiempos para ambas especies. *F. recurvus* en color negro, *F. peninsulae* color rojo y testigo negativo en azul.

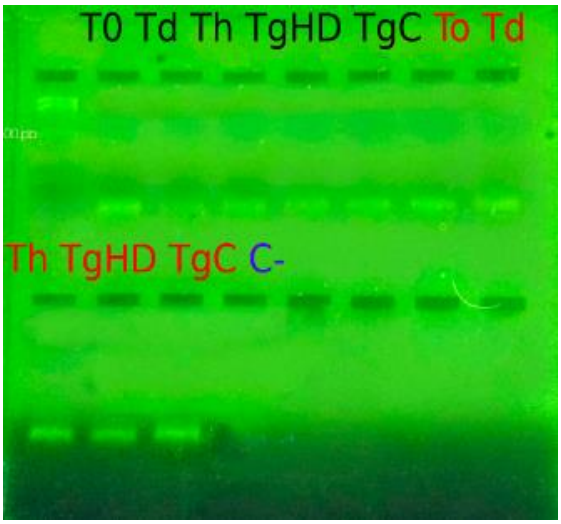


Figura 4. Productos de PCR correspondientes al iniciador UPL en distintos tiempos para ambas especies. *F. recurvus* en color negro, *F. peninsulae* color rojo y testigo negativo en azul.

Los iniciadores UPL (figura 4) y CASP (figura 5) presentan una expresión similar en los distintos tiempos evaluados en el presente trabajo, sin embargo, para el iniciador CASP se tiene una mayor cantidad de transcritos en *F. recurvus* que en *F. peninsulae*; mientras que el iniciador UPL presenta una expresión inversa para las especies.

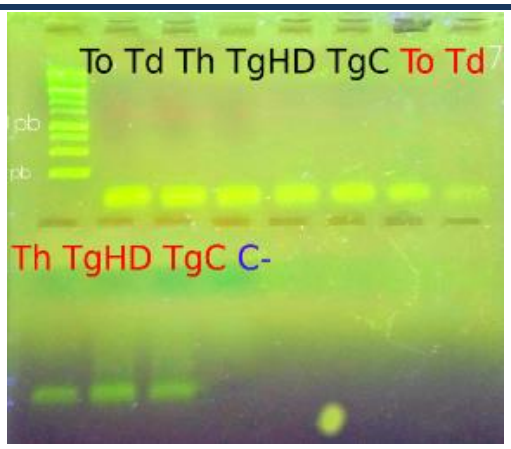


Figura 5. Productos de PCR correspondientes al iniciador CASP en distintos tiempos para ambas especies. *F. recurvus* en color negro, *F. peninsulae* color rojo y testigo negativo en azul.

Con la técnica de RT-PCR se observó contaminación continua en los iniciador LEAP y SSG a pesar del reemplazo de reactivos, por lo que se realizó un ensayo sin cDNA mostrando que existe contaminación en los iniciadores (figura 6).

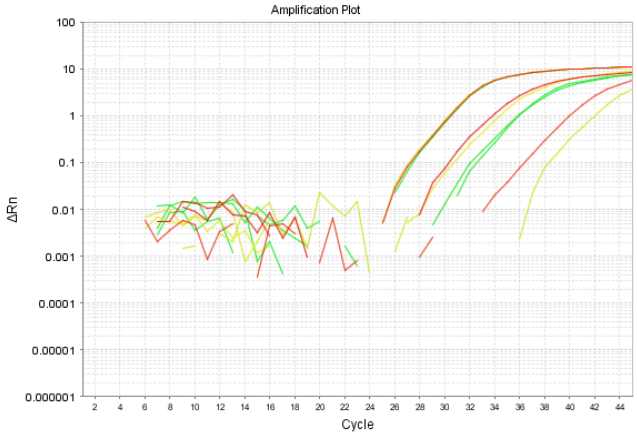


Figura 6. Contaminación de los iniciador LEAP y SSG detectada por el equipo de RT-PCR

Mediante mapas de expresión (Heat maps) se muestra que las condiciones de estandarización fueron óptimas para la amplificación de cDNA por medio de RT-PCR (figura 7), mostrando a la vez la relación entre iniciadores y tiempos. Por otro lado al representarlos con barras (figura 8) se presenta un comportamiento similar al obtenido en el mapa de expresión.

Los resultados del presente estudio indican que la reacción de RT-PCR se efectuó dentro de los parámetros aceptables establecidos por Cortázar y Silvia en 2004 para este tipo de metodología. Aunque en este estudio no se determinaron las causas de las diferencias en la expresión lo cual es posible que se deba a las necesidades biológicas o a las condiciones ambientales distintas que presenta cada especie empleada en el trabajo, mediante mapas de expresión se observó la diferencia en el nivel de expresión de cada uno de los iniciadores, TXNH y SEEP fueron los que presentaron una mayor diferenciación con respecto a los demás para *F. peninsulae* y *F. recurvus* respectivamente, por lo tanto es necesario un trabajo más profundo para dilucidar la presencia de memoria de hidratación en *F. recurvus*.

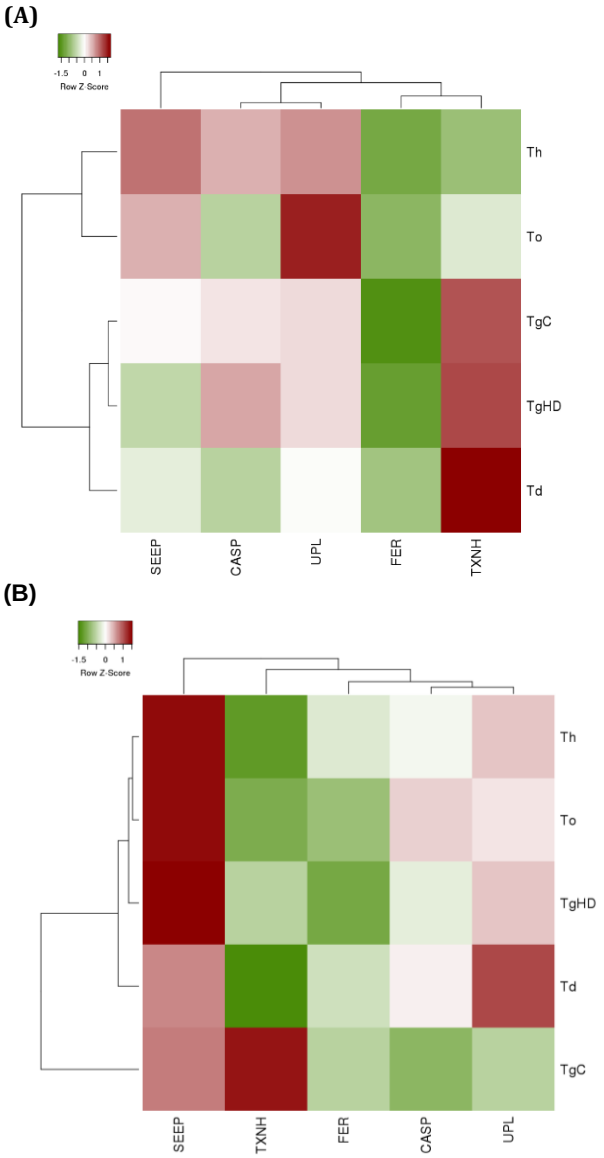
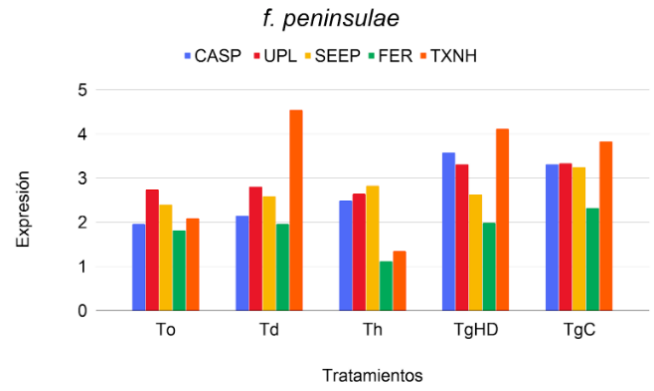


Figura 7. Mapas de expresión. Expresión de los iniciadores presentes en la respuesta de memoria de hidratación con respecto a su expresión a Actina para cactáceas en **A.** *F. peninsulae* y **B.** *F. recurvus*.

(A)



(B)

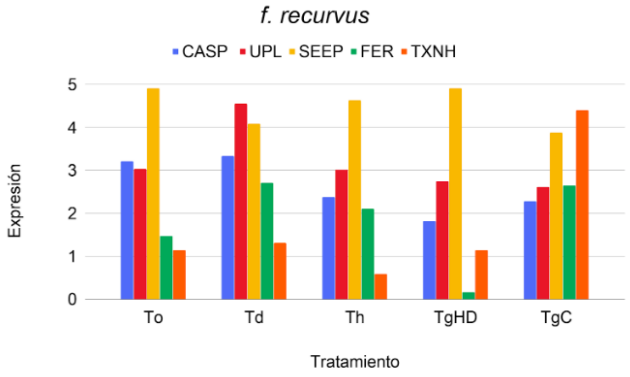


Figura 8. Expresión respecto al iniciador de actina, en azul se observa el iniciador CASP, en rojo UPL, en amarillo SEEP, en verde FER y en naranja TXNH para **A.** *f. peninsulae* y **B.** *F. recurvus.*.

El uso de esta técnica permite realizar estudios de expresión diferencial en el género *Ferocactus* para conocer los genes involucrados en las diferentes etapas cuando se presenta memoria de hidratación, al lograrse la normalización de técnicas tales como la amplificación de los transcritos en semillas al tener un ciclo de HD; esto a pesar de que en la actualidad esta técnica es utilizada principalmente para el diagnóstico y detección de virus, así como de levaduras (Bowers et al., 2008; Castro *et al* 2012; Chiok *et al.* 2011; González, 2016).

Esta técnica tiene la ventaja de permitir tipificar el desarrollo de germinación con una alta sensibilidad y especificidad, de acuerdo a Sánchez et al., 2000. En el trabajo realizado no se hicieron cálculos de sensibilidad ni especificidad de la prueba con los diferentes genes, lo cual fue una limitante para la estandarización. Los resultados de este estudio, hacen evidente la necesidad de realizar otros experimentos que incluyan un mayor número de muestras distribuidos por días y no por tiempo, así como muestras completas del grupo testigo.

Conclusiones

La técnica de RT-PCR validada en el presente trabajo, posee las condiciones óptimas para el buen funcionamiento de los iniciadores evaluados para *F. peninsulae* y *F. recurvus.*
Debe incorporarse una mayor cantidad de muestras debido al contener escasas muestras del grupo testigo el análisis final puede verse sesgado al interpretar el comportamiento natural del gen; así como contar el tiempo en días, para manejar de esta forma los datos con una veracidad mayor y puedan ser interpretados con una mayor facilidad.

Referencias

Bowers R. M., LaPatra S. E., Dhar A.K., (2008). Detection and quantification of infectious pancreatic necrosis virus by real-time reverse transcriptase-polymerase chain reaction using lethal and non-lethal tissue sampling. *J Virol Methods.,* 147:226-234.

Castro G., Manchego A., Chiok K. L., Sandoval N., More J., Ramírez M., Rivera, H. (2012). Estandarización de la técnica RT-PCR tiempo real para la detección del virus de la necrosis pancreática infecciosa (VNPI) en truchas arco iris (*Oncorhynchus mykiss*). *Revista de Investigaciones Veterinarias del Perú.,* 4:491-498.

Cervantes L., Martínez P. (2000). Ensayos de germinación en semillas de Fouquieria purpusii Brandegee. *Revista Cactáceas y Suculentas Mexicanas.,* 45:52-61.

Chiok K. L., Manchego A., Rivera H., Sandoval Ch.N., Ramírez, M. (2011). Estandarización y validación de la técnica RT-PCR cualitativa en tiempo real para la detección del virus de la peste porcina clásica. *Revista de Investigaciones Veterinarias del Perú, RIVEP.,* 22;377-387.

Contreras Q. M., Pando M. M., Jurado E. (2015). Seed germination of plant species from semiarid zones after hydration–dehydration treatments. *Revista Chapingo Serie Zonas Áridas.,* 1:41-50.

Contreras-Quiroz M., Pando-Moreno M., Jurado E., Flores J., Bauk K., Gurvich D. E., (2016). Is seed hydration memory dependent on climate? Testing this hypothesis with Mexican and Argentinian cacti species. *Journal of Arid Environments.,* 130:94-97.

Cortázar M. A., Silvia R. E, P. (2004). Métodos Físico-Químicos en Biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México. Page. 17-27.

Doria J., (2010). Generalidades sobre las semillas: su producción, conservación y almacenamiento. *Cultivos tropicales,* 31:74-85.

Dubrovsky J. G., (1996). Seed hydration memory in Sonoran desert cacti and its ecological implication. *American Journal of Botany*., 83:624–632.

Dubrovsky J. G., (1998). Discontinuous hydration as a facultative requirement for seed germination in two cactus species of the Sonoran Desert. *Journal of the Torrey Botanical Society.,* 25: 33-39.

Evenari M., (1985). Adaptations of plants and animals to the desert environment. InM. Evenari, I. Noy-Meir & D. W. Goodall (Eds.), Ecosystems of the world: Hot deserts and arid shrublands. Amsterdam. p. 79-92.

Fercha A., Capriotti A. L., Caruso G., Cavaliere C., Samperi R., Stampachiacchiere S., Laganà A. (2014). Comparative analysis of metabolic proteome variation in ascorbate-primed and unprimed wheat seeds during germination under salt stress. *Journal of proteomics*., 108:238-257.

González Ll M. J. (2016). Estandarización de técnicas moleculares (RT-PCR E IC-RT-PCR) para el diagnóstico de infección por los principales virus que atacan a las uvas pisqueras del Perú. Tesis de Maestría, Universidad Peruana Cayetano Heredia

Lima A. T., Meiado M. V. (2018). Effect of hydration and dehydration cycles on *Mimosa tenuiflora* seeds during germination and initial development. *South African Journal of Botany.,* 116:164-167.

López-Urrutia E., Martínez-García M., Monsalvo-Reyes A., Salazar-Rojas V. M., Montoya R., Campos, J. E. (2014). Differential RNA-and protein-expression profiles of cactus seeds capable of hydration memory. *Seed Science Research.,* 2:91-99.

Neidler S. (2017). What are the differences between PCR, RT-PCR, qPCR, and RT-qPCR?. ENZO. Recuperado el 22 de Abril del 2019 de: http://www.enzolifesciences.com/science-center/technotes/2017/march/what-are-the-differences-between-pcr-rt-pcr-qpcr-and-rt-qpcr?/

Rakhra G., Kaur T., Vyas D., Sharma A. D., Singh,J., Ram, G. (2017). Molecular cloning, characterization, heterologous expression and in-silico analysis of disordered boiling soluble stress-responsive wBsSRP protein from drought tolerant wheat cv. PBW 175. *Plant physiology and biochemistry.,* 112:29-44.

Ren J., Tao L. (2003). Effect of hydration–dehydration cycles on germination of seven *Calligonum* species. *Journal of Arid Environments.*, 55:111-122.

Ruttanaruangboworn A., Chanprasert W., Tobunluepop P., Unwin, D. (2017). Effect of seed priming with different concentrations of potassium nitrate on the pattern of seed imbibition and germination of rice (*Oryza sativa L.*). *Journal of integrative agriculture.,*16:605-613.

Sánchez F. J. A., Cruz J. E. A., Gutiérrez C. C., Olvera D. P. R., Zavala M. E. M. (2000). Incorporación de la técnica de RT-PCR para la detección del virus sincitial respiratorio. *Revista del Instituto Nacional de Enfermedades Respiratorias.,* 13:145-152.

Santini B. A., Rojas-Aréchiga M., Morales E. G. (2017). Priming effect on seed germination: Is it always positive for cacti species? *Journal of Arid Environments*., 147:155-158.

Semarnat (2016). Cactáceas, riqueza natural de México. Recuperado el 17 de Agosto del 2019 de:

https://www.gob.mx/semarnat/articulos/cactaceas-riqueza-natural-de-mexico

Welsh S. J., Bellamy W. T., Briehl M. M., Powis, G. (2002). The redox protein thioredoxin-1 (Trx-1) increases hypoxia-inducible factor 1α protein expression: Trx-1 overexpression results in increased vascular endothelial growth factor production and enhanced tumor angiogenesis. *Cancer research*.,17:5089-5095.

Yan M. (2015). Seed priming stimulate germination and early seedling growth of Chinese cabbage under drought stress. *South African Journal of Botany*., 99:88-92.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Interacción de la catecol o-metiltransferasa (COMT) con diversos inhibidores evaluada mediante cálculos computacionales

Sánchez González Sinaí del Rosario[1], Segura Bailón Brenda Anahí[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[2], Millán Pacheco César[3], Vicente Escobar Jonathan Osiris[2], Galano Jiménez Annia[2*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, Ciudad de México. CP 09340.

[3]Facultad de Farmacia, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos. Av. Universidad No. 1001, Colonia Chamilpa 62209 Morelos, México.

*Autor de correspondencia: agal@xanum.uam.mx

Recibido:
23/agosto/2019

Aceptado:
04/noviembre/2019

Palabras clave:
Catecol O-metiltransferasa (COMT), energía de unión, interacciones hidrofóbicas

Keywords:
Catechol O-methyltransferase (COMT), binding energy, hydrophobic interactions

RESUMEN

En este trabajo se estudió la interacción de la Catecol O-metiltransferasa (COMT) con diferentes inhibidores. Dado que la COMT es la enzima responsable de la degradación de catecolaminas y un blanco terapéutico importante en enfermedades neurodegenerativas. En este trabajo, exploramos el reconocimiento molecular entre COMT y dos tipos de inhibidores que presentan propiedades antioxidantes (IIcD y derivado de melatonina), por lo que sirven de protección ante el estrés oxidativo, y fueron comparados con los inhibidores por excelencia de la enzima. El análisis principal se centró en estudios de acoplamiento molecular para cada sistema propuesto y en la determinación de la energía libre de unión de las interacciones. Los resultados indicaron que la interacción de COMT-inhibidor está gobernada por las contribuciones hidrofóbicas, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura. Y se comprobó que el IIcD, inhibidor modelado computacionalmente y con características antioxidantes, posee una mejor unión con la COMT.

ABSTRACT

In this work the interaction of Catechol O-methyltransferase (COMT) with different inhibitors was studied. Since COMT is the enzyme responsible for the degradation of catecholamines and an important therapeutic target in neurodegenerative diseases. In this work, we explore the molecular recognition between COMT and two types of inhibitors that have antioxidant properties (IIcD and melatonin derivative), so they serve as protection against oxidative stress, and were compared with the inhibitors par excellence of the enzyme. The main analysis focused in docking studies for each proposed system and in the determination of the binding free energy of the interactions. The results indicated that the interaction of COMT-inhibitor is governed by hydrophobic contributions, which is consistent with that reported in the literature. And it was found that IIcD, an inhibitor computationally modeled and with antioxidant characteristics, has a better binding with COMT.

Introducción

Actualmente el estrés oxidativo se ha convertido en el detonante de diversas enfermedades como hipertensión, cáncer, desórdenes cardiovasculares y enfermedades neurodegenerativas, entre las que destacan las enfermedades como el Alzheimer y la enfermedad de Parkinson (Estrada y Martínez, 2011; Patel et al., 2019). La oxidación es un proceso bioquímico de pérdida de electrones y va siempre acompañado de otro de reducción. Este proceso es fundamental en la vida ya que participa en los procesos de obtención de la energía celular. Cuando se produce un exceso de oxidación se rompe el equilibrio, este se produce mientras las células del organismo transforman los alimentos en energía, y es cuando aparece el estrés oxidativo (Elejalde Guerra, 2001). El estrés oxidativo provoca desbalance entre la producción y el consumo de oxidantes en el cuerpo humano, en especial de radicales libres, provenientes de fuentes endógenas (procesos inflamatorios metabólicos, estrés emocional) y exógenas (contaminación o radiación ionizante y ultravioleta).

Por lo anterior, ha surgido la necesidad de proponer rutas médicas que permitan minimizar o contrarrestar el estrés oxidativo, y de esta forma controlar dichas enfermedades. El análisis de modelos moleculares ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de tratamientos de dichas enfermedades, permitiendo el diseño de nuevas moléculas con las características claves para optimizar los tratamientos.

Actualmente, una de las enzimas más estudiadas para el desarrollo de nuevos productos para luchar con el manejo de los trastornos del sistema nervioso central es la Catecol O-Metiltransferasa (COMT).

Desde el punto de vista bioquímico, la Catecol O-metiltransferasa (COMT) que es la enzima responsable de la degradación de las catecolaminas (dopamina, adrenalina, epinefrina y norepinefrina) juega un papel importante en el desarrollo de la enfermedad de Parkinson. Esta enzima se compone de siete hebras, tiene estructura β-plegada intercalada entre dos conjuntos de α-hélice (hélices α1 a α5 en un lado y hélices α6 a α8 en el otro lado), tal como se muestra en la figura 1(Zhlguo et al., 2013).

La COMT cuenta con dos isoformas, la soluble (S-COMT) localizada en el citosol y la de membrana (MB-COMT). Adicionalmente, la COMT de humano contiene un polimorfismo valina-metionina en la posición 108.

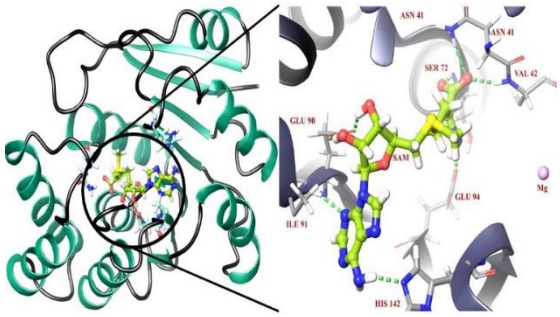


Figura 1. Estructura química de la COMT (ID PDB 3BWY). (Figura visualizada con el software *Maestro* Schödinger Company, 2019).

La COMT que contiene el residuo de metionina en la posición 108 (ID PDB 3BWY) es menos estable que la COMT que contiene a la valina (ID PDB 3BWM) en la misma posición, resultando un decremento en la actividad enzimática, así como en los niveles de proteína *in vivo*. Cabe mencionar que ambas estructuras son solubles.

La S-COMT se conforma de 221 residuos y de un cofactor S-adenosil-L-metionina (SAM) (ver figura 1) que desempeña un papel importante en las interacciones moleculares con sustratos e inhibidores. El sitio activo de la S-COMT está integrado por los siguientes residuos: Asn 41, Val 42, Glu 90, Met 91, His 142, Trp 143 y el ión Mg^{2+} principalmente (Vidgrenet al., 1994).

La interacción de la COMT con diversas moléculas que actúan como inhibidores se relaciona directamente con la búsqueda de sistemas que logren minimizar el estrés oxidativo, por ello se ha recurrido al estudio de moléculas que contribuyan como una barrera de protección.

En los últimos años se han diseñado computacionalmente inhibidores, por ejemplo, los análogos a la melatonina, gracias a que ésta posee alta solubilidad en lípidos, tiene baja toxicidad y puede atravesar la barrera fisiológica. Dentro de este grupo de inhibidores se encuentran los denominados IIcd e IbG, donde se ha reportado que son capaces de eliminar la formación de radicales libres como -OH, $-RO_2$, (Galano, 2016).

Por lo anterior, y con el afán de complementar este estudio computacional y evaluar la interacción de estos inhibidores, especialmente el IIcd y un derivado de melatonina, en esta investigación se propone un análisis de modelado molecular que integra estudios de dinámica molecular, para entender el reconocimiento entre COMT-inhibidor.

En este trabajo, se utilizó la isoforma soluble de la COMT de humano 3BWY.pdb (Vidgrenet et al., 1994) y los inhibidores que se proponen estudiar son: IIcd, dopamina, derivado de melatonina (dm) y L-3, 4 dihidroxifenilalanina (Levodopa) (ver figura 2). Dos de ellos (dopamina y Levodopa) son los inhibidores por excelencia de la COMT (Chouza, 1998), debido al papel de ésta en la regulación del nivel de dopamina producida en el cerebro, que genera la eficacia terapéutica del fármaco en el caso de la enfermedad de Parkinson. Su eficacia se relaciona con el nivel de dopamina convertido a partir del fármaco. Los estudios han demostrado que la inhibición de la actividad de la COMT produce una marcada reducción del aclaramiento corporal de la L-dopa y la dopamina (Männistö PT, 1999), lo que lleva a un nivel sostenido de dopamina en el cerebro y mejora de la eficacia (Männistö PT, 1992).

Cabe mencionar que paralelamente también se está estudiando la interacción de la COMT (3BWM.pdb) con los inhibidores mencionados arriba (datos no mostrados en este trabajo). Cuando ya se tengan ambos sistemas bien caracterizados se realizará un estudio comparativo. Además, ambas estructuras son superponibles con un root-mean-square deviation of atomic positions (RMSD) en Cα de 0.2 Å y los sitios activos son idénticos. Sin embargo, existen diferencias en el empaquetamiento intramolecular en la vecindad del residuo polimórfico 108. En el caso de la estructura 3BWY.pdb hay un desplazamiento en la cadena principal de la metionina 108 y muy cerca de las hélices α1 y α5. Estas diferencias son importantes porque proporcionan hallazgos de cómo la mutación de valina por metionina puede desestabilizar a la COMT y cómo puede afectar la afinidad con diferentes sustratos o inhibidores.

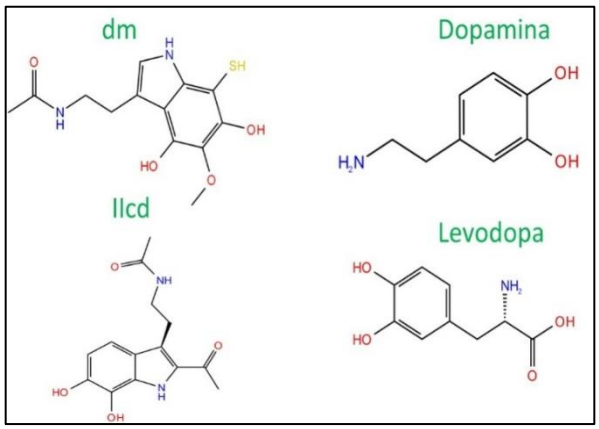


Figura 2. Estructuras químicas de los inhibidores de la COMT: derivado de melatonina (dm), dopamina, IIcd y L-3, 4 dihidroxifenilalanina (Levodopa).

El análisis computacional también incluye estudios de acoplamiento (docking) de los complejos COMT-inhibidor y a través de criterios energéticos donde se involucra la energía libre de unión (ΔG_u) se determina el mejor sitio de interacción en el complejo, ya que la ΔG_u posee contribuciones del tipo electrostático (ΔG_{elec}) y no electrostático (ΔG_{noelec}), de acuerdo a la ecuación (1):

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,elec} + \Delta G_{u,noelec} \quad (1)$$

Y a su vez la ΔG_{elec} está en función de la energía de solvatación (ΔG_{Sol}) y la energía coulómbica (ΔG_{coul}), de acuerdo a la ecuación (2):

$$\Delta G_{u,elec} = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} \quad (2)$$

Donde la ΔG_{sol} se define como la energía necesaria para solvatar al sistema. Por otro lado, el ΔG_{coul} se refiere a la energía de interacción entre las cargas de la enzima y el inhibidor. 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.

Lo anterior da pauta a la búsqueda de rutas experimentales que permitan sintetizar nuevos compuestos, probar experimentalmente estos sistemas y así contribuir a minimizar los desórdenes de salud provocados por el estrés oxidativo.

Metodología

Se utilizó la estructura cristalográfica de la COMT de humano (ID PDB 3BWY) y se realizaron estudios de dinámica molecular de 100 ns con el programa NAMD (Philips et al., 2005) y parámetros CHARMM36. Basado en estudio de la estabilidad de trayectorias generadas, se consideraron varios puntos de éstas (10,000; 26,000; 38,000 y 50,000 ps) para estudiar su interacción con los inhibidores.

Se llevaron a cabo estudios de acoplamiento molecular (docking) con el programa *Autodock Vina* (Trott y Olson, 2010) generando 1,000 poses para cada sistema COMT-inhibidor. Bajo criterios energéticos se seleccionaron los mejores complejos.

Posteriormente se utilizó el programa PDB2PQR (Dolinsky, 2004), el cual prepara los archivos seleccionados para cálculos electrostáticos en un medio continuo. Mediante el algoritmo PROPKA (Li, H., *et al.*, 2005) se asignó un estado de protonación para la proteína correspondiente a pH de 7.4 y fuerza iónica de 0.15 de acuerdo a las condiciones fisiológicas en el organismo. Para llevar a cabo los cálculos electrostáticos

se corrieron con el programa *Adaptive Poisson-Boltzmann* (Baker et al., 2001), donde se resuelve la ecuación no lineal de Poisson-Bolztmann.

Posteriormente, se calculó la energía libre de unión COMT-inhibidor con base en las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas (ver ecuaciones 1 y 2).

Por otro lado, las interacciones del tipo no electrostático o no polar se evaluaron como la energía liberada al ocultar el área de la interfase al solvente cuando el complejo COMT-inhibidor se forma. Esta 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 $\Delta G_{u,noelec} = (\gamma)\ ASA_{interfase}$(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, de acuerdo a la ecuación (3):

$$\Delta G_{u,noelec} = \gamma(\ ASA_{COMT-inhibidor} - ASA_{COMT} - ASA_{inhibidor})(3)$$

Finalmente, a través de la ecuación (1) se determinó el ΔG_u para los complejos COMT-inhibidor.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados correspondientes al ΔG_u para los cuatros sistemas propuestos: COMT-dm, COMT-dopamina, COMT-IIcd y COMT-levodopa. Es importante mencionar que se realizaron estudios de acoplamiento molecular antes y en las diferentes trayectorias generadas durante la dinámica molecular. Posteriormente se determinaron los valores de ΔG_u en cada trayectoria y se observó que en 50,000 ps las energías fueron las más favorables y la tendencia energética de los complejos correlacionó con los valores de ΔG_u antes de realizar la dinámica molecular. A continuación, en la tabla 1, se muestran los valores de ΔG_u de esta última trayectoria.

Tabla 1. Contribución energética en los complejos COMT-inhibidor.

Complejo	ΔG_{sol} (kJ/mol)	ΔG_{coul} (kJ/mol)	ΔG_{noelec} (kJ/mol)	ΔG^*_u (kJ/mol)
COMT-IIcd	147	-29	-427	-309
COMT-dopamina	247	-33	-425	-211
COMT-dm	204	16	-427	-208
COMT-Levodopa	226	-8	-425	-207

$\Delta G^*_u = \Delta G_{sol} + \Delta G_{coul} + \Delta G_{noelec}$

Con base en los resultados del ΔG_u se observó que el complejo que tuvo una mejor interacción molecular fue COMT-IIcd (ΔG_u=-309 kJ/mol), donde las interacciones hidrofóbicas (ΔG_{noelec}) aportaron una mayor contribución en la unión de la enzima y el inhibidor; y en menor proporción las interacciones electrostáticas, incluso en los cuatro casos de estudio se favoreció el ΔG_{noelec} respecto al ΔG_{coul}. También se observó que la interacción de COMT-dm se obtuvo un ΔG_u=-208 kJ/mol donde este reconocimiento sólo fue favorecido por las interacciones hidrofóbicas. Para los sistemas COMT-dopamina y COMT-Levodopa las energías de unión fueron favorables predominando también las interacciones hidrofóbicas y en menor proporción las electrostáticas.

Los residuos que contribuyeron a la interacción COMT-IIcd fueron principalmente Trp 143, Glu 199 y Asn 170 (figura 3C), estos residuos rodean al cofactor (SAM) de la COMT lo que da el carácter hidrofóbico y correlaciona con lo reportado en la literatura (Rutherford et al., 2008).

Para el resto de los complejos también se identificaron los residuos que fueron responsables del carácter hidrofóbico, por ejemplo, para COMT-dm se encontraron: Asp 141, His 142, Trp 143 (figura 3A), en el complejo COMT-dopamina: Asp 141, His 142, Glu 199 (figura 3B) y finalmente, para COMT-levodopa: Asn 170, His 142, Glu 199 (figura 3D). En todos los casos anteriores se encontró la presencia de Mg^{2+} que es un ión importante para favorecer la unión de los sustratos o inhibidores.

Los residuos que participaron en la unión de estos complejos al menos dos residuos forman parte del sitio activo de acuerdo con lo reportado por Rutherford et al., 2008. Como ya se mencionó, paralelamente se está estudiando la interacción de la COMT usando la estructura 3BWM.pdb con los mismos inhibidores, en los avances se ha observado que cuando la valina está en el sitio 108 la afinidad aumenta principalmente con el IIcd (datos no mostrados). También el ΔG_u es conducido por las interacciones hidrofóbicas respecto a las

interacciones electrostáticas. A continuación, se muestran los complejos más favorables de la COMT (3BWY.pdb) con los diferentes inhibidores.

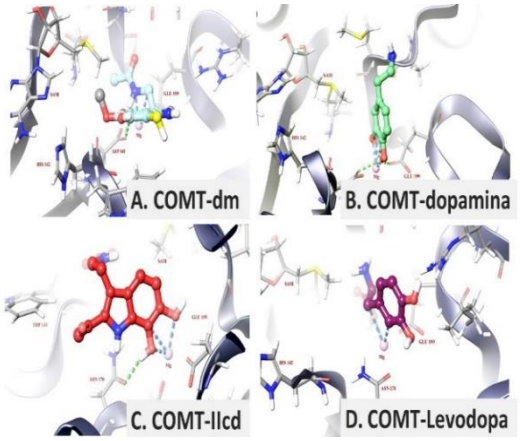


Figura 3. Interacciones moleculares de los complejos: **A.** COMT-dm; **B.** COMT-dopamina; **C.** COMT-IIcd; **D.** COMT-Levodopa.

Como se puede observar en la figura anterior el complejo COMT-IIcd establece al menos tres puentes de hidrógeno respecto a dm, dopamina y levodopa. El inhibidor IIcd, dopamina y levodopa generaron un ambiente electrostático débil en el sito activo de la COMT. Como ya se mencionó anteriormente, el Mg^{2+} fue importante en la unión y concuerda con lo reportado en la literatura.

Finalmente, se determinaron los potenciales electrostáticos (para los cuatro complejos) donde se observó que las interacciones hidrofóbicas predominaron en el sitio de unión y en menor proporción contactos electrostáticos tal como se muestra en la figura 4.

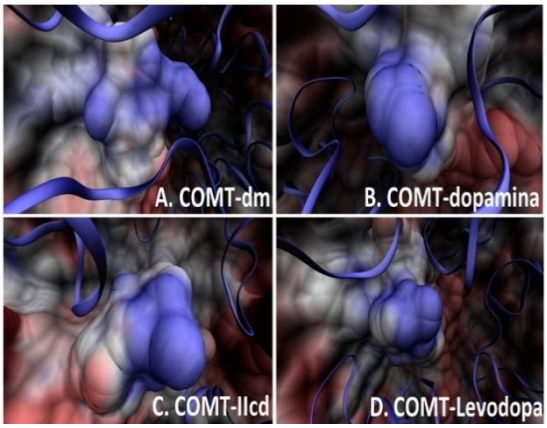


Figura 4. Potenciales electrostáticos de los complejos: **A.** COMT-dm; **B.** COMT-dopamina; **C.** COMT-IIcd; **D.** COMT-Levodopa. (Color azul indica cargas positivas, el color rojo cargas negativas y el color blanco cargas neutras).

Con base en los potenciales electrostáticos calculados a través de acoplamiento molecular (figura 4), se observó que al formarse el complejo COMT-inhibidor predominaron las cargas neutras (color blanco) en los cuatro complejos analizados. Sin embargo, en los complejos COMT-IIcd, COMT-dopamina y COMT-Levodopa fue notable el predominio de interacciones hidrofóbicas. En estos tres complejos, también se observaron contactos electrostáticos (color azul y rojo) en el sitio de unión, principalmente en el complejo COMT-dopamina y esto correlaciona con los resultados de la tabla 1.

Este trabajo contribuye al estudio molecular sobre la inhibición de la COMT ya que ésta es un blanco terapéutico muy importante para desórdenes del sistema nervioso central como lo es la enfermedad de Parkinson. Además de complementar lo ya estudiado por Galano (2016) donde IIcd presenta funciones antioxidantes importantes para enfermedades neurodegenerativas. La importancia de este trabajo radica en caracterizar la interacción de COMT-IIcd y COMT-dm principalmente y a su vez complementar una gran cantidad de estudios experimentales y computaciones que se han reportado hasta la fecha para el sistema COMT-dopamina y COMT-Levodopa. A pesar que dopamina y Levodopa son inhibidores principales de la COMT, el IICD presentó una energía muy favorable y estableció más puentes de hidrógeno. Respecto al dm al interactuar con la COMT no presentó contactos electrostáticos, sólo los contactos hidrofóbicos fueron favorecidos. La molécula IIcd es un potencial antioxidante y la COMT es una diana terapéutica, lo que hace que dicha interacción sea importante para el diseño de fármacos contra enfermedades neurodegenerativas.

En nuestro grupo de investigación se está diseñando caracterizar la interacción de COMT-inhibidor a nivel experimental, lo cual daría luz al mecanismo de reconocimiento molecular y contribuir al desarrollo terapéutico de enfermedades neurodegenerativas.

Conclusiones

En este trabajo se modeló computacionalmente la interacción de la COMT con cuatro inhibidores, de los cuales dopamina y levodopa son los inhibidores por excelencia de esta enzima. Sin embargo, se comprobó que el IIcd, inhibidor modelado computacionalmente, y con características antioxidantes posee una mejor unión con la COMT ($\Delta G_u = -309\, kJ/mol$) que dopamina y Levodopa. Esta unión, se debe principalmente al predominio de las interacciones hidrofóbicas respecto a

las interacciones electrostáticas presentes en el sitio activo.

El análisis mostrado en este trabajo permitirá establecer un nuevo sistema para contrarrestar el estrés oxidativo, ya que sirve de base para entender las interacciones moleculares COMT-inhibidor, y así poder sintetizar nuevos compuestos y hacer posible este estudio a nivel experimental.

Agradecimientos

Annia Galano Jiménez agradece al proyecto IFC-2016/1828.

Brenda Anahí Segura Bailón agradece a CONACyT por la beca de posgrado No. 616238 otorgada para los estudios del Doctorado 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

Baker Na., Sept D., Holst M., McCammon JA. (2001). Electrostatic of nanosystems: application to microtubules and the ribosome. *Proc. Natl. Acad. Sci.,* 98:10037-10041.

Chouza C., (1998). Asociación de inhibidores de la catechol-o-metil-transferasa (COMT), su significado y ubicación en la evolución terapéutica de la enfermedad de Parkinson. *Neuro-Psiquiatría.*, 61: 44-50.

Dolinsky, T. J., Nielsen, J. E., McCammon, J. A., Baker, N. A. (2004). PDB2PQR: An Automated Pipeline for the Setup of Poisson-Boltzmann Electrostatics Calculations. *Nucleic Acids Res.,* 32, W665–667.

Elejalde Guerra J.I. (2001). Estrés oxidativo, enfermedades y tratamientos antioxidantes. In Anales de Medicina Interna. *Arán Ediciones, S.,.* 18: 50-59.

Estrada I., Martínez H. (2011). Diagnóstico y tratamiento de la enfermedad de Parkinson. *Avances*., 8: 16-22.

Friedman R. A., Honig B. A. (1995). Free Energy Analysis of Nucleic Acid Base Stacking in Aqueous Solution. *Biophysical Journal*., 69:1528-1535.

Galano A. (2016). Computational-aided design of melatonin analogues with outstanding multifunctional antioxidant capacity. *RSC Advances.*, 6:22951-22963.

Humphrey W., Dalke A., Schulten K. (1996) VMD: Visual molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics.,* 14: 33-38, 27-28.

Li H., Robertson A.D., Jensen J.H. (2005). Very fast empirical prediction and interpretation of protein pKa values. *Proteins*., 61: 704-721.

Männistö PT, Kaakkola S. (1999). Catechol-O-methyltransferase (COMT): biochemistry, molecular biology, pharmacology, and *clinical efficacy of the new selective COMT inhibitors. Pharmacol Rev.,* 51: 593–628.

Männistö PT, Ulmanen I, Lundström K, Taskinen J, Tenhunen J, Tilgmann C, Kaakkola S. (1992). Characteristics of catechol O-methyl-transferase (COMT) and properties of selective COMT inhibitors. *Prog Drug Re.,*. 39: 291–350.

Patel C., Georrge J., Modi K., Narechania M., Patel D., González F., Pandya H. (2019). Pharmacophore-based virtual screening of catecol-o-methyltransferase (COMT) inhibitors to combat Alzheimer´s disease. *Biomolecular Structure Dynamics.*, 36:3938-3957.

Philips JC., Braun R., Wang W., Gumbart J., Taikhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R D., Kalé L., Schulten K. (2005). Scalable molecular dynamics with NAMD. *Comput Chem..*, 26: 1781-1802.

Rutherford K., Trong I., Stenkamp R., Parson W. (2008). Crystal Structures of Human 108V and 108M Catechol O-Methyltransferase. *Journal of Molecular Biology.*, 380: 120-130.

Schrödinger company (2019). Consultado el 15 de junio del 2019, https://www.schrodinger.com/our-story

Trott O., Olson A. J. (2010). AutoDockVina: Improving the speed and accuracy of docking with anew scoringfunction, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*., 31: 455-461.

Vidgrent J., Svensson L., Liljas A. (1994). Crystal structure of catecol O-methyltransferase. *Nature.*, 368: 354-358

Zhlguo Ma., Hongming L., Baojlan W. (2013). Structure-based drug design of catechol-O-methyltransferase inhibitors for CNS disorders. *British Journal of Clinical Pharmacology.*, 77: 410-420.

Biotecnología

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estudio comparativo del cultivo de rábano (*Raphanus sativus L.*) bajo condiciones de invernadero con aplicación de hidroponía, vermicomposta y *Azotobacter sp.*

Aguilar Ambrosio Xóchitl, Guerrero Juárez Claudia Valeria, Morales Toribio Andrea, López Sánchez Karla Areli, Chirino Galindo Gladys, Palomar Morales Martin*.

Universidad Nacional Autónoma de México. Departamento de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, Estado de México. C.P. 54090. México.

* Autor para correspondencia: palomarmoralesmartin@gmail.com

Recibido:
16/agosto/2019

Aceptado:
08/noviembre/2019

Palabras clave:
Vermicomposta, hidroponia, *Azotobacter*

Keywords:
Vermicompost, hydroponics, *Azotobacter*

RESUMEN

La búsqueda de sustratos alternativos con bajo impacto al medio ambiente se hace indispensable para mantener la producción agrícola de importancia económica. Las técnicas agrícolas de mejoramiento como inoculación, hidroponía y vermicomposta han demostrado tener un mejor efecto al ser comparadas con fertilizantes químicos, aunque hay pocos trabajos donde se comparen directamente las tres técnicas. El objetivo del presente trabajo es realizar una comparación de la efectividad de las técnicas agrícolas mediante la evaluación de número, longitud y ancho de hojas, área foliar e índice estomático; así como fósforo, prolina, clorofila y carotenoides en la totalidad de la plántula. A juzgar por los parámetros foliares, la hidroponía causa un crecimiento mejor que las otras dos técnicas, aunque los resultados bioquímicos no apoyan ésta aseveración; se sugiere profundizar los estudios, tener un tamaño mayor de muestra y un periodo experimental mayor, para poder realizar más estudios bioquímicos y fisiológicos.

ABSTRACT

The search for alternative substrates with low environmental impact is essential to maintain agricultural production of economic importance. Agricultural improvement techniques such as inoculation, hydroponics and vermicompost have been shown to have a better effect with regard chemical fertilizers, although there are few publications about a direct comparison between the three methods. The objective of this work was to evaluate the effectiveness of these agricultural techniques through the evaluation of leaf number, long and width, foliar area and stomachic index; as well as phosphorus, proline, chlorophyll and carotenoids in the whole plant. Foliar parameters seem that hydroponics causes better growth than the other two techniques, although the biochemical results do not support this assertion. This study suggests to profundize the research, and a larger sample size, and a longer experimental period, in order to carry out more biochemical and physiological studies.

Introducción

A lo largo de la historia humana, la agricultura nos ha aportado una amplia riqueza de cultivos, para satisfacer nuestras necesidades de alimentación, vestido, especias, perfumes, medicamentos, etc. Sin embargo, la alta demanda de vegetales para consumo humano ha propiciado el uso excesivo de fertilizantes nitrogenados y a base de fósforo para obtener una mayor producción (Zarate, 2014), además una inversión elevada que genera una ganancia mínima y en consecuencia aumento de los costos de comercialización (Restrepo-Correa et al., 2017).

Sin embargo, los problemas no son solo a nivel económico para los agricultores, pues en muchas ocasiones el uso de fertilizantes en exceso conduce a la contaminación del agua subterránea o a la eutrofización de los lagos, unido a las emisiones de óxido nitroso que contribuyen al efecto invernadero de la atmósfera terrestre, lo que representa un problema de salud pública (Dibut, 2009). Por éstas razones es necesario un replanteamiento de las condiciones reales de los métodos para obtención de los alimentos de gran importancia para nutrición humana (Díaz-Franco et al., 2017).

Una de las tendencias actuales más importantes en el desarrollo global de la agricultura es la técnica de hidroponía, que ofrece una alternativa para producir alimentos; su particularidad notable es que, en ninguna de las etapas de crecimiento de la planta, requiere del suelo como soporte o fuente de nutrimentos, ya que el sustrato por lo general debe ser inerte, y la nutrición de la planta se basa en la adición de minerales al sustrato (Zárate, 2014).

En estudios realizados por Gutiérrez-Tlahque (2011) se valoró la factibilidad de utilizar sistemas hidropónicos cerrados y abiertos, analizando variables de crecimiento, rendimiento y aprovechamiento del agua y minerales teniendo un mejor resultado en sistemas hidropónicos cerrados.

Otra alternativa es la vermicomposta, también conocida como lombricomposta, que es utilizada como abonos orgánicos. Esta técnica aporta el humus obtenido en el proceso final del composteo, ya que aporta nutrientes asimilables de forma inmediata a la planta por medio de ácidos húmicos y fúlvicos, y que pueden persistir hasta cinco años en el suelo (Ruiz, 2009).

Acosta-Durán et al., (2014) evaluaron la eficacia de la vermicomposta como componente del sustrato en cultivos de *Ageratum houstonianum* (agérato) y *Petunia hybrida* (petunia), en diferentes mezclas de vermicomposta con tierra de monte, fibra de coco y aserrín de pino, el tratamiento que mostró un mejor resultado fue el sustrato preparado con vermicomposta sin sustratos inertes.

Asimismo, el uso de biofertilizantes, es una opción de suma importancia ya que incluye una alternativa ecológica, sostenible para la producción de alimentos, la conservación de la fertilidad en el suelo y económicamente atractiva para los productores (Terry et al., 2005).

La inoculación de microorganismos como hongos y bacterias que estimulan el desarrollo y crecimiento de la planta de una manera simbiótica en los últimos años, es de gran interés en la investigación, pues podrían dar lugar a un mejor rendimiento en los cultivos. Un ejemplo de microorganismos que favorecen el crecimiento son aquellos que pueden fijar nitrógeno, gracias a la actividad de la nitrogenasa, como son los géneros *Azotobacter*, *Enterobacter y Klebsiella* entre otras (Díaz-Franco et al., 2017).

Sánchez et al., (2012) incularon bacterias como *Pseudomona putida, Bacillus sp.* y *Enterobacter sp.* en raíces de plántulas, y demostraron que el uso de biofertilizantes es un factor importante debido a que favorece al crecimiento de la parte aérea y la longitud radial.

Por otro lado, el rábano (*Raphanus sativus)* es una planta de gran importancia por sus propiedades farmacéuticas y altos contenidos de vitaminas y minerales, es un cultivo de rápido crecimiento y alta capacidad productiva, lo que está estrictamente relacionado con las condiciones ambientales. Sin embargo, existe muy poca información de su respuesta a la aplicación de fertilizantes o técnicas para estimular el crecimiento vegetal (Terry et al., 2014).

Por lo anterior, en esta investigación, el propósito fue validar los efectos que tienen hidroponía, vermicomposta y biofertilizantes sobre el rendimiento del cultivo de *R. sativus*, así como comparar su eficiencia, mediante la determinación de parámetros foliares (número, longitud y ancho de hojas, así como área foliar y porcentaje de estomas) y bioquímicos (fósforo, prolina, clorofila y carotenoide) en la plántula completa.

Metodología

Estudio

El estudio se realizó en un periodo comprendido en los meses de septiembre a noviembre del 2018, en el área del invernadero de la UNAM FES-Iztacala, localizado en el

municipio de Tlalnepantla, Estado de México (19 32.1 N, 99 12.8 de W) a una altitud de 2,250 msnm, con temperatura media anual de 15 a 18 °C y precipitación promedio anual de 640.8 mm.

Obtención de material biológico

La cepa de *Azotobacter sp*., fue donada por la bióloga Irma Rosa Castillo Padilla en la cabecera de Laboratorio de Investigación Científica II y V, se resembró y se colocó en tubos de crecimiento, durante 24 h a 37°C en agar Ashby. Las Unidades Formadoras de Colonias (UFC), fueron ajustadas a 1,500 millones/mL por interpolación en la curva de McFarland (1907); la vermicomposta fue una donación del biólogo Alfonso Reyes Olivera del Programa de Manejo y Procesos para el Aprovechamiento de los Residuos Orgánicos e Inorgánicos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala; para la hidroponía, se utilizó la fórmula "HidroFESI" donada por la bióloga Irma Rosa Castillo Padilla.

Diseño experimental

La investigación se llevó a cabo en dos etapas fenológicas: germinación y plántula, por lo cual, durante 24 horas las semillas de rábano se sumergieron en agua; transcurrido ese tiempo, éstas se retiraron y se colocaron en un recipiente con tierra durante una semana para completar su desarrollo a plántula, al finalizar la primera semana se trasplantaron en los respectivos tratamientos; que fueron: el testigo, la vermicomposta, la hidroponía y el biofertilizante.

La siembra y la aplicación de las diferentes técnicas se realizaron de manera simultánea en el invernadero con temperatura óptima (20-22º C), humedad de rocío (60-70%), y penetración de luz de 25 mol/m^2/d. Se mantuvo el contenido de humedad del suelo dentro del intervalo de humedad aprovechable (75% promedio) mediante la aplicación de riegos periódicos de agua, exceptuando la hidroponía.

El diseño experimental fue completamente al azar, con cuatro tratamientos: T0=testigo, T1=vermicomposta, T2=hidroponía y T3=inoculación de *Azotobacter*. El suelo empleado fue esterilizado con un pH de 6; la unidad experimental de cada tratamiento se adaptó de acuerdo a las necesidades del mismo: T0, 4.5 kg de suelo estéril; T1, 3 kg de suelo estéril y 1.5 kg de vermicomposta; T2, se realizó mediante de riego por subirrigación superficial y por subirrigación capilar; T3, con 4.5 kg de suelo estéril e inoculación de *Azotobacter*. Para la inoculación de *Azotobacter,* la raíz de las plántulas de rábano fue sumergida en la suspensión bacteriana en medio SRSM de acuerdo a Sánchez et al. (2012). Se emplearon ocho repeticiones para cada tratamiento, en el caso del testigo, vermicomposta e inoculación se utilizaron cajas de madera cubiertas con bolsas negras en el exterior la distancia entre las plántulas fue dentro de un intervalo de 5 cm y en hidroponía se utilizó un tubo de PVC de dos pulgadas de diámetro y un metro de largo, con perforaciones de 5.5 cm de diámetro cada 6 cm. En los orificios se colocaron vasos de plástico de aproximadamente 150 mL de capacidad, con una mecha de tela en el fondo del contenedor para mantener una humedad, y agregándose agrolita como sustrato.

Parámetros

La respuesta del rábano a los tratamientos se evaluó cada tercer día después de la germinación, durante un mes. Concluido el mes, ya crecidas las plántulas (figura 1) se midieron parámetros como longitud y ancho de hojas, número de hojas, y área foliar. La longitud y ancho se midió en dos hojas de cada repetición con una regla vernier digital; el número de hojas de cada planta y el área foliar con ayuda de la aplicación Easy Leaf Area Free. Se cuantificó el índice estomático en cinco campos de cada tratamiento mediante un microscopio óptico marca Nikon®, con un objetivo de 40x y posteriormente se aplicó la ecuación:

$$IE = (Es \times 100) / (Es + Ep)$$

Dónde:

IE = índice estomático

Es = índice de estomas

Ep = número de células epidérmicas

Una vez tomados los parámetros no destructivos, y debido al poco desarrollo de los bulbos (la parte comestible), las plántulas completas fueron homogenizadas en solución salina en proporción 1:10 (1 gr de plántula en 10 mL de salina), y en el extracto crudo se determinaron el contenido de fósforo mediante el método de cuantificación de Taussky y Shorr (1953) modificado; mientras que para prolina se utilizó la técnica de Bates et al. (1973) modificada; de igual forma se realizaron cuantificación de carotenoides, clorofila *a* y *b* utilizando las ecuaciones de Wellburn (1994). Los parámetros bioquímicos se correlacionaron con cantidad de proteína, determinada por el método de Bradford (1976).

Análisis estadístico

Los datos obtenidos se procesaron por ANOVA simple, en Excel® 2017 para Windows®, con una significancia de 0.05, seguido de prueba LSD cuando fue necesario.

Resultados y discusión

Parámetros foliares

Los resultados en el número de hojas mostraron diferencias estadísticamente significativas en las plantulas tratadas con vermicomposta e hidroponía con respecto a las plántulas del grupo testigo; asimismo hubo diferencia significativa entre los sujetos sometidos a hidroponía con respecto a los del grupo con inoculación de *Azotobacter*, ya que éste grupo mostró incrementos hasta del 50% en el número de hojas y de 25% con respecto al de vermicomposta, es decir el tratamiento de hidroponía presentó un promedio mayor con valor de 7.75 hojas por planta (figuras 1 y 2).

En cuanto a la longitud, ésta fue mayor en las plántulas cultivadas en hidroponía, seguido de las plantulas tratadas con vermicomposta y finalmente, las sometidas a inoculación; el análisis estadístico mostró diferencias significativas (figura 3) entre los grupos.

Los mejores resultados los tuvieron las plantas en cultivo hidropónico y vermicomposta con respecto al testigo, en el caso de inoculación mostró poca diferencia con respecto de testigo (figura 4). Las plantulas tratadas con vermicomposta y las plantulas cultivadas en hidroponía presentaron una diferencia significativa con respecto a la testigo, mientras que la hidroponía produjo significancia con respeto al tratamiento con vermicomposta, y finalmente el ancho de hojas en plantulas inoculadas presentó diferencia significativa con respecto al ancho de hojas de las sometidas a hidroponía.

Figura 1. Efecto de los tratamientos en *R. sativus.* **A.** testigo; **B**. Vermicomposta; **C.** Hidroponía**; D,** Inoculación.

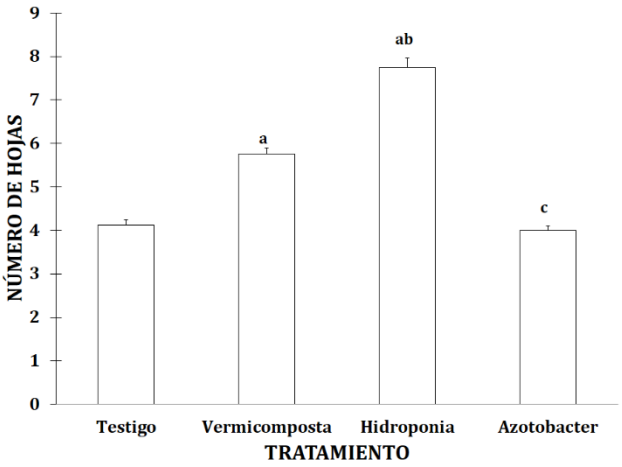


Figura 2. Número de hojas. Cada valor es la media de 8 repeticiones. Las barras de error representan el error estándar de la media (SEM). [a]p ≤ 0.05 con respecto al testigo; [b]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con vermicomposta; [c]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con hidroponía.

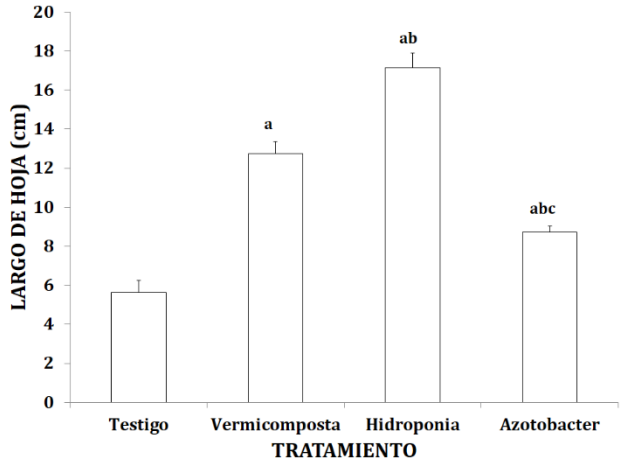


Figura 3. Largo de las hojas. Cada valor es la media de 8 repeticiones. Las barras de error están representan el error estándar de la media (SEM). [a]p ≤ 0.05 con respecto al testigo; [b]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con vermicomposta; [c]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con hidroponía.

El valor más alto de área foliar lo mostraron las hojas de plantulas en hidroponía, seguido de las tratadas con vermicomposta y biofertilizante, y el testigo tuvo menor área, como se observa en la figura 5; sin embargo, por problemas técnicos en el manejo de la aplicación, sólo se determinó una vez por tratamiento.

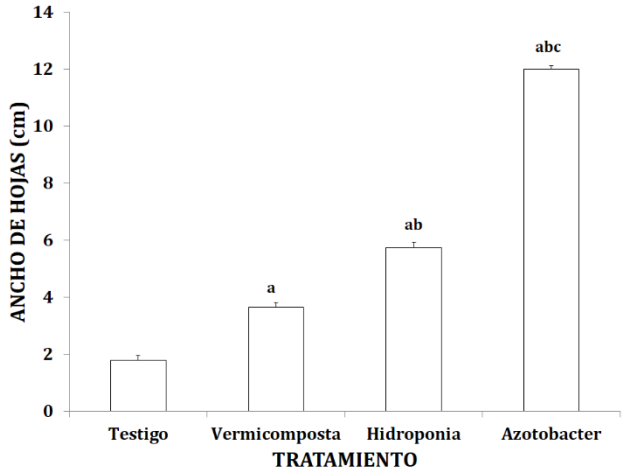


Figura 4. Ancho de hojas. Cada valor es la media de 8 repeticiones. Las barras de error representan el error estándar de la media (SEM). [a]p ≤ 0.05 con respecto al testigo; [b]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con vermicomposta; [c]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con hidroponía.

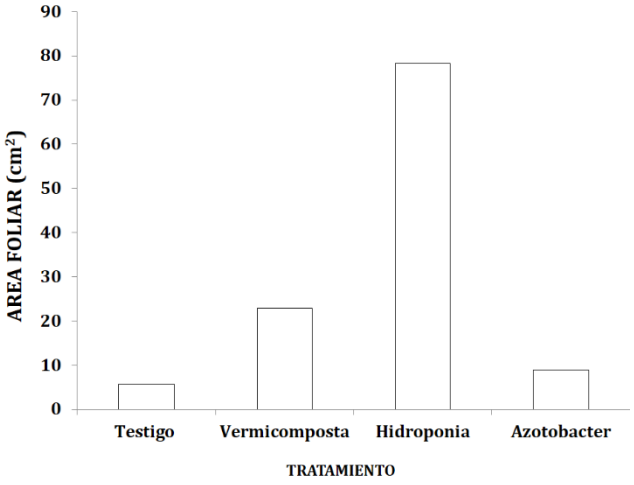


Figura 5. Área foliar. Cada valor representa solo una hoja tomada al azar de cada tratamiento.

El grupo con índice estomático mayor fue el de cultivo hidropónico, mientras que los grupos con inoculación o con vermicomposta mostraron valores inferiores a los hallados para el grupo testigo (figuras 6 y 7).

Las diferencias entre el largo y ancho tienen relación con el número de hojas por planta, lo que indica un mayor alargamiento de este órgano; así como la relación entre el aumento del tamaño de las plantas con el incremento por unidad de área. Esta respuesta se asocia a las manifestaciones de competencia entre las plantas (ahilamiento) por la atenuada radiación producto del tapado que puede traer como consecuencia un incremento de la concentración de auxinas, debido a una reducción de la luminosidad que incide sobre estos tejidos, provocando un alargamiento celular superior al resto de las variantes estudiadas (Hernández-Martínez et al., 2015).

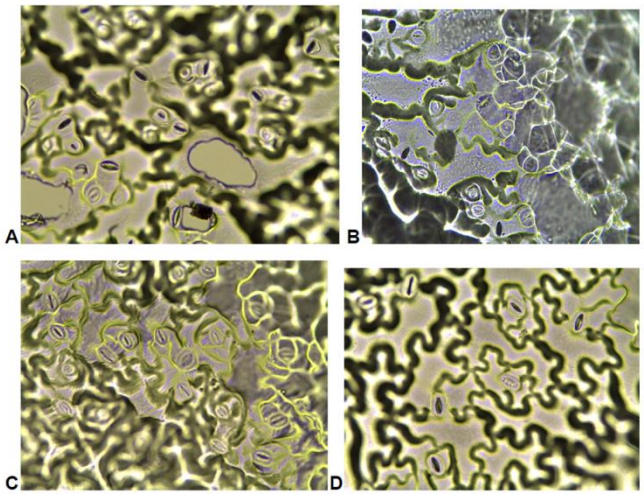


Figura 6. Estomas de la planta de *R. sativus*. **A.** testigo; **B**. Vermicomposta; **C.** Hidroponía; **D.** Inoculación con *Azotobacter*.

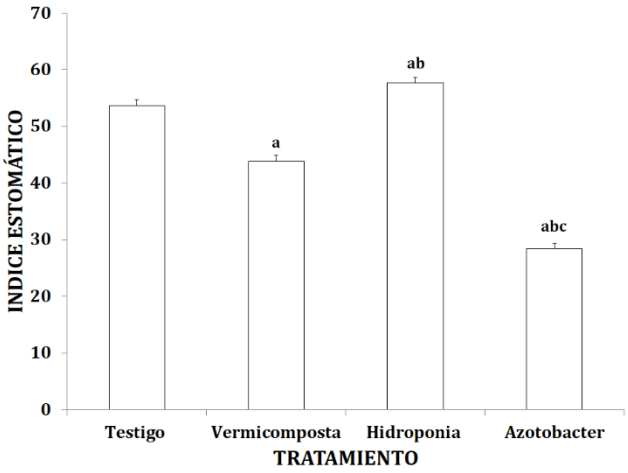


Figura 7. Índice estomático (porcentaje por célula). Cada valor es la media de cinco campos. Las barras de error están representan el error estándar de la media (SEM). [a]p ≤ 0.05 con respecto al testigo; [b]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con vermicomposta; [c]p ≤ 0.05 con respecto al tratamiento con hidroponía.

Al evaluar el crecimiento de las hojas se evidenció que tanto en largo, ancho, número de hojas y área foliar, el tratamiento que mostró un mejor rendimiento fue hidroponía (T2) seguido de vermicomposta y biofertilizante, así mismo hay que resaltar que los tres

tratamientos tuvieron diferencia con respecto al testigo (T0) sin embargo, T2 tiene mejor respuesta por lo cual si se busca un mejor crecimiento de la plantas, el uso de hidroponía es la mejor opción, nuestros resultados coinciden con los de Gutiérrez-Tlahque (2011), y resalta que la aplicación del sistema de hidroponía presenta mayor rendimiento y crecimiento en el cultivo.

El índice estomático es una función total de la radiación recibida y de las variaciones que se experimentan, y es importante ya que se ha demostrado que la máxima conductancia estomática de vapor de agua, está determinada por el tamaño y densidad de estomas (Wellburn, 1994). La variación del índice estomático en las hojas de las plantas está fuertemente influenciada por la resistencia estomática a la pérdida de agua siendo así que hidroponía presentó el mayor índice mientras que vermicomposta e inoculación valores por debajo del testigo.

Fósforo

Para este elemento, las mayores concentraciones se encontraron en el tratamiento de inoculación y en general las plantulas tratadas con vermicomposta o cultivadas en hidroponía tuvieron valores similares (Tabla 1).

Tabla 1. Resultados de variables químicas medidas a *R. sativus* tratadas con vermicomposta, hidroponía o inoculación con *Azotobacter* sp. Debido a la cantidad de muestra obtenida, sólo se realizó una sola cuantificación de cada parámetro en la plántula completa, por lo que los resultados pueden no ser confiables.

Variable (µg/mg proteína)	Testigo	Vermicomposta	Hidroponía	*Azotobacter*
Fósforo	1.33	1.6	1.85	2.32
Prolina	n.d.	n.d.	44.79	42.41
Carotenoides	n.d.	n.d	n.d	5.23
Clorofila *a*	7.79	16.44	2.79	7.58
Clorofila *b*	6.46	10.83	3.91	2.81

El tratamiento de inoculación presentó mayor concentración de fósforo, esto se debe porque al ser *Azotobacter* una bacteria fijadora de nitrógeno, va a jugar un papel importante en la asimilación del fósforo, induciendo un incremento en la absorción de éste por parte de *R. sativus*. La forma en que la planta toma el nitrógeno (nitrato o amonio) también tiene una considerable repercusión en la toma de fósforo. Esto indica que, si el nitrógeno se absorbe predominantemente como amonio, al absorberse más cationes que aniones las raíces segregan protones, con la consiguiente disminución del pH. Por el contrario, si es el nitrato el que es absorbido de forma preferencial, el balance entre aniones y cationes se desplaza hacia una mayor cantidad de aniones que de cationes, por lo que se segregan OH^- y HCO_3^-, lo que incrementa el pH de la superficie radicular causando estrés en el tratamiento de hidroponía y biofertilizante (Barber, 1984).

Prolina

Las plantas cultivadas en hidroponía y las plantas inoculadas con la bacteria, mostraron niveles altos de este marcador de estrés, mientras que en las plantas con vermicomposta y en las del grupo control, no se detectó este aminoácido.

En relación a la concentración de prolina, los resultados de hidroponía coinciden con Argentel y cols. (2010) que cultivaron trigo en hidroponía con y sin condiciones salinas y demostraron que en ambas circunstancias hay gran concentración de este aminoácido, aunque en altas concentraciones salinas, aumenta la cantidad. La presencia de prolina en las plantas se considera como un indicador de estrés, ya que participa en múltiples roles en la tolerancia de las plantas actuando como mediador del ajuste osmótico manteniéndolo bajo, y en consecuencia mantiene el potencial hídrico. Por otro lado, el tratamiento de inoculación con una bacteria diazotrófica también presentó prolina, lo cual indica que la acumulación de este aminoácido se debe a las concentraciones elevadas de N, tal y como lo indican Sánchez et al., (2016).

Clorofila y carotenoides

El tratamiento con vermicomposta produjo una mayor cantidad de clorofila *a* y *b*, mientras que en las plantulas del cultivo hidropónico se encontró una concentración por debajo del testigo; las plantulas con inoculación mostraron una cantidad de clorofila *b* menor a la del testigo.

Los carotenoides solamente fueron detectados en rábanos inoculados; en los otros tres grupos, el método empleado no detectó cantidades significativamente importantes de éstos pigmentos.

Los nutrientes minerales tienen funciones esenciales y específicas en el metabolismo vegetal, como activadores de reacciones enzimáticas, osmorreguladores y constituyentes de estructuras orgánicas (Latsague et al., 2014). La clorofila en la hoja está estrechamente relacionada con la concentración de N y por lo tanto, refleja el estado nutricional con respecto a este importante nutriente. El N es necesario para la síntesis de la clorofila y como parte de esta molécula, está involucrado en el proceso de la fotosíntesis. Cantidades

adecuadas de N en la planta, producen hojas de color verde oscuro debido a que estas tienen alta concentración de clorofila, el pigmento verde de la clorofila absorbe la energía de la luz necesaria para iniciar la fotosíntesis (Rincón y Ligarreto, 2010).

La concentración de clorofila *a* y *b* en los distintos grupos tuvo una gran diferencia. Con respecto al control, el tratamiento con hidroponía no mostró diferencias, sino más bien una concentración menor, y en el grupo tratado con vermicomposta se encontró una concentración mayor en ambas clorofilas.

Los carotenoides, denominación con la que se reúnen a los carotenos y las xantofilas, son derivados tetraterpénicos, que presentan en las plantas una función doble, como pigmentos accesorios en la captación de energía lumínica y como moléculas capaces de disipar la energía de excitación excedente en forma de calor evitando daños importantes. Mientras que como transductores de energía hacia los centros de reacción no son muy eficientes (30 - 40 % de eficiencia) como disipadores de la energía absorbida en exceso por la clorofila son altamente eficientes (Manrique-Reol, 2003). El contenido de carotenoides en los tratamientos tuvo un comportamiento muy particular pues se observó que solo el tratamiento de inoculación con *Azotobacter* tuvo la presencia de este compuesto, y la diferencia fue notable en comparación con los demás tratamientos.

Conclusiones

El tratamiento de hidroponía presentó mejores resultados en las mediciones realizadas en hoja (número, largo, ancho y área foliar). En el caso de las determinaciones químicas y bioquímicas (fósforo, prolina, proteínas, carotenos, clorofila *a* y clorofila *b*), los tres tratamientos presentaron diferentes resultados, aunque no son confiables. Hay que destacar que el tratamiento de inoculación obtuvo resultados en todas las variables, a pesar de que en algunas fueran similares o menores a los otros dos tratamientos y al grupo control.

Sin embargo, debido al poco tiempo en el que se realizó el experimento, y que de algunas pruebas no pudieron realizarse repeticiones, no es posible, con los resultados obtenidos, recomendar alguno de los tres métodos; se requiere de más tiempo y otras determinaciones bioquímicas y fisiológicas.

Agradecimientos

Agradecemos al Biólogo Marcial García Pineda por las facilidades para emplear un espacio en el Jardín Botánico de la FES Iztacala; al M. en C. Alfonso Reyes Olivera la generosa donación de vermicomposta; y a la Bióloga Irma Rosa Castillo Padilla por la donación de la cepa de *Azotobacter* y la fórmula hidropónica.

Referencias

Acosta-Durán C., Vazquez-Benitez N., Villegas-Torres O., Vence L. B., Acosta-Peñaloza D. (2014). Vermicomposta como componente de sustrato en el cultivo de *Ageratum houstonianum* y *Petunia hybrida* en contenedor. *Bioagro,* 26: 107-114.

Argentel L., López D. R., González L. M., Fonseca I. (2010). Contenidos de prolina, glicina, betaína y proteínas solubles totales en 12 variedades cubanas de trigo en condiciones salinas. *Cult. Trop*. 31(4). Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0258-59362010000400009&lng=es&nrm=iso.

Audesirk T., Audesirk G., Byers B. (2004). Biología, Ciencia y naturaleza. 1ª ed. Pearson Educación. México. p 545.

Barber S.A. (1984). Soil nutrient bioavailability. A mechanistic approach. 1ª ed. John Wiley and Sons, Inc. p. 201-228.

Bates L. S, Waldren R. P., Teare I. D. (1973). Rapid determination of free proline for water-stress studies. *Plant and Soil.* 39: 205-207.

Bradford M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analyt. Biochem.* 72: 248-254.

Díaz-Franco A., Alvarado-Carrillo M., Alejandro-Allende F., Ortiz-Chairez E. (2017). Uso de abono orgánico y micorriza arbuscular en la producción de repollo. Revista Chapingo Series Zonas Áridas XVI: 15-21. Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=455552312004.

Dibut. A. B. (2009). Biofertilizantes como insumos en agricultura sostenible. 1ª ed. Universitaria. p 51-52.

Gutiérrez-Tlahque J. (2011). Producción Hidropónica de lechuga con y sin recirculación de solución nutritiva. Tesis de Maestría en Ciencias en Horticultura. Universidad Autónoma Chapingo, México.

Hernández-Martínez J.M., León-González Y., Hernández-García B. (2015). Espaciado entre plantas y número de hojas en el tabaco negro tapado. I. Efecto en el crecimiento y desarrollo. *Cult. Trop.,* 36: 116-121.

Latsague M., Sáez P., Mora M. (2014). Efecto de la fertilización con nitrógeno, fósforo y potasio, sobre el

contenido foliar de carbohidratos, proteínas y pigmentos fotosintéticos en plantas de *Berberidopsis corallina* Hook.f. *Gayana Bot.,* 71 (1): 37-42.

Manrique-Reol E. (2003). Los pigmentos fotosintéticos, algo más que la captación de luz para la fotosíntesis Ecosistemas. 12(1). Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=54012108.

McFarland J. (1907). The nephelometer: an instrument for estimating the numbers of bacteria in suspensions used for calculating the opsonic index and for vaccines, *J. Am. Med. Asso.,.* 49: 1176-1178.

Restrepo-Correa S.P., Pineda-Meneses E.C., Rios-Osorio L.A. (2017). Mecanismos de acción de hongos y bacterias empleados como biofertilizantes en suelos agricolas: una revision sistematica. *Corpoica Cienc Tecnol. Agropec.,* 2: 335-351.

Rincón C.A., Ligarreto G.A. (2010). Relación entre nitrógeno foliar y el contenido de clorofila, en maíz asociado con pastos en el Piedemonte Llanero colombiano. *Cienc. Tecnol. Agropec.,* 11(2): 122-128.

Ruiz, F.J. K. (2009). Ingeniería del compostaje. Universidad Autónoma de Chapingo. Texcoco, México. 237 pp.

Sánchez, L. D. B., Gómez-Vargas R.M., Garrido R.M.F. y Bonilla B. R. R. (2012). Inoculación con bacterias promotoras de crecimiento vegetal en tomate bajo condiciones de invernadero. *Rev. Mex. Cienc. Agric.,* 3: 1401-1415.

Sánchez E., Ruiz J. M., Romero L. (2016). Compuestos nitrogenados indicadores de estrés en respuesta a las dosis tóxicas y deficientes de Nitrógeno en frijol ejotero. *Nova Scientia.,* 8: 228-244.

Sánchez-del-Castillo F., González-Molina L., Moreno-Pérez E.C., Pineda-Pineda J., Reyes-González C.E. (2014). Dinámica nutrimental y rendimiento de pepino cultivado en hidroponía con y sin recirculación de la solución nutritiva. *Rev. Fitotec. Mex.,* 37 (3): 261-269

Taussky H., Shorr E. (1953). A microcolorimetric method for the determination of inorganic phosphorus. *J. Biol. Chem.,* 202: 675-685.

Terry A. E., Leyva A., Hernández A. (2005). Microorganismos benéficos como biofertilizantes eficientes para el cultivo del tomate (*Lycopersicon esculentum*, Mill). *Rev. Colomb. Biotecnol*., 7:47-54.

Terry A. E., Ruiz P. J., Tejeda P. T., Reynaldo E.I. (2014). Efectividad agrobiológica del producto bioactivo Pectimorf en el cultivo del rábano (*Raphanus sativus* L.). Cult. Trop., 35: 105-111.

Wellburn, A. R. (1994). The spectral determination of chlorophylls a and b, as well total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. *J. Plant Physiol.,* 144: 307-313.

Zárate. A. M. A. (2014). Manual de hidroponía. UNAM. p. 6-7.

Microbiología

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Estandarización de qPCR para el diagnóstico de patógenos transmitidos por garrapatas

Cuesy León Mariana, Galaviz Silva Lucio, Molina Garza Zinnia Judith

Universidad Autónoma de Nuevo León, Laboratorio de Patología Molecular y Experimental, Ave. Universidad S/N Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza Nuevo León. CP. 66455.

Autor para correspondencia: qbpmarycuesy@outlook.es

Recibido:
16/agosto/2019

Aceptado:
08/noviembre/2019

Palabras clave:
qPCR, patógenos, garrapatas

Keywords:
qPCR, pathogens, ticks

RESUMEN

Las garrapatas pueden transmitir numerosos agentes patógenos, lo que les confiere gran importancia como vectores. En el país la anaplasmosis bovina está presente en más del 50% de todo el ganado muestreado, a su vez el estado de Baja California ha reportado el más alto índice de defunciones por *Rickettsia rickettsii*, por último, *Erlichia chaffeensis* se detectó en el 5.5% de roedores *Peromyscus* spp. lo que representa un riesgo potencial para los seres humanos. La PCR en tiempo real se considera una alternativa a los ensayos moleculares convencionales debido a su mayor sensibilidad y rapidez. Por lo que en el presente trabajo se optimizaron protocolos de PCR tiempo real cuantitativo mediante la realización de curva estándar, para el diagnóstico de *R. rickettsi, E.chaffensis y Anaplasma phagocytophilum* en garrapatas de hospederos silvestres, como el venado cola blanca, del estado de Nuevo León, lo que será de vital importancia para visualizar el riesgo de la población humana de la zona.

ABSTRACT

Ticks can transmit numerous pathogens, which gives them great importance as vectors. In the country bovine anaplasmosis is present in more than 50% of all the cattle sampled, in turn the state of Baja California has reported the highest death rate by *Rickettsia rickettsii*, finally, *Erlichia chaffeensis* was detected in 5.5% of rodents *Peromyscus* spp. what represents a potential risk for human beings. Real-time PCR is considered an alternative to conventional molecular assays due to its greater sensitivity and speed. Therefore, in the present work, quiantitaive real time PCR protocols were optimized by performing a standar curve for the diagnosis of *R. rickettsi*, *E.chaffensis* and *Anaplasma phagocytophilum* in ticks of wild hosts, such as white-tailed deer, from the state of Nuevo León, which will be of vital importance to be able to visualize the risk of the human population of the area.

Introducción

Las garrapatas pueden transmitir numerosos agentes patógenos, lo que les confiere gran importancia como vectores. La distribución y epidemiología de dichas enfermedades es reflejo de la distribución geográfica y las actividades estacionales de los vectores, reservorios, cuidado animal y comportamiento humano (Sosa-Gutiérrez et al., 2015).

Anaplasma phagocytophilum es un patógeno zoonótico emergente de distribución global, transmitido por garrapatas de mamíferos grandes, principalmente del género *Ixodes.* En el caso de la anaplasmosis bovina los estudios serológicos y moleculares en México, han mostrado esta enfermedad en más del 50% de todo el ganado muestreado y en más del 75% de todos los bovinos que se encuentran dentro de las regiones tropicales y subtropicales, lo que comprende todo el Golfo de México, la península de Yucatán, una gran parte de la costa del Pacífico y la parte más meridional de la península de California (Rodríguez et al., 2009).

Por otro lado, *R. rickettsii* es el agente de la fiebre manchada de las Montañas Rocosas y es trasmitido a humanos por garrapatas infectadas principalmente del género *Dermacentor,* esta enfermedad puede ser grave o incluso mortal si no se trata en los primeros días de síntomas. En México se ha reportado en los estados de Baja California, Sonora, Sinaloa, Durango, Coahuila y Yucatán, siendo el estado de Baja California el que ha reportado el más alto índice de defunciones por este patógeno, y los casos comprenden las ciudades de Mexicali, Tijuana, el puerto de Ensenada y el poblado de Vicente Guerrero (Parola et al., 2013).

Erlichia chaffeensis se detectó en el 5.5% de roedores del género *Peromyscus* spp, por lo que la presencia de este patógeno en hospederos salvajes es evidencia de un ciclo de garrapatas y vertebrados lo que representa un riesgo potencial para los seres humanos. Hasta ahora no se reportan casos fatales de Erlichiosis monocítica humana (HME) en el país, pero pueden estar siendo ignorados por los médicos y representar una verdadera emergencia de la enfermedad en México (Sosa-Gutierrez et al., 2016).

El venado cola blanca mantiene un doble papel en la supervivencia y la proliferación de las garrapatas, al servir como una fuente de alimento preferido y como un vehículo para el transporte y la localización de su hábitat preferido (Paddock y Yabsley, 2007).

El uso de nuevas técnicas moleculares ha dado lugar a una mayor detección de patógenos emergentes y reemergentes transmitidos por vectores en diferentes partes del mundo en las últimas dos décadas. La PCR en tiempo real se considera una alternativa a los ensayos moleculares convencionales debido a su mayor sensibilidad y rapidez (Wahlang et al., 2019).

Por lo que en el presente trabajo se optimizaron protocolos de qPCR para el diagnostico de *R. rickettsi, E.chaffensis y A. phagocytophilum* en garrapatas de hospederos silvestres, como el venado cola blanca, del estado de Nuevo León, lo que será de vital importancia para visualizar el riesgo de la población humana de la zona.

Material y métodos

Controles, primer y sondas Taqman

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Patología Molecular y Experimental de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Autonoma de Nuevo León. Se realizarón ensayos de qPCR basados en sondas Taqman T4 Oligo ®, descritas en la tabla 1.

Tabla 1 Primers y sondas utilizados para la detección de patógenos por qPCR.

Especie	Gen	Oligonucleótido	Amplicon (pb)	Referencia
Riketssia spp. (grupo de las fiebres manchadas)	*gltA*	F-TCGCAAATGTTCACGGTACTTT R -TCGTGCATTTCTTTCCATTGTG P-TGCAATAGCAAGAACCGTAGGCTGGATG-FAM	74	(Quarsten, et al.,, 2015)
Anaplasma phagocytophilum	*ank*	F-GTGTTGTAGAAGCTGGGGCAC R-GCCTCATTTGCCGCTTGAA P-TACTCCTACCGGATCTATGAGC-FAM	84	(Stephenson et al.,2015)
Erlichia chaffeensis	*dsb*	F TTGGAGAAGCATCACTGAAAGC R GCAGCATGGTAGAACTCGATGTA P TCAAGCAGCACTAGCAGTACATCTAATAAACCCAAGTAA- FAM	88	(Wroblewski et al., 2017)

Como controles positivos se sintetizaron oligonucleotidos T4 Oligo® correspondientes a la fracción de los genes elegidos para los primer; a partir de éstos, se realizaron 5 diluciones para cuantificarlas como muestras positivas, y como control negativo se usó agua libre de nucleasas. La tabla 2 muestra la secuencia, tamaño y la referencia en GenBank de los oligonucleotidos sintetizados.

Tabla 2. Oligonucleótidos usados como controles positivos.

ESPECIE	OLIGONUCLEOTIDO	Tamaño (pb)	GenBank
Erlichia chaffensis	TTTCCAATACTTGGAGA AGCATCACTGAAAGCTG TTCAAGCAGCACTAGCA GTACATCTAATAAACCC AAGTAAATACATCGAGT TCTACCATGCTGCACTA AACCATAA	110	AF403711
Anaplasma phagocytophilum	AGCATTTAAAGCGTGTT GTAGAAGCTGGGGCACA TATAAATACTCCTACCG GATCTATGAGCCCTTTA GCTGCTGCAGTTCAAGC GGCAAATGAGGCAAGTA ACCTTAAA	110	GU236808 1
***Rickettia rickettsi.* (Grupo de las fiebres manchadas)**	GCTATGGGTATACCGTC GCAAATGTTCACGGTAC TTTTTGCAATAGCAAGA ACCGTAGGCTGGATGGC ACAATGGAAAGAAATG CACGAAGACCCTGAAC	100	KU853023 1

La especificidad de las secuencias de los primer, sondas Taqman y controles fue verificada con la herramienta de búsqueda: Basic Local Alignment Search Tool (BLASTn) (http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/blastn).

Curva Estandar

Para el diagnóstico de los microorganismos trasmitidos por garrapatas se realizó una cuantificacion mediante curva estandar, para ello apartir de un stock de 1ng/µl de los controles T4 Oligo® de cada patógeno se realizaron diluciones seriadas 1:5 para preparar estándares de 1 ng/µl, 0.2 ng/µl, 0.04 ng/µl, 0.008 ng/µl y 0.0016 ng/µl. Estas concentraciones se comprobaron usando un espectrofotometro Nanodrop 2000 (Termo fisher scientific).

Ensayos de qPCR

Para realizar los ensayos de qPCR, se trabajó con un volumen total de 10µl de reacción, se usaron: 5µl de Taqman Universal Master Mix (Life Technologies, Carlsbad, CA), 0.5 µl de mix de primer y sonda, 2 µl de muestra o control y se completó el volumen con 2.5 µl de agua libre de nucleasas. La amplificación se realizó en un equipo StepOnePlus Real-Time PCR System (Life Technologies), en el cual se probaron las concentraciones: 1X, 5X y 10X, de primers y sondas, y las concentraciones de Universal Master mix de 1X y 2X, para optimizar los ensayos. En la tabla 3 se muestran las condiciones de termociclado usadas en los ensayos.

Tabla 3 Condiciones de termociclador para los ensayos de qPCR.

Especie	Condiciones de termociclado	Referencia
Anaplasma phagocytophilum	50 °C (2 min), 95 °C (10 min), 50 ciclos a 95 °C (15 s), seguido por 60 °C (1 min)	(Stephenson et al., 2015)
Erlichia chaffeensis	94 °C (5 min), 40 ciclos a 94 °C (1min), seguido por 60 °C(1min) y 72 °C (1min); Extensión final: 5 min a 72 °C	(Carrillo-Bonilla et al., 2014)
***Riketssia* spp. (grupo de las fiebres manchadas)**	50 °C (3 min), 95°C (5 min), 60 ciclos a 95°C (20 s) seguido por 60°C (40s)	(Stenos et al., 2018)

Muestras de hospederos silvestres

Con la colaboración de la Organización de Vida Silvestre se capturaron ejemplares machos jóvenes (4-7años) de venado cola blanca en temporada de caza, que comprendió el período de diciembre de 2017 a enero de 2018. La colecta de garrapatas en localidades de Nuevo León se realizó de forma manual con pinzas y se preservaron en alcohol absoluto para su identificación mediante las claves taxonómicas de Walker et al., 2014; Posteriormente se realizó la disección de los ejemplares y se obtuvieron los intestinos de acuerdo con Edwards et al., 2009. Para la extracción de DNA se utilizó el kit comercial DNAzol®, de acuerdo con las instrucciones del fabricante, agrupando en pools de máximo de 10 ejemplares, según el sexo, especie y estadio las garrapatas obtenidas.

La tabla 4 resume los datos de las especies, número y estadios de las garrapatas colectadas, así como numero de hospederos capturados, la intensidad y abundancia de la infestación por garrapatas.

Tabla 4 Datos de colecta de garrapatas de venado cola blanca.

Hospedero	*O. virginianus* (%)		
N de hospederos	32/224 (13.9)		
Especies	*R. microplus*	*D. nitens*	*A. cajenennse*
No. garrapatas	101/176 (57.39)	69/176 (39.20)	6/176 (3.41)
Ninfas	--	--	
Hembras	87/ 176(49.43)	30/176 (17.05)	--
Machos	14/176 (7.95)	39/176 (22.16)	6/176 (3.41)
Abundancia	0.786		
Intensidad	5.5		

La linealidad de los resultados de los ensayos de qPCR fue evaluada a partir de la eficiencia de las reacciones de PCR de las curvas estándar y por los parámetros: pendiente, intercepción, y el coeficiente de regresión (R^2), se determinó la eficiencia de reacción mediante la siguiente fórmula:

$$E_x = 10^{(-1/m)} - 1$$

Dónde: E_x es la eficiencia de reacción y m la pendiente de la curva (Life Technologies Corporation., 2012).

Con esto se pudo conocer cuáles fueron las mejores condiciones, en cuanto a concentración de los reactivos, para realizar los ensayos de qPCR.

Las concentraciones obtenidas de los controles positivos se convirtieron a número de copias (NC) usando la siguiente fórmula:

NC/µL= Conc. (g/µL) x NA / MW (g/mol

Dónde: NA es la constante de Avogadro (6.022 x 10^{23} copy/mol) y MW es el peso molecular de cada par de nucleótidos (650) multiplicado la longitud de cada T4 Oligo® usado como control (tabla 2) (Obregón et al., 2016).

Se realizó por duplicado la cuantificación de cinco muestras positivas para cada patógeno, mediante diluciones al azar de un stock de 1ng/µl de los controles T4 Oligo ®, estos ensayos se llevaron a cabo junto con la curva estándar, los datos obtenidos en el equipo StepOnePlus Real-Time PCR System (Life Technologies) permitieron su extrapolación en una regresión lineal y la obtención de la Cq media (ng/µl). Asimismo, se calculó el número de copias para cada muestra procesada.

Resultados

En el caso de los 3 patógenos, las concentraciones que mostraron mejor eficiencia de reacción fueron: primer y sonda a 5x y de universal master mix fue a 2x. En el caso de *R. rickettsi* la eficiencia de reacción fue de 98.26%, para *A. phagocytophilum* fue de 109.1% y para *Erlichia chaffeensis* fue de 109.8%

En las siguientes figuras se muestran las curvas estándar para cada ensayo junto con los datos de pendiente, intersección y R^2.

En la figura 1 se observa la curva estándar para *R. rickettsi.*

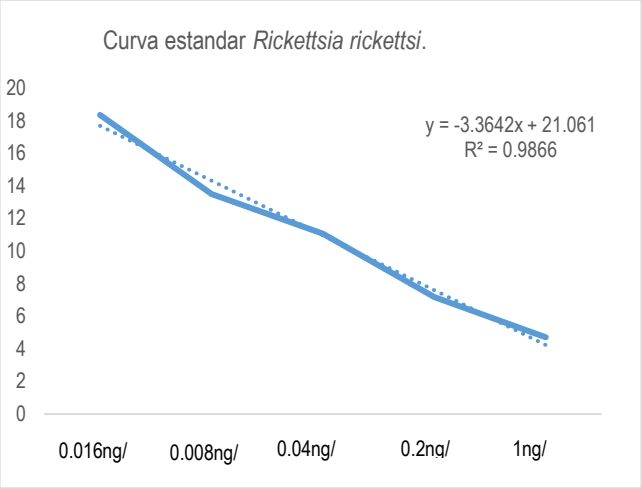


Figura 1. Curva estándar para *R. rickettsi.*

La figura 2 muestra la curva estándar para *A. phagocytophilum*

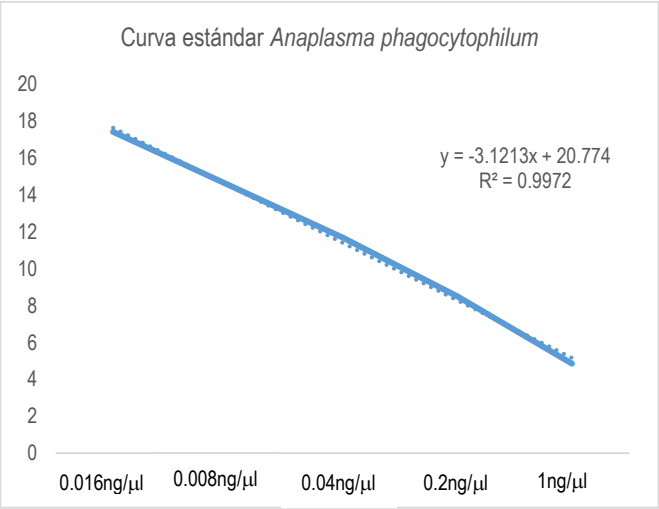


Figura 2. Curva estándar para *A. phagocytophilum.*

En la figura 3 se observa la curva estándar para *E. chaffeensis*

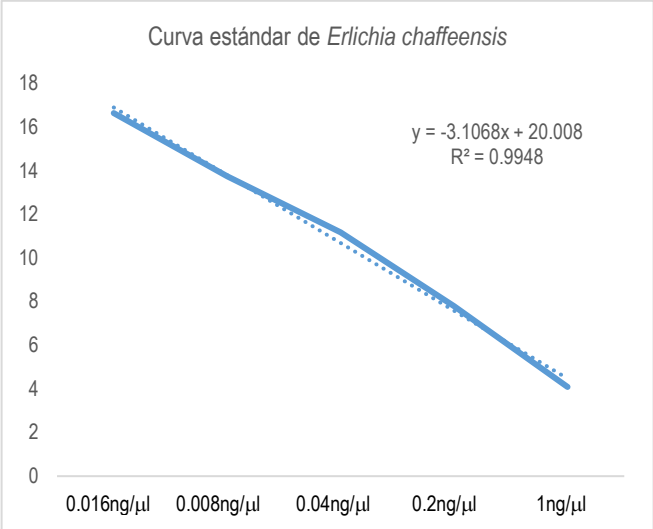


Figura 3. Curva estándar *E. chaffeensis*

Los resultados de la cuantificación del número de copias de ADN para cada patógeno se muestran en las siguientes tablas.

La tabla 5 muestra la cuantificación mediante curva estándar de muestras positivas para *E. chaffeensis.*

Tabla 3 Cuantificación de muestras positivas para *E. chaffeensis.*

Erlichia chaffeensis		
Muestra	**Cq media**	**No de copias/µl**
1	0.355	$2.99x10^9$
2	0.255	$2.15x10^9$
3	0.125	$1.05x10^9$
4	0.04	$3.37x10^8$
5	0.06	$5.05x10^8$

La tabla 6 muestra la cuantificación mediante curva estándar de muestras positivas para *A. phagocytophilum.*

Tabla 4 Cuantificación de muestras positivas para *A. phagocytophilum*

Anaplasma phagocytophilum		
Muestra	**Cq media**	**No de copias/µl**
1	0.245	$2.06x10^9$
2	0.14	$1.18x10^9$
3	0.045	$3.79x10^8$
4	0.05	$4.21x10^8$
5	0.03	$2.53x10^8$

La tabla 7 muestra la cuantificación mediante curva estándar de muestras positivas para *R.rickettsi***.**

Tabla 5 Cuantificación de muestras positivas para *R.rickettsi.*

Rickettsia rickettsi		
Muestra	**Cq media**	**No de copias/µl**
1	0.205	$1.9x10^9$
2	0.28	$2.59x10^9$
3	0.16	$1.48x10^9$
4	0.035	$3.24x10^8$
5	0.03	$2.78x10^8$

Se realizó la cuantificacion de los 3 patógenos en las muestras de garrapatas colectadas de venado cola blanca, bajo las condiciones descritas, las cuales dieron < 0.0016 ng/µl.

Conclusiones

Se estandarizaron tres protocolos para el diagnóstico y cuantificación de *E. chaffeenis, R.rickettsi* y *A. phagocytophilum,* que son tranmitidos por garrapatas, mediante la técnica de qPCR, en el cual se realizó una cuantificación por curva estandar de controles positivos de concentración conocida, además de los controles negativos, lo cual permitió reproducir en el laboratorio el estudio de estos patógenos en garrapatas obenidas de hospederos silvestres como es el venado cola blanca, y a su vez esta metodología permitirá realizar otras investigaciones que identifiquen dichos microorganismos en otros hospederos, dado que las condiciones trabajadas pueden ser utilizadas y con ello se puede conocer la situación epidemiológica de dichas enfermedades en el país.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Organización de Vida Sivestre (O.V.I.S), por el apoyo recibido para la realización de la colecta de ejemplares de venado cola blanca para el presente estudio.

Referencias

Basic Local Alignment Search Tool (BLASTn) (http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/blastn).

Carrillo-Bonilla L. M., Betancur- Cardona S., Roldán-Cardona D., Pérez- Jaramillo J. E., Galeano-Rivera D., Loaiza-Echeverri É. T., Giraldo-Echeverri C. A. (2014). Implementación de un método basado en PCR, para el diagnóstico de *Ehrlichia spp*., en caninos de Medellín (Colombia). *CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*., 7: 38–46.

Edwards K. T., Goddard J., Varela-Stokes A. S. (2009). Examination of the internal morphology of the ixodid tick, *Amblyomma maculatum* Koch, (Acari: Ixodidae); a "How-to" pictorial dissection guide. *Midsouth Entomologist.*, 2: 28–39.

Life Tecnology Corporation. (2012). *Amplification Effi ciency of TaqMan Gene Expression Assays*.

Obregón D., Rabelo M. D., Giglioti R., Bihassi T. B., Neo T. A., Corona B., Olivera M. (2016). Standardization of a SYBR Green Based Real-Time PCR System for Detection and Molecular Quantification of *Babesia bovis* and *B. bigemina* in Water Buffaloes (*Bubalus bubalis*). *Journal of Buffalo Science*., 2: 44–52.

Paddock C. D., Yabsley M. J. (2007). Ecological Havoc , the Rise of White-Tailed Deer , and the Emergence of *Amblyomma americanum* -Associated Zoonoses in the United States. In *Wildlife and Emerging Zoonotic Diseases: The Biology, Circumstances and Consequences of Cross-Species Transmission.,* 11:289–324.

Parola P., Paddock C. D., Socolovschi C., Labruna M. B., Mediannikov O., Kernif T., Raoult D. (2013). Update on tick-borne rickettsioses around the world: A geographic approach. *Clinical Microbiology Reviews*., 4: 657–702.

Quarsten H., Skarpaas, T., Fajs L., Noraas S., Kjelland V. (2015). Tick-borne bacteria in *Ixodes ricinus* collected in southern Norway evaluated by a commercial kit and established real-time PCR protocols. *Ticks and Tick-Borne Diseases*.

Rodríguez S. D., García Ortiz, M. Á., Jiménez Ocampo R., Vega y Murguía C. A. (2009). Molecular epidemiology of bovine anaplasmosis with a particular focus in Mexico. *Infection, Genetics and Evolution*., 6:1092–1101.

Sosa-Gutierrez C. G., Solorzano-Santos F., Walker D. H., Torres J., Serrano C. A., Gordillo-Perez G. (2016). Fatal monocytic ehrlichiosis in woman, Mexico, 2013. *Emerging Infectious Diseases*., 5:871–874.

Sosa-Gutiérrez C. G., Vargas-Sandoval M., Torres J., Gordillo-Peréz G. (2015). Tick-borne rickettsial pathogens in questing ticks, removed from humans and animals in Mexico. *Journal of Veterinary Science*., 40: 487–494.

Stenos J., Graves S. R., & Unsworth N. B. (2018). a Highly Sensitive and Specific Real-Time Pcr Assay for the Detection of Spotted Fever and Typhus Group Rickettsiae. *The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*., 6:1083–1085.

Stephenson N., Hodzic E., Mapes S., Rejmanek D., Foley J. (2015). Ticks and Tick-borne Diseases Short communication A real-time PCR assay for differentiating pathogenic *Anaplasma phagocytophilum* from an apathogenic , woodrat-adapted genospecies from North America. *Ticks and Tick-Borne Diseases*., 6:774–778.

Wahlang L., Lakshmanan B., Thomas N., Bosewell A., Jose J., Chulliyil S., Thazhathuveetil A. (2019). SYBR green-based real-time PCR detection of canine Babesia spp. In ixodid ticks infesting dogs in Kerala, South India. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*., 3:427–431.

Walker A. R., Bouattor A., Camicas J., Estrada-Pena, Horak I. G., Latiff A. A., Preston P. M. (2014). *Ticks of domestic animals in Africa,a guide to identification of species.* Edinburgh Scotland,U.K.. Bioscience Reports., 4:131-154.

Wroblewski D., Gebhardt L., Prusinski M. A., Meehan L. J., Halse T. A., Musser K. A. (2017). Ticks and Tick-borne Diseases Detection of Borrelia miyamotoi and other tick-borne pathogens in human clinical specimens and Ixodes scapularis ticks in New York State., 8:407–411.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Evaluación de un consorcio microbiano en la remoción de Cr (VI) en agua sintética

Gómez Castelán Ana Victoria Selene, Espinoza-Castañeda Marisol*, Castañeda Briones María Teresa, Valladares Rodríguez María Rita, Flores Valverde Erasmo

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

*Autor para correspondencia: marisol.ec.uam@gmail.com

Recibido:
16/agosto/2019

Aceptado:
06/noviembre/2019

Palabras clave:
Cr (VI), Bioacumulación, consorcio microbiano.

Keywords:
Cr (VI), bioaccumulation, microbial consortium.

RESUMEN

La biorremediación es una técnica cada vez más utilizada para la remoción de metales pesados como el cromo hexavalente Cr (VI) en agua, este metal es de gran prioridad ya que principalmente se incorpora en el agua debido a la descarga de desechos industriales, es de gran persistencia y altamente tóxico. Debido a lo anterior en este trabajo se presentan los resultados de un proceso de biorremediación de Cr (VI) en agua sintética donde se compara la eficiencia de *Pseudomonas putida* contra *Saccharomyces cerevisiae* por separado mediante biosorción y bioacumulación, en donde las remociones más altas se obtuvieron con el proceso de bioacumulación, siendo de 39.03% y 75.17%, respectivamente. Por lo que posteriormente se utilizó esta técnica para la evaluación de los microorganismos en conjunto, donde se removió un 94.06% de Cr (VI). La cuantificación del metal se realizó mediante espectrofotometría de ultravioleta visible (UV-vis).

ABSTRACT

Bioremediation is an increasingly adopted technique used in the removal of heavy metals, such as hexavalent chromium (Cr (VI)) in water, which is a high priority metal, since it is incorporated mainly in water due to the discharge of industrial waste. It is considerably persistent and highly toxic. Therefore, in this work the results of a bioremediation process of Cr (VI) in synthetic water are presented, where *Pseudomonas putida* against *Saccharomyces cerevisiae* through biosorption and bioaccumulation are compared separately. The highest removal was obtained with the bioaccumulation process, being 39.03% and 75.17%, respectively. Consequently, this technique was used for the evaluation of both microorganisms together, where 94.06% of the Cr (VI) was removed. The quantification of metal was done by using ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-vis).

Introducción

La presencia de metales pesados en el ambiente es uno de los problemas ambientales de gran prioridad, ya que aumentan su concentración debido a las actividades antropogénicas, estos permanecen en el ambiente interaccionando en el medio y pueden acumularse en los organismos presentes causando afectaciones a la flora y fauna, así como la salud de las personas (Baranwal et al., 2013; Miranda y Quiroz, 2013; Reyes et al., 2016).

Particularmente el cromo es un metal pesado tóxico, persistente y no biodegradable; el cual se incorpora en los ambientes acuáticos como Cr (III) y cromo hexavalente Cr (VI) a través de la descarga de efluentes industriales tratados de manera inadecuada, provenientes de procesos de cromado, curtido de pieles, producción de pigmentos, fertilizantes y para la preservación de madera, entre otros (Vendruscolo et al., 2017; Salgado et al., 2015).

Las afectaciones a la salud debido a la exposición al Cr dependerán de su estado de oxidación, así como del tipo de exposición y la vía de exposición ya sea: dérmica, por ingesta o inhalación (Cuberos et al., 2009).

El Cr (III) es un elemento esencial para el metabolismo de los organismos y es menos nocivo que el Cr (VI). Por otro lado, el Cr (VI) es el de mayor riesgo ya que es la forma más tóxica, es capaz de atravesar las membranas biológicas con gran facilidad causando afectaciones a los organismos presentes en el ecosistema, es prioritario por ser carcinogénico y mutagénico (Becerra-Torres et al., 2014; Cuberos et al., 2009).

Se ha demostrado que el consumo humano de agua contaminada con altas concentraciones de Cr (VI) puede ocasionar graves daños a la salud como: debilidad del sistema inmune, úlceras, enfermedades hepáticas, gástricas o incluso cáncer (Cheung y Gu, 2007; Molina et al., 2010).

Debido a lo anterior actualmente se emplean procesos fisicoquímicos de remoción de Cr (VI) como la precipitación química, adsorción, intercambio iónico entre otros, pero estos requieren el uso de productos químicos los cuales generan desechos que deben ser posteriormente tratados o confinados implicando así altos costos (Bhattacharya y Gupta, 2013; Yin et al., 2018). Razón por la cual es necesario desarrollar metodologías eficientes, económicas y respetuosas con el medio ambiente para la remoción de Cr (VI) presente en agua.

Es por ello que han surgido tratamientos alternativos como la biorremediación, la cual consiste en el uso de microorganismos o plantas para remover o degradar contaminantes. Dos de los procesos más importantes en la biorremediación microbiana son la biosorción y la bioacumulación. Ambos procesos han demostrado poseer potencial para la remoción de metales (Bajpai et al., 2010; Zinicovscaia et al., 2016; Abbas et al., 2014). Estos procesos consisten en la captura de los iones metálicos, la diferencia radica en la forma en que se lleva a cabo. La biosorción se caracteriza por el uso de células inactivadas, en este proceso los iones metálicos se adsorben en la superficie de la célula al interaccionar con los grupos funcionales de esta, es un proceso pasivo ya que no depende del metabolismo del microorganismo y por lo tanto no requiere energía. Por otro lado, el proceso de bioacumulación emplea células activas y depende del metabolismo del microorganismo, se lleva a cabo en dos etapas: la primera consiste en la adsorción superficial del ion metálico, en la segunda se lleva a cabo el transporte del metal al interior de la célula, reduciendo la disponibilidad del contaminante en el medio (Soares y Soares, 2013; Gupta et al., 2016; Hansda et al., 2016).

La biorremediación microbiana ha demostrado ser benéfica en la biorrestauración del medio ambiente, ya que presenta altas eficiencias que permiten la remoción de metales a bajas concentraciones, en la mayoría de las ocasiones los contaminantes se transforman en compuestos menos dañinos, además de incluir técnicas económicas y respetuosas con el ambiente (Ojuederie y Babalola, 2017; Garzón et al., 2017).

Los microorganismos más utilizados en la biorremediación microbiana de metales pesados son las algas, bacterias, hongos filamentosos y levaduras ya que poseen la capacidad de descontaminar el medio ambiente logrando inmovilizar los contaminantes o incorporarlos en sus procesos metabólicos (Vendruscolo et al., 2017).

Particularmente las bacterias presentan una mayor población tanto en suelo como en agua, su rápido desarrollo, así como su facilidad de crecimiento las coloca como una alternativa para los procesos de biorremediación; algunos géneros bacterianos que han mostrado capacidad para remover metales como Cd, Cu, Pb y Cr son: *Bacillus, Pseudomonas* y *Streptomyces* (Gupta et al., 2016). Por otra parte, las levaduras también se usan de manera eficiente en la remoción de metales pesados, ya que poseen la capacidad de remediar ambientes al unir iones metálicos a su superficie al igual que bioacumularlos y presentan la ventaja de que se producen a gran escala (Moreno-Rivas et al., 2016).

En particular en este trabajo se emplearon dos diferentes microorganismos: la bacteria *Pseudomonas putida* CDBB-B-1299 *(P. putida)* y la levadura *Saccharomyces cerevisiae* marca LESAFFRE *(S. cerevisiae)*.

P. putida es una bacteria aerobia, Gram negativa con morfología de bacilo corto la cual puede presentarse en diversos ambientes debido a que no tiene grandes requerimientos nutricionales, muestra resistencia a condiciones ambientales extremas. Como *P. putida* no es una bacteria considerada como patógena, ha sido altamente estudiada ya que muestra una gran resistencia a la presencia de compuestos tóxicos (Poblete-castro et al., 2012; Timmis, 2002).

Por otro lado, *S. cerevisiae* presenta morfología de células alargadas elipsoidales, además que puede ser aislada del medio ambiente (Stanilă, 2013). Esta levadura ha demostrado ser buen agente biosorbente para la remoción de metales pesados y radionúclidos (Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, U, Th) en efluentes (Infante et al., 2014; Labuto et al., 2014).

En este trabajo se presenta la eficiencia en la remoción de Cr (VI) en agua sintética empleando *P. putida* y *S. cerevisiae* tanto de manera individual, como en consorcio microbiano.

Metodología

Se evaluó cada microorganismo en los procesos de biosorción y bioacumulación; para el caso de bioacumulación con *P. putida* se utilizó un cultivo joven con un tiempo de incubación de 16 horas y una concentración de 36.18 x 10^8 UFC/mL; para el caso de *S. cerevisiae* se evaluó el microorganismo estando liofilizado (seco) con una concentración de 48 x 10^8 UFC/mL.

Inactivación de los microorganismos

El proceso de biosorción implica el uso de los microorganismos inactivados, lo cual se verificó mediante la ausencia de desarrollo bacteriano. Para lo cual se evaluó la eficiencia de dos tratamientos, el primero consistió en la inactivación por medio de esterilización en calor húmedo, para ello se esterilizaron 3 tubos con 5 mL del cultivo bacteriano en una autoclave a 15 psi y 121°C durante 15 minutos; el segundo tratamiento consistió en la inactivación por calentamiento en baño María, para ello se colocaron 3 tubos con 5 mL del cultivo bacteriano en baño María a 85°C durante 1 hora.

Se verificó la eficiencia de cada tratamiento mediante resiembras de los microorganismos inactivados, para *P. putida* se resembró en cajas de agar de soya tripticaseína y tubos de caldo Luria Bertani (CLB) estériles, mientras que *S. cerevisiae* se resembró en cajas de agar y tubos de caldo dextrosa Sabouraud (CSD). Posteriormente los tubos y las cajas se incubaron para ver si mostraba desarrollo, para P. putida se incubaron en un periodo de 24 a 48 horas, mientras que para S. cerevisiae se incubaron en un periodo de 48 a 72 horas. Se seleccionó el tratamiento que mostró una completa inactivación del microorganismo, respectivamente.

Determinación de la curva de calibración para el Cr(VI)

Para ello se prepararon 100 mL de una solución de Cr (VI) de 500 mg/L a partir de dicromato de potasio, posteriormente se prepararon 25 mL de una solución 0.02 M de difenilcarbazida disuelta en acetona, ésta se colocó en una botella ámbar, se protegió de la luz con papel aluminio y se almacenó a 4 °C hasta su utilización. Por otra parte, se prepararon diluciones a partir de la solución de Cr, se manejaron concentraciones de 0 mg/L a 50 mg/L con incrementos de 10 mg/L.

Una vez preparadas las diluciones se ajustó el pH a 2 utilizando H_2SO_4 2M, a continuación, se tomaron 300 µL de cada concentración para posteriormente adicionarle 200 µL de difenilcarbazida y después aforar a 10 mL con agua desionizada. Esto se realizó por triplicado. Se transfirieron 300 µL de cada concentración a una placa de 96 pocillos y se midió su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm.

Optimización de parámetros para el proceso de remoción de Cr (VI)

Se optimizaron parámetros como pH, tiempo de contacto, velocidad de agitación y concentración de los microorganismos, para lo cual se prepararon reactores de vidrio donde se colocó el medio de cultivo, el microorganismo a evaluar, así como la solución de Cr (VI) con una concentración final del reactor de 30 mg/L.

pH

Para seleccionar el valor de pH en el cual se maximizaba la eficiencia en los procesos de remoción de los metales, se evaluaron los valores de 2, 4, 5 y 6. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que a pH de 5 hay mayor eficiencia en la remoción de metales por *P. putida* y *S. cerevisiae* ya que en los otros pH la remoción muestra menor eficiencia en 24 horas.

Tiempo de contacto

Se evaluaron distintos tiempos de contacto iniciando con 30 min y hasta 240 min, observándose que no eran suficientes para la remoción, por lo que se decidió ampliar el tiempo hasta 24 horas como máximo.

Agitación

Se llevaron a cabo los procesos de remoción en presencia y ausencia de agitación, resultando que la remoción únicamente se lleva a cabo cuando hay agitación (40 rpm) durante el periodo de incubación.

Concentración óptima de microorganismos

Primeramente, se evaluaron los procesos con una concentración de 3.0 x 10^8 UFC/mL correspondiente al estándar 1 de la escala de McFarland, ésta se fue aumentando hasta encontrar la concentración con la cual se tenía una mayor eficiencia en la remoción, que fue de 30 x 10^8 UFC/mL valor que corresponde al estándar número 10 de la escala de McFarland. En particular para *P. putida* la concentración con la que se obtuvo una mayor eficiencia en los procesos fue de 36.18 x 10^8 UFC/mL, mientras que para *S. cerevisiae* fue de 48 x 10^8 UFC/mL.

Temperatura

Para ambos microorganismos, los procesos de remoción fueron mejores cuando la temperatura fue de 30 °C.

Evaluación de la remoción de Cr (VI)

La remoción del cromo se realizó de acuerdo con el procedimiento que se presenta en la figura 1. En cada experimento realizado se determinó la concentración de Cr (VI) al inicio y al final de cada experimento, para ello se tomaron 6 mL de la solución contenida en cada reactor y se colocaron en tubos Eppendorf para ser centrifugados a 5 G, 5 min a 4 °C. Una vez centrifugados se procedió a retirar el sobrenadante y se colocó en un tubo de ensayo, esto se realizó para poder determinar en él la concentración del metal que no fue removida por el microorganismo, posteriormente se ajustó el pH a 2 utilizando H_2SO_4 2M, para posteriormente formar el complejo entre el Cr (VI) y la difenilcarbazida, al complejo formado se le midió su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm, ya que la absorbancia se relaciona directa y proporcionalmente con la concentración del analito.

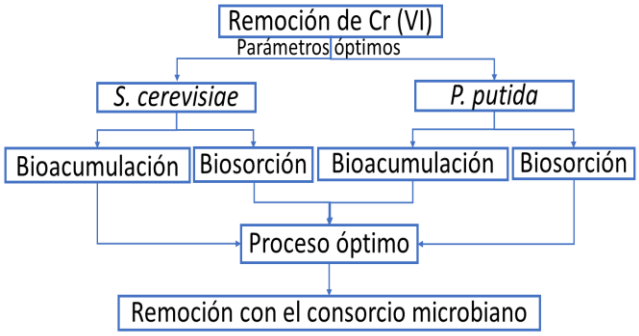


Figura 1. Experimentos a realizar para la selección del proceso óptimo para la evaluación del consorcio microbiano.

Una vez que se determinaron las condiciones óptimas y el proceso más eficiente en la remoción con los microorganismos por separado, se realizó la evaluación de dicho proceso con los microorganismos en conjunto.

Resultados y discusión

Inactivación de los microorganismos

Una vez transcurrido el tiempo de incubación de los microorganismos que fueron resembrados posteriormente al proceso de inactivación, se encontró que para *S. cerevisiae* no hubo desarrollo en ninguno de los dos tratamientos, por lo que la inactivación es efectiva en ambos casos.

En cuanto a *P. putida* se optó por la inactivación por medio de esterilización en autoclave ya que por calentamiento en baño María, se observó desarrollo en los medios inoculados, lo que indica que no se inactivó de manera satisfactoria.

Determinación y cuantificación de Cr (VI)

Para la determinación de Cr (VI), primeramente, se realizó la curva de calibración (figura 2) para las distintas concentraciones de Cr (VI), en esta curva se aprecia el aumento del valor de la absorbancia conforme se da el aumento de la concentración, esto se puede confirmar en la imagen que se presenta dentro de la figura 2, ya que se observa que la coloración del complejo formado aumenta conforme aumenta la concentración de Cr (VI).

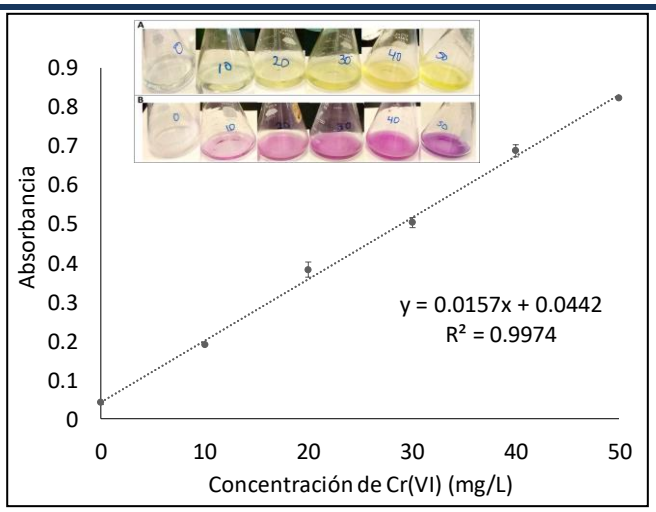


Figura 2. Curva de calibración obtenida para diferentes concentraciones de Cr (VI) mediante UV-vis.

Los respectivos valores de absorbancia obtenidos para cada concentración evaluada se presentan en la tabla 1.

Tabla 6. Absorbancia obtenida para cada concentración de Cr (VI).

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0.041 ± 0.003
10	0.190 ± 0.000
20	0.382 ± 0.019
30	0.503 ± 0.013
40	0.687 ± 0.015
50	0.820 ± 0.001

Optimización de parámetros para el proceso de remoción de Cr (VI)

Experimentalmente se encontró que los parámetros óptimos del reactor para obtener una alta remoción de Cr (VI) para ambos procesos son: pH 5, agitación constante de 40 RPM, un tiempo de contacto de 24 h a 30°C y concentración total del reactor de *P. putida* de 36.18×10^8 UFC/mL y de *S. cerevisiae* de 48×10^8 UFC/mL, las concentraciones de los microorganismos se determinaron tomando como referencia la escala de McFarland (World Health Organization, 2003).

Los parámetros óptimos fueron aplicados para los procesos de bioacumulación y biosorción.

Evaluación de la remoción de Cr (VI) mediante bioacumulación

P. putida

Se observó que *P. putida* no bioacumulaba al Cr (VI), por lo que fue necesario implementar un proceso de adaptación en presencia de Cr (VI), para ello en un matraz con 40 mL de CLB estéril lo cual garantiza el buen desarrollo de la bacteria, además se adicionaron 3 mL de Cr (VI) de la solución stock de Cr (VI) (500 mg/L), seguido de la adición de 2 mL de *P. putida*. Se midió la absorbancia inicial del cultivo a una longitud de onda de 625 nm, donde el cultivo presentó una absorbancia de 0.0986 ± 0.0015. El proceso de adaptación se llevó a cabo incubando el matraz a 28°C durante 5 días (Azario, 2014). La adaptación del microorganismo se comprobó mediante la presencia de turbidez y sedimento en el medio, así como un aumento en la absorbancia a un valor de 1.396 ± 0.0697, estos resultados fueron indicativos de que la bacteria creció en el medio en presencia de Cr (VI).

Los experimentos de remoción se realizaron aplicando los parámetros óptimos y utilizando a la bacteria adaptada en un cultivo a una concentración de 36.18×10^8 UFC/mL, que fue la que presentó mayor eficiencia en la remoción.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3, en la gráfica correspondiente al proceso de bioacumulación con *P. putida* (figura 3A), se observa una disminución significativa del valor de la concentración obtenido al inicio del experimento (0 h) y al finalizar el experimento (24 h).

S. cerevisiae

Se trabajó con el microorganismo liofilizado, a una concentración de 48×10^8 UFC/mL ya que con este valor se obtuvo una remoción máxima además que a concentraciones superiores no hay mayor remoción y el microorganismo no se desarrolla.

En la figura 3B se presentan los resultados obtenidos en la remoción de Cr (VI), donde se observa una mayor disminución del valor de la concentración al transcurrir las 24 horas de evaluación.

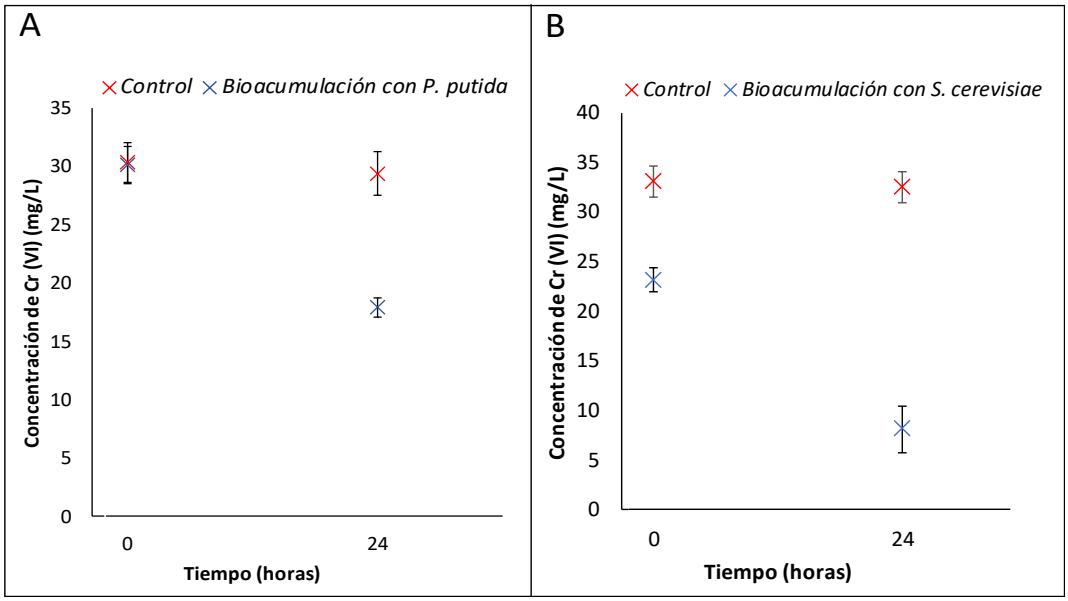


Figura 3. Gráficas comparativas del proceso de bioacumulación de Cr (VI) en presencia y ausencia de: **A.** *P. putida;* **B**. *S. cerevisiae,* a 540 nm de longitud de onda.

En la tabla 2 se presenta la concentración obtenida en los experimentos de bioacumulación, la concentración se obtuvo a partir de la curva de calibración de Cr (VI), así como de las absorbancias obtenidas experimentalmente ya que existe una relación directa y proporcional entre la absorbancia con respecto a la concentración. Para *P. putida* se observa una remoción del 39.03%, en cuanto a *S. cerevisiae* se logró una remoción del 75.17%.

Tabla 7. Concentraciones obtenidas al inicio y final de los experimentos de bioacumulación de Cr (VI) con *P. putida y S. cerevisiae.*

Proceso: Bioacumulación				
Microorganismo		**Concentración de Cr (VI) (mg/L)**		**Porcentaje de remoción (%)**
		Inicial	**Final**	
P. putida	Control	30.351	29.414	39.039
	Experimento	30.169	17.930	
S. cerevisiae	Control	32.935	32.389	75.176
	Experimento	23.090	8.040	

Biosorción de Cr (VI)

P. putida

Para la evaluación de este proceso se utilizó la bacteria adaptada al Cr (VI) con concentración de 36.18 x 10^8 UFC/mL y se inactivó el cultivo por medio de esterilización en autoclave. De manera similar al proceso de bioacumulación se trabajaron con los parámetros óptimos.

Los resultados obtenidos en la biosorción de Cr (VI) para *P. putida* se presentan en la figura 4A donde se observa una mínima disminución en la concentración obtenida a las 24 horas del tiempo de contacto en comparación con el tiempo a las cero horas (control), debido al traslape en las barras de error se puede confirmar que no hubo una remoción de Cr (VI).

S. cerevisiae

En la figura 4B, se observan los resultados obtenidos al emplear *S. cerevisiae* inactivada mediante esterilización, se puede observar una gran disminución en la concentración del Cr (VI) transcurridas las 24 horas del experimento.

Por otro lado, en la figura 4C, empleando *S. cerevisiae* inactivada mediante calentamiento en baño María se observa una menor disminución del valor de la concentración obtenido inicialmente con respecto al obtenido al finalizar las 24 horas de evaluación, confirmando que al utilizar este tratamiento para inactivar al microorganismo se da una menor remoción de Cr (VI).

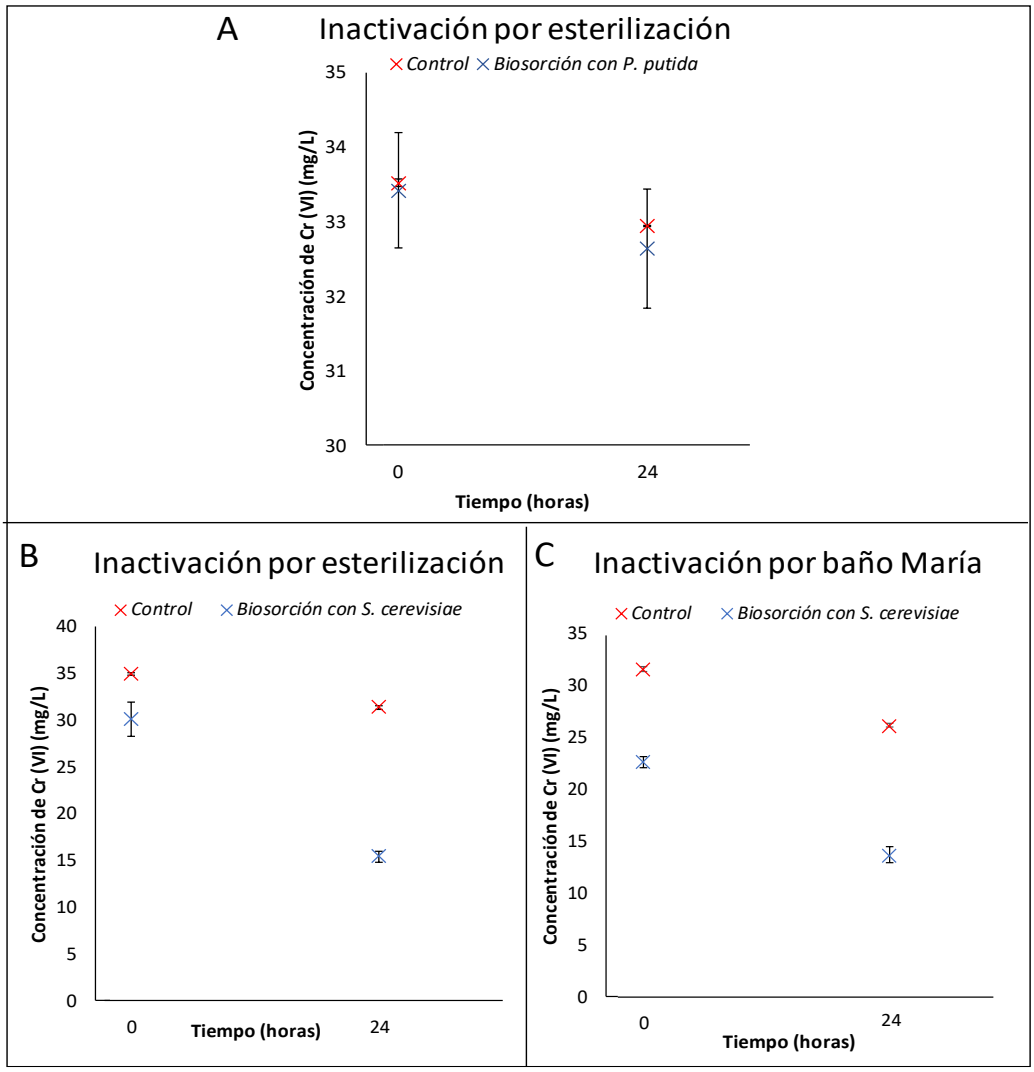


Figura 4. Gráficas comparativas del proceso de biosorción de Cr (VI) en presencia (azul) y ausencia (rojo) de: **A.** *P. putida*, **B.** *S. cerevisiae* inactivada por esterilización, **C.** *S. cerevisiae* inactivada por calentamiento en baño María, a 540 nm de longitud de onda.

En la tabla 3 se presentan los valores de concentración obtenidos para el proceso de biosorción, donde empleando *P. putida* no hubo remoción, mientras que con *S. cerevisiae* inactivada por esterilización removió un 50.83% de Cr (VI) y utilizando *S. cerevisiae* inactivada por calentamiento a baño María se removió: 47.59%.

Tabla 8. Concentraciones obtenidas al inicio y final de los experimentos de biosorción de Cr (VI) con *P. putida* y *S. cerevisiae.*

Proceso: Biosorción				
Microorganismo		**Concentración de Cr (VI) (mg/L)**		**Porcentaje de remoción (%)**
		Inicial	Final	
P. putida	Control	33.522	32.949	0.934
	Experimento	33.426	32.641	
S. cerevisiae (Esterilización)	Control	35.019	31.452	50.830
	Experimento	30.210	15.464	
S. cerevisiae (Baño María)	Control	31.579	26.165	47.590
	Experimento	22.641	13.713	

Bioacumulación de Cr (VI) empleando el consorcio microbiano

Analizando y comparando los resultados obtenidos en los experimentos de biosorción y bioacumulación, se encontró una mayor eficiencia en la remoción de Cr (VI) con el proceso de bioacumulación con cada microorganismo por separado, por lo que se evaluó el desempeño de los dos microorganismos en conjunto (consorcio microbiano) con este proceso, para ello se prepararon reactores con volumen de 50 mL, la composición de los controles fue de 3 mL de Cr (VI) (500 mg/L), 37 mL de agua, 5 mL de CLB y 5 mL de CSD; la composición de los reactores para los experimentos con el consorcio fue de 3 mL de Cr (VI) (500 mg/L), 22 mL de agua, 5 mL de CLB, 5 mL de CSD, 400 mg de *S. cerevisiae* (concentración de: 48 x 10^8 UFC/mL) y 15 mL de *P. putida* (concentración de: 36.18 x 10^8 UFC/mL).

En la figura 5 se presentan las concentraciones de Cr (VI) obtenidas durante la evaluación del consorcio microbiano, el experimento refleja una mayor eficiencia en la remoción del Cr (VI) en comparación con los resultados obtenidos con los microorganismos por separado ya que se obtuvo una disminución más significativa del valor de la concentración.

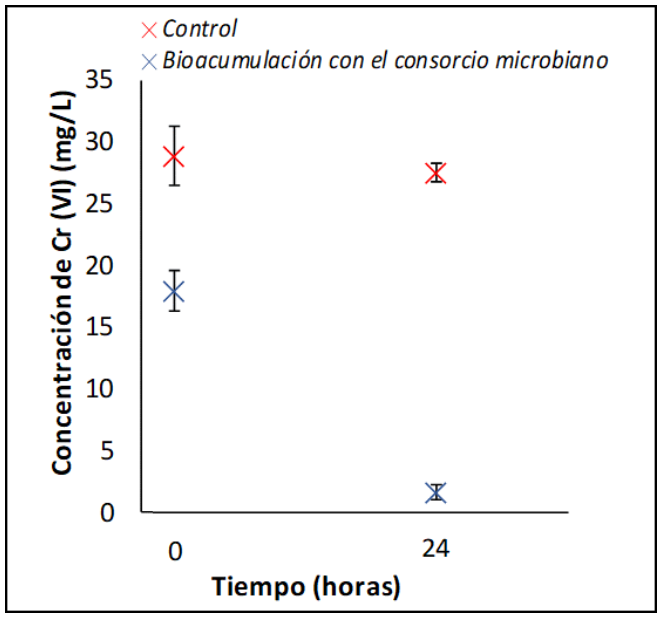


Figura 5. Gráfica de bioacumulación de Cr (VI) con el consorcio microbiano a 540 nm de longitud de onda.

En la tabla 4 se presentan los valores de la concentración obtenidos utilizando las absorbancias de la figura 5, donde se observa que al finalizar el experimento se obtuvo un porcentaje de remoción del 94.06% demostrando que al utilizar el consorcio microbiano se obtiene una mayor eficiencia en la remoción de Cr (VI), en comparación con el comportamiento obtenido con los microorganismos de manera individual ya que juntos aumentan la eficiencia del proceso.

Tabla 9. Concentraciones obtenidas al inicio y final del experimento de bioacumulación de Cr (VI) con el consorcio microbiano.

Proceso: Bioacumulación				
Microorganismo		Concentración de Cr (VI) (mg/L)		Porcentaje de remoción (%)
		Inicial	Final	
Consorcio microbiano	Control	28.828	27.465	94.063
	Experimento	17.949	1.630	

Conclusiones

Se demostró que el proceso de biosorción empleando *P. putida* no es efectivo para la remoción de Cr (VI), sin embargo, es efectivo al emplear *S. cerevisiae.*

Al realizar los experimentos de remoción con *S. cerevisiae* empleando las dos técnicas para su inactivación y comparando los resultados, se observó que ambas técnicas son efectivas para la remoción; al inactivar por calentamiento en baño María se obtuvo una eficiencia en la remoción del 47.59% mientras que al inactivar por esterilización se obtuvo una eficiencia en la remoción de Cr (VI) del 50.83%.

Los experimentos realizados muestran que el proceso de bioacumulación es en el cual se presenta mayor eficiencia en la remoción de Cr (VI) aplicado a los microorganismos por separado, ya que con *P. putida* se logró remover el 39.03% mientras que con *S. cerevisiae* se logró la remoción del 75.17% de Cr (VI), por lo que este proceso fue el que se aplicó en la remoción con el consorcio microbiano.

Se demostró la gran capacidad de biorremediación del consorcio microbiano, ya que fue capaz de disminuir la concentración del ion metálico en un 94.06% en un tiempo de contacto de 24 horas, comprobando que los microorganismos juntos aumentan la eficiencia del proceso, lo cual hace a esta técnica una metodología altamente eficiente para remover Cr (VI).

Agradecimientos

Selene agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo brindado a través de la beca número 634392.

Referencias

Abbas, S.H., Ismail, I.M., Mostafa, T.M., Sulaymon, A.H. (2014). Biosorption of Heavy Metals: A Review. *Journal of Chemical Science and Technology*., 3: 74-102.

Azario R. (2014). Análisis de la toxicidad de metales contaminantes sobre el crecimiento de *Escherichia coli*: Efecto del cromo, plomo y cadmio en solución. Tesis de Maestría, Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

Bajpai, A. K., Rai, L. (2010). Removal of chromium ions from aqueous solution by biosorption on the ternary biopolymeric microspheres. *Indian Journal of Chemical Technology.*, 17: 17-27.

Baranwal, A., Praharsha, J., Rauniyar, R., Khadka, R., Kuncham, R., Nagashetti, V. (2013). Bioaccumulation of the heavy and toxic metals by the novel microorganisms, *Global Journal of Biology, Agriculture & Health Sciences.,* 2: 106–110.

Becerra-Torres, S., Soria-Fregozo, C., Jaramillo-Juárez, F., Moreno-Hernández-Duque. (2014). Trastornos a la salud inducidos por cromo y el uso de antioxidantes en su prevención o tratamiento, *Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research.,* 2: 19-30.

Bhattacharya A., Gupta, A. (2013). Evaluation of *Acinetobacter sp*. B9 for Cr (VI) resistance and detoxification with potential application in bioremediation of heavy-metals-rich industrial wastewater, *Environmental Science and Pollution Research.*, 20: 6628–6637.

Cheung K. H., Gu, J. D. (2007). Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review, *International Biodeterioration & Biodegradation.*, 59: 8–15.

Cuberos, E., Rodríguez, A., Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia, *Revista salud pública.*, 11: 278-289.

Garzón, J., Rodríguez-Miranda, J., Hernández-Gómez, C. (2017). Aporte de la biorremediación para solucionar problemas de contaminación y su relación con el desarrollo sostenible, *Revista Universidad y Salud.*, 19: 309–318.

Gupta, A., Joia, J., Sood, A., Sood, R., Sidhu, C., Kaur, G. (2016). Microbes as potential tool for remediation of heavy metals: a review, *Journal of Microbial and Biochemical Technology.*, 8: 364–372.

Hansda, A., Kumar, V., Anshumali, (2016). A comparative review towards potential of microbial cells for heavy metal removal with emphasis on biosorption and bioaccumulation, *World Journal of Microbiology and Biotechnology.*, 32: 1–14.

Infante, C., De Arco, D., Angulo, E. (2014). Removal of lead, mercury and nickel using the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Revista MVZ Córdoba.*, 19: 4141–4149.

Labuto, G., Trama, B., Castro da Silveira, G., de Souza, B., Vitorino, F., Collazo, R. (2014). Metals uptake by live yeast and heat-modified yeast residue. *Ambiente & Agua.*, 66: 17–35.

Miranda, M. G., Quiroz, A. (2013). Efecto del fotoperiodo en la remoción de plomo por Lemna gibba L. (*Lemnaceae*). *Polibotánica.*, 36:147–161.

Molina, N., Aguilar, P., Cordovez, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana, *Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular.*, 8: 77–88.

Moreno-Rivas, S., Armenta-Corral, R. I., Frasquillo-Félix, M. C., Legarda-Díaz, I., Vázquez-Moreno, L., Ramos-Clamont, G. (2016). Biosorción de cadmio en solución acuosa utilizando levadura de panadería. *Revista Mexicana de Ingeniería Química.*, 15*:* 843–857.

Ojuederie, O., Babalola, O. (2017). Microbial and Plant-Assisted Bioremediation of Heavy Metal Polluted Environments: A Review, *International Journal of Environmental Research and Public Health.*, 14: 1-26.

Poblete-castro, I., Becker, J., Dohnt, K., Martins, V., Wittmann, C. (2012). Industrial biotechnology of *Pseudomonas putida* and related species. *Applied Microbiology and Biotechnology.*, 93; 2279–2290.

Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., González, E. E. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo.*, 16: 66–77.

Salgado, I., Pérez, J., Carballo, M., Martínez, A., Cruz, M. (2015). Aplicación de rizobacterias en la biorremediación del cromo hexavalente presente en aguas residuales, *Revista Cubana de Ciencias Biológicas.*, 4: 20–34.

Soares E. V. Soares H. M. (2013). Cleanup of industrial effluents containing heavy metals: A new opportunity of

valorising the biomass produced by brewing industry, *Applied Microbiology and Biotechnology.*, 97: 6667–6675.

Stanilă, A. (2013). Brewer's Yeast: an Alternative for Heavy Metal Biosorption from Waste Waters. *ProEnvironment.*, *6*, 457–464.

Timmis, K. (2002). *Pseudomonas putida*: a cosmopolitan. *Environmental Microbiology.*, 4: 779–781.

Vázquez-Solano, A., Amador-Hernández, J., Colunga-Urbina, E., Ríos-González, L., Garza-Garza, Y., Garza-Rodríguez, I. (2014). Biorremoción de cromo (VI) con biopelículas soportadas en fibra de ixtle en reactores batch, *Revista Iberoamericana de Ciencias.*, 1: 31–37.

Vendruscolo, F., da Rocha, G., Antoniosi, N. (2017). Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms, *International Biodeterioration & Biodegradation.*, 119: 87–95.

World Health Organization. (2003). Manual for the laboratory identification and antimicrobial susceptibility testing of bacterial pathogens of public health importance in the developing world: *Haemophilus influenzae, Neisseria meningitidis, Streptococcus pneumoniae, Neisseria gonorrhoea, Salmonella serotype Typhi, Shigella, and Vibrio cholerae*. 1ª Ed. World Health Organization, p. 209–214.

Yin, K., Wang, Q., Lv, M., Chen, L. (2018). Microorganism remediation strategies towards heavy metals, *Chemical Engineering Journal.*, 360: 1553–1563.

Zinicovscaia, I., Safonov, A., Tregubova, V., Ilin, V., Cepoi, L., Chiriac, T., Ludmila, R., Frontasyeva, M. (2016). Uptake of Metals from Single and Multi-Component Systems by Spirulina Platensis Biomass. *Ecological Chemistry and Engineering S.,* 23: 401-412.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Evaluación *in vitro* del efecto antagonista de bacterias marinas contra *Vibrio parahaemolyticus* AHPND

Cázares Jaramillo Gabriel Enrique[1*], Molina Garza Zinnia Judith[1], Ibarra Gámez José Cuauhtémoc [2]

[1] Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León. C.P. 66455. México.

[2] Instituto Tecnológico de Sonora, Laboratorio de Análisis en Sanidad Acuícola, 5 de febrero 818 sur, Colonia Centro. Ciudad Obregón, Sonora. C.P. 85000. México.

*Autor para correspondencia: gabrielcazaresj@gmail.com

Recibido:
20/julio/2019

Aceptado:
04/octubre/2019

Palabras clave:
Bacterias, antagonismo, patógeno.

Keywords:
Bacterias, antagonism, pathogen.

RESUMEN

Dentro del sector acuícola, uno de los mayores sectores de producción de alimentos es el cultivo de camarón, sin embargo, se ha visto afectado por enfermedades, entre ellas la Enfermedad de la Necrosis Aguda del Hepatopáncreas (AHPND, por sus siglas en inglés) la cual es causada por *Vibrio parahaemolyticus*. Un método alternativo para controlar el agente causal es la aplicación de probióticos, los cuales, al ser consumidos por el camarón, le confieren un mecanismo de defensa frente a patógenos. En esta investigación se evaluaron ecosistemas marinos y se aislaron bacterias marinas las cuales, con la prueba de difusión en pozo, mostraron un efecto antagónico en contra de la cepa patógena de camarón, donde se observaron halos de inhibición desde 1cm hasta casi 4 cm de diámetro; además, se caracterizaron estas bacterias por un perfil bioquímico con el sistema API BioMérieux y por secuenciación del gen 16S rADN donde se presentaron los géneros *Shewanella* sp., *Vibrio* sp. y *Bacillus* sp. Es de suma importancia la capacidad que presentan estas bacterias para ser potencialmente utilizadas como una medida profiláctica y/o terapéutica en granjas camaronícolas

ABSTRACT

In the aquaculture sector, one of the largest sectors of food production is shrimp farming, however, it has been affected by diseases, including Acute Hepatopancreas Necrosis Disease (AHPND). which is caused by *Vibrio parahaemolyticus*. An alternative method to control the pathogen is the application of probiotics, when consumed by the shrimp, give it a defense mechanism against pathogens. In this investigation marine ecosystems were evaluated and marine bacteria were isolated which, with the well diffusion test, showed an antagonistic effect against the pathogenic shrimp strain, where inhibition halos were observed from 1cm to almost 4 cm in diameter ; In addition, these bacteria were characterized by a biochemical profile with the BioMérieux API system and by sequencing the 16S rDNA gene where the genera *Shewanella* sp., *Vibrio* sp. and *Bacillus* sp. The ability of these bacteria to be potentially used as a prophylactic and / or therapeutic measure in shrimp farms is of paramount importance.

Introducción

El sector acuícola ha sido una importante fuente de alimento y trabajo, donde los organismos acuáticos han sido de suma importancia en los países dedicados a la acuicultura, siendo el cultivo de camarón blanco *Litopenaeus vannamei* en América una de las mayores producciones a nivel mundial y comercialmente se ha convertido en un producto trascendente, sobresaliendo tanto en mercados nacionales como internacionales (Peña et al., 2013). Aun así, la camaronicultura se ha caracterizado por una alta prevalencia de enfermedades (Varela y Peña, 2015), y durante los últimos años ha prevalecido una nueva enfermedad que afecta al camarón de cultivo, teniendo mortalidades muy elevadas, la cual fue conocida en un inicio por Síndrome de la Mortalidad Temprana (EMS) y posteriormente denominada como Enfermedad de la Necrosis Aguda del Hepatopáncreas (AHPND) (FAO, 2013; Lightner et al., 2013; Tran et al., 2013; Pantoja y Lightner, 2014) siendo el gente etiológico la bacteria *Vibrio parahaemolyticus*. Un método alternativo para prevenir y controlar el agente causal de la enfermedad es la aplicación de probióticos, los cuales serían microorganismos vivos que al ser consumidos por el camarón confieren un beneficio para la salud de este (Reid et al., 2003) y esta alternativa ayudaría a disminuir las pérdidas de producción de este crustáceo (Girija et al., 2018). El objetivo general de este estudio radica en evaluar bacterias de ecosistemas marinos en contra de *V. parahaemolyticus* agente causal del AHPND, y el uso potencial de estas como aditivo alimenticio, profiláctico y terapéutico en camarón blanco *L. vannamei*.

Metodología

Lugar de trabajo y localidades de los muestreos

Esta investigación se llevó a cabo en dos partes, la primera en el Laboratorio de Análisis en Sanidad Acuícola del Instituto Tecnológico de Sonora en la ciudad de Obregón, Sonora, y la segunda en el Laboratorio de Patología Molecular y Experimental en la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Muestreos

Los distintos muestreos de organismos acuáticos como almeja, jaiba, cangrejo, caracol, algas, además de sedimentos, tanto agua de mar como suelo, se llevaron a cabo en las siguientes localidades que comprenden el estado de Sonora: Guásimas (27°53′09″N 110°34′54″O) y Yavaros (26°42′17″N 109°31′07″O) (Figura 1).

Figura 1. Puntos de muestreo dentro del estado de Sonora, México.

Procesamiento de muestra

Especímenes marinos

Referente al aislamiento del diverso microbiota de los organismos acuáticos colectados, se procedió a realizar la disección de cada uno de estos, con ayuda de pinzas previamente estériles y el uso de guantes y cubrebocas. Posterior a la disección, se llevó a cabo la maceración tanto de órganos internos como gónadas propias de los especímenes. Se adicionaron 20 ml de solución salina estéril al 2% en un mortero de porcelana y con ayuda de un pistilo se maceraron cada uno de los organismos colectados por separado (Abasolo-Pacheco 2015). Una vez macerado lo requerido, se llevaron a cabo diluciones seriadas al décimo desde 1:10 hasta 1:1000 en tubo de ensayo con taparrosca 16 x 150 mm que contenía 9 ml de solución salina estéril al 2%, (Abasolo-Pacheco 2015; León et al., 2016). Se optó por tener esta dilución debido a que se quiere llegar a reducir la concentración de microorganismos de las muestras y así llegar a ser útil para la obtención de resultados más manejables y además un mejor número de colonias definidas al momento de cultivar. Una vez realizadas las diluciones seriadas de cada espécimen, se tomaron 100 µl (0.1 ml) y se sembraron, con ayuda de una varilla de vidrio, por extensión (Abasolo-Pacheco 2015) en placas Petri con diferentes agares: TSA + 2% de NaCl, Agar Marino y TCBS (Tiosulfato Citrato Bilis Sacarosa). Posterior a esto se incubó en condiciones de aerobiosis entre 30-32 °C durante 24 horas (Dopazo et al., 1988; Carbonó y Cuan 2017).

Agua, sedimento y algas marinas

De las muestras de agua, se tomó 1 ml y se realizaron diluciones seriadas hasta 1:100 y de esta última dilución se tomaron 100 µl y se sembraron utilizando el método

de dispersión en placa con ayuda de una varilla de vidrio (Carbonó y Cuan 2017; Justo et al., 2016).

Respecto al sedimento, algas y guano, con la ayuda de una espátula se tomó y se pesó 1 gr de la muestra a selección y se realizaron diluciones seriadas llevando la dilución hasta 1:1000, posterior a esto y de igual forma se tomaron 100 µl para realizar la siembra por el método de dispersión en placa en los diferentes agares antes mencionados. El tiempo de incubación fue de 24 h a 30-32 °C (Parada et al. 2017).

El tiempo transcurrido entre la colecta de especímenes marinos y el procesamiento de muestras no debe ser mayor de 24 h (León et al. 2016).

Aislamiento bacteriano

Una vez obtenido el crecimiento masivo de las diferentes colonias bacterianas por el método de siembra por extensión en los diferentes medios de cultivo, que fueron los pasos previos, se procedió a aislar cada una de estas de manera individual para obtener así un cultivo puro y proceder a las evaluaciones antagónicas.

Cepas de referencia

Para las evaluaciones in vitro de la actividad antagónica de las diferentes colonias bacterianas obtenidas, se utilizó una cepa patógena de camarón *Vibrio parahaemolyticus* AHPND (código/ clave: MC32).

Evaluaciones in vitro

Para la realización de este procedimiento, se utilizó el Agar Mueller-Hinton + 2% de NaCl para las pruebas del antagonismo en placa Petri. Además, se utilizaron medios de enriquecimiento como el Caldo Tripticasa Soya (TSB) al 2% de NaCl para la reactivación de cepas bacterianas y la preparación de inóculos (Marshall, 1992).

Evaluación antagónica

Método de difusión en placa

Se utilizó una cepa patógena denominada *Vibrio parahaemolyticus* AHPND con clave MC32, proporcionada por el Laboratorio de Análisis en Sanidad Acuícola (LASA) del Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON) de ciudad Obregón, Sonora. Se procedió a realizar el método de difusión en placa, para esto, del cultivo de *V. parahaemolyticus* AHPND, se tomaron 100µl (inóculo de prueba $1x10^7$ UFC/ml) y se vertieron por separado en placas con agar Mueller-Hinton al 2% NaCl, luego se procedió a estriar con ayuda de una varilla de vidrio hasta ser impregnado el inóculo en el agar. Después, con la ayuda de tubos de ensayo Durham se realizaron 4 excavados (pocillos) en cada una de las placas Petri con el agar antes mencionado, después de esto, se añadieron 100 µl, por triplicado, de cada una de las bacterias a retar y en el pocillo 4 se utilizó medio sin inocular como control negativo. Se probaron dos variantes: 1) donde se obtuvo un cultivo liquido de la bacteria a retar, y 2) luego del centrifugado, el sobrenadante libre de células bacterianas.

Las placas se incubaron a 28-32°C por 24h, al cabo de este tiempo y con ayuda de una regla graduada en centímetros (cm) se registraron los resultados de las zonas de inhibición por parte de las diferentes bacterias a retar.

Caracterización bioquímica de bacterias antagonistas

Los organismos bacterianos antagonistas se caracterizaron por pruebas bioquímicas basadas en el sistema API BioMérieux, en específico Api 20 NE para bacterias Gram negativas y el sistema Api 50 CH para bacterias Gram positivas. Este sistema se basa en un set de ensayos seleccionados para un grupo bacteriano específico los cuales mediante una plataforma en internet llamada APIWEB provee un perfil bioquímico completo para una intuitiva identificación bacteriana.

Identificación bacteriana por métodos moleculares

Una vez aisladas las diferentes colonias bacterianas que únicamente presentaron antagonismo en contra de la cepa patógena, se procedió a la identificación de estas por secuenciación gracias al servicio y ayuda de la empresa Macrogen Korea. El servicio consistió en el análisis de secuencias de la región 16S rDNA, donde se realizó una extracción de gADN, una amplificación por la técnica de PCR, con los primers 27f (50-AGA GTT TGA TCT TGG CTC AGA-30) y 1492r (50-TAC GGT TAC CTT GTT ACG ACT T-30) con los cuales se obtuvieron fragmentos de aproximadamente 1500 nucleótidos; posteriormente, la purificación del producto obtenido de PCR y una secuenciación bidireccional, conjuntamente con el reporte correspondiente de identificación. Estos resultados se compararon con el programa Blast y Clustal con los reportados en el GenBank para saber el porcentaje de similitud.

Resultados y discusión

Los muestreos fueron llevados a cabo en dos costas de diferente localización del estado de Sonora, México. Una primera colecta realizada en la localidad de Guásimas perteneciente al municipio de Guaymas y una segunda colecta llevada a cabo en la localidad pesquera de

Yavaros del municipio de Huatabampo (Tabla 1). Se colectaron diversas muestras de las cuales se tuvieron agua, sedimento y organismos marinos variados (Figura 1).

Tabla 1. Muestras marinas colectadas en dos localidades del estado de Sonora, México.

Lugar de muestreo	Agua, sedimento y organismos marinos colectados
Guásimas	31
Yavaros	62
Total	93

Figura 2. Muestras marinas colectadas. Dentro de las cuales se obtuvieron: agua marina, sedimento de mar, algas y diferentes especímenes marinos.

Posteriormente, una vez realizado el procesamiento de las diferentes muestras colectadas, se procedió a realizar el aislamiento bacteriano obteniendo crecimiento masivo de diferentes colonias en placas Petri con agar TSA 2% + NaCl, Agar Marino y TCBS (figura 3), de las cuales se seleccionaron las colonias más distinguibles y representativas para luego aislar cada una de estas por estría en cuatro cuadrantes.

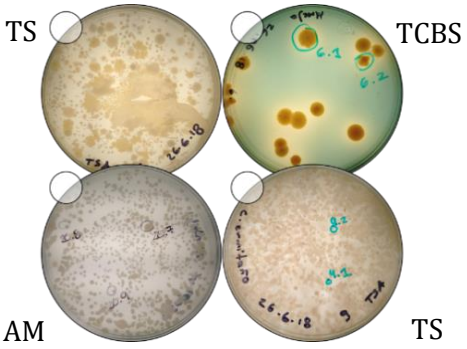


Figura 3. Crecimiento masivo de colonias bacterianas en diferentes medios de cultivo. Donde: TSA: Agar soya tripticaseína + 2% NaCl; TCBS: Tiosulfato citrato Bilis Sacarosa; AM: Agar Marino.

De estos crecimientos en masa de diversas colonias bacterianas, se obtuvo un número de aislados bacterianos tanto del primer muestreo como de la segunda colecta (Tabla 2).

Tabla 2. Colonias bacterianas obtenidas de las diferentes muestras marinas.

Localidad	Colonias bacterianas aisladas
Guásimas	117
Yavaros	141
Total	258

Una vez obtenido el crecimiento masivo de toda la amplia gama de colonias presentadas en los diferentes medios de cultivo, se procedió a aislar las colonias representativas observadas (figura 4) esto para cerciorarnos de tener cultivos relativamente puros y aislados y proceder así a las evaluaciones in vitro correspondientes.

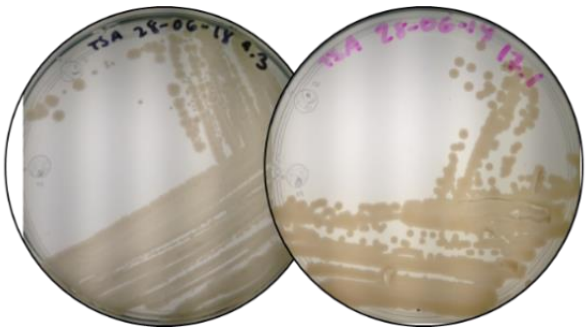


Figura 4. Subcultivo de microorganismos bacterianos.

Evaluación antagónica

Método de difusión en pozo

Se evaluaron un total de 258 colonias bacterianas previamente aisladas esto por el método de difusión en pozo. Cada una de las bacterias se identificó con una clave para un mejor manejo.

Primera variante

Antagonismo con células

Del primer muestreo, diversas bacterias a retar mostraron efecto antagónico en contra de MC32, estas fueron las bacterias con clave H-A y 43 las cuales evidenciaron diferentes zonas de inhibición en contra del patógeno (Figura 5).

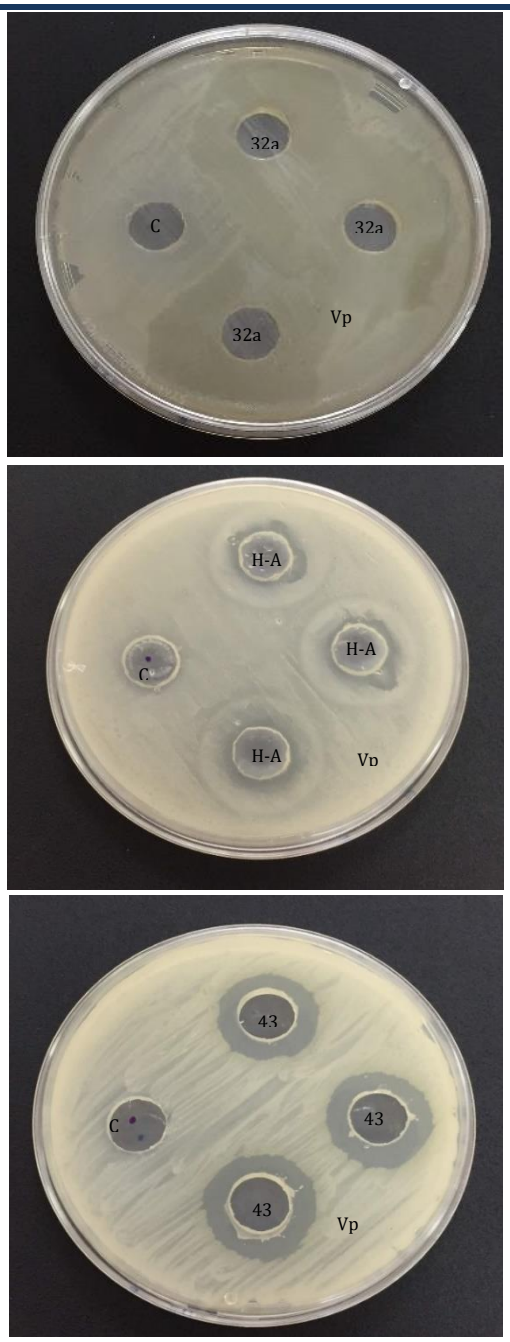


Figura 5. Actividad antagonista *in vitro* en contra de *V. parahaemolyticus* AHPND (Vp) por el método de difusión en pozo con variante de solamente células bacterianas. Donde **Vp**: *Vibrio parahaemolyticus* AHPND; **C**: control negativo (medio son inocular); **43**: Bacteria a retar número 43. H-A: bacteria con clave H-A.

La tabla 3 muestra la clasificación con base a la localidad donde estas bacterias fueron aisladas, el organismo marino del cual proviene y la zona de inhibición que presentaron en cm.

Tabla 3. Procedencia de los aislados bacterianos con actividad antagónica frente a Vp AHPND

Localidad	Organismo marino	Clave del aislado	Zona de inhibición (mm)*
Guásimas	Lodo de manglar	H-A	2.06
	Iliochione subrugosa (Almeja china)	43	2.46

*Promedio del triplicado en milímetros de diámetro

Segunda variante

Antagonismo con sobrenadante

De igual forma, de la localidad de Guásimas, diversas bacterias a retar mostraron efecto antagónico en contra de MC32, estas fueron las bacterias con clave 32a, H-A y 43 (Figura 6); mientras que, del segundo muestreo en Yavaros, los aislados con clave Y100 y Y119 (figura 7) evidenciaron zonas de inhibición frente al patógeno.

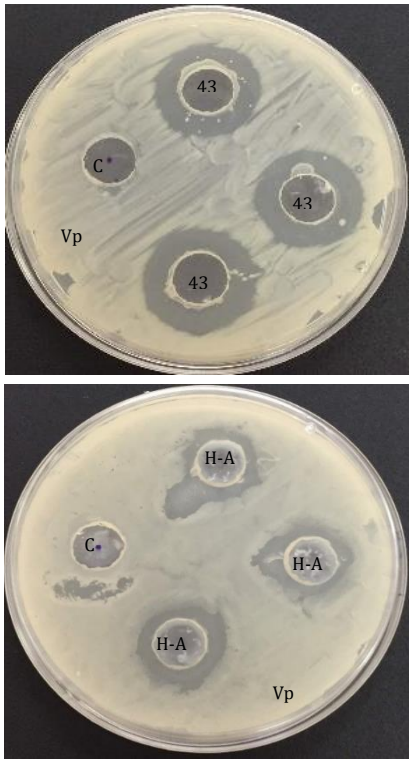


Figura 6. Actividad antagonista *in vitro* en contra de *V. parahaemolyticus* AHPND por el método de difusión en pozo con variante de únicamente sobrenadante (sin células). Donde **Vp**: *Vibrio parahaemolyticus* AHPND; **C**: control negativo (medio son inocular); **Clave de aislados bacterianos:** 32a, H-A y 43.

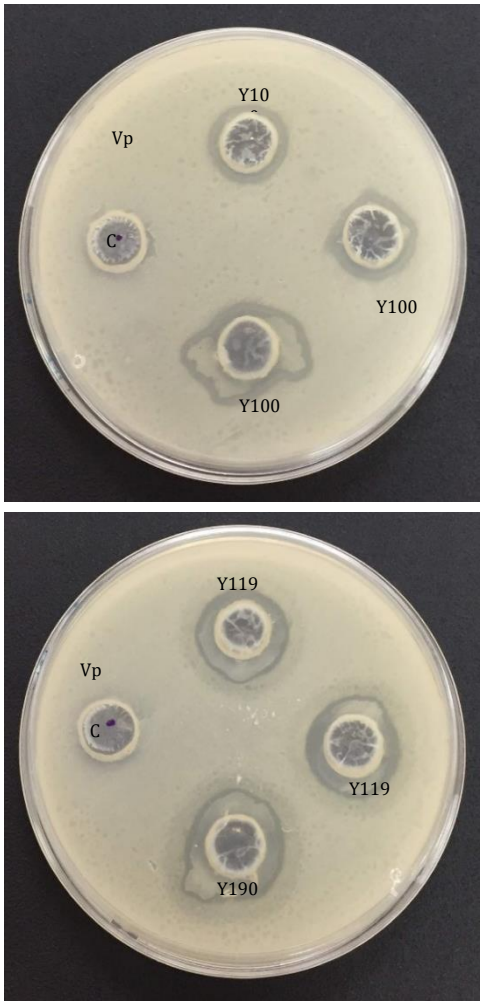


Figura 7. Actividad antagonista *in vitro* en contra de *V. parahaemolyticus* AHPND por el método de difusión en pozo con variante de únicamente sobrenadante (sin células). Donde **Vp**: *Vibrio parahaemolyticus* AHPND; **C**: control negativo (medio son inocular); **Y100** y **Y119** bacterias del segundo muestreo.

Con base a los resultados obtenidos, las bacterias con actividad antagónica se clasificaron de acuerdo con el lugar de muestreo, al organismo del cual fueron aisladas y su zona de inhibición frente al patógeno (Tabla 4).

Tabla 4. Procedencia de los aislados bacterianos con actividad antagónica frente a Vp AHPND

Localidad	Organismo marino	Clave del aislado	Zona de inhibición (mm)*
Guásimas	*Rhizophora mangle* (Manglar rojo)	32a	3.66
	Lodo de manglar	H-A	2.46
	Iliochione subrugosa (Almeja china)	43	2.2
Yavaros	Sedimento salino	Y100	1.76
	Agua de mar	Y119	1.9

*Promedio del triplicado en mm de diámetro

Identificación bacteriana

Una vez aisladas las colonias bacterianas con actividad antagónica, las cuales resultaron un total de cinco, se procedió a la identificación por métodos moleculares y bioquímicos. En primera instancia, se optó por mandar secuenciar las bacterias resultantes, y por otro lado se optó de igual forma por conocer el resultado de identificación a través de un perfil bioquímico API BioMérieux (Tabla 5).

Tabla 5. Identificación bacteriana por secuenciación y sistema API BioMérieux.

Clave	Secuenciación	% ID	Api´s	% ID
32a	Vibrio alginolyticus	99	Vibrio alginolyticus	85.9
H-A	Shewanella indica	99	Shewanella putrefaciens group	99.9
43	Bacillus altitudinis	99	Bacillus pumilus	99.9
Y100	Bacillus zhangzhouensis	99	Bacillus pumilus	99.9
Y119	Bacillus pumilus	99	Bacillus pumilus	99.9

% ID: Porcentaje de similitud de identificación bacteriana

Al verse incrementado el consumo de mariscos, dentro de los cuales destaca el camarón blanco, la aparición de enfermedades de igual forma presenta una problemática al alza (Fernandez-Piquer et al., 2011; Xu et al., 2014). Diversos microorganismos de origen bacteriano son habitantes de ecosistemas marinos, donde destaca el patógeno *Vibrio parahaemolyticus* distribuido en diversos ambientes acuáticos y ampliamente en zonas

marinas (Aranda et al., 2012; Touraki et al., 2012; Zarei et al., 2012; Yu et al., 2013; Wu et al., 2014; Feichtmayer et al., 2017). En la actualidad, diversas bacterias se utilizan como un sistema de biocontrol para las diversas enfermedades que permanecen en la acuacultura. Se han presentado reportes acerca de la actividad antagonista de bacterias en contra de diferentes cepas de *Vibrio* sp. por lo que esta actividad se sigue utilizando como estrategia alterna de diversos químicos y antibióticos para poder controlar al patógeno en el ámbito de la camaronicultura (Makino et al., 2003; Planas et al., 2006; Bacon et al., 2012; Chahad et al., 2012; Zokaeifar et al., 2012).

En este estudio, se evaluaron dos localidades del estado de Sonora. En primera instancia, el sitio denominado Guásimas, Sonora, donde se obtuvieron cuatro bacterias con efecto antagonista in vitro en contra de *V. parahaemolyticus* AHPND (MC32).

La primera con clave 32a con procedencia del organismo *Rhizophora mangle* (Manglar rojo), la cual al resultado de identificación evidenció ser un *Vibrio alginolyticus* tanto por secuenciación como por el perfil bioquímico. Rocha et al. (2016) identificaron diversas comunidades bacterianas en sedimentos manglares, de los cuales involucraba a *Rhizophora mangle* como hábitat de una amplia gama de bacterias entre las cuales destacaban especies de *Vibrio* sp. Al ver la amplia variedad de bacterias que están presenten en diversos ecosistemas, se conoce que una variedad de cepas de ambientes acuáticos brinda ciertos compuestos inhibidores en contra de la actividad de patógenos marinos (Cordero et al., 2012). Otros estudios demuestran que los vibrios silvestre presentan un amplio contenido genético (Thompson et al., 2005; Polz et al., 2006; Preheim et al., 2011) e interacciones antagónicas (Cordero et al., 2012) que generan actividad inhibitoria frente a patógenos. Un estudio realizado por Burks et al. (2017) reporta a vibrios ambientales que mostraron una inhibición en contra de patógenos como *V. parahaemolyticus.* Distintos vibrios de origen marino a través de un análisis de secuencia de genoma, mostraron perfiles antagónicos y estos fueron aislados en diferentes hábitats y distintos tiempos, sugiriendo que estas cepas inhibidoras persisten en estos ambientes. Este grupo de investigación identificó metabolitos secundarios que podían contribuir con el fenotipo antagonista mediante la producción de compuestos (Weber et al., 2015), entre los cuales destacan las bacteriocinas (Burks et al., 2017) que, a través de distintas condiciones como la competencia bacteriana, las bacterias liberan estas toxinas de naturaleza proteica que pueden llegar a inhibir a otras bacterias.

Por otra parte, los dos aislados bacterianos restantes del primer muestreo etiquetados con clave H-A y el otro con clave 43 fueron aislados de diferentes especímenes o materia. El aislado con clave H-A se rescató de lodo de manglar de la costa de Guásimas el cual fue identificado mediante secuenciación como *Shewanella indica* y por el sistema bioquímico API BioMérieux como *Shewanella putrefaciens* group. Este género de bacteria ha sido aislado de ambientes acuáticos y las especies se encuentran clasificadas dentro de dos grupos, donde *S. indica*, *S. algae* y *S. litorisediminis* pertenecen al grupo de *S. putrefaciens*. La amplia variedad de especies de *Shewanella* sp. se han encontrado con relación en aguas y sedimento a través del océano pacífico (Wang et al., 2004; Huang et al., 2009; Thevarajoo et al., 2015). Una gran variedad de bacterias presenta propiedades benéficas, lo que caracteriza a las especies de *Shewanella* sp. es que producen ácidos grasos libres, que es el resultado de un mutualismo entre especimenes marinos y bacterias que viven en intestino (Hau et al., 2007; Sukovich et al., 2010). Entre las actividades biológicas de estos ácidos es que presentan la capacidad de inhibir parcial o totalmente el crecimiento de bacterias, lo que resulta en una capacidad antibacteriana de estos ácidos grasos libres utilizada por múltiples organismos para poder sobrevivir o defenderse ante patógenos bacterianos (Desbois y Smith, 2010; Kokou et al., 2012).

En otro sentido, el aislado etiquetado como 43 se recuperó del organismo marino *Iliochione subrugosa* (Almeja china). En un estudio donde comparan la biogeografía y variación de diferentes especies de bivalvos y diferentes regiones del mundo, concuerdan con la presencia de esta especie en las costas del Pacifico Este (Roopnarine et al., 2008). Este aislado, al ser secuenciado e identificado por el perfil bioquímico arrojó como resultado la bacteria *Bacillus altitudinis* y *Bacillus pumilus* respectivamente. Shivaji et al. (2006) a través de un análisis filogenético basado en secuencias del gen 16S rADN mostró similitud entre *B. pumilus* y su vecino filogenético más cercano que fue *B. altitudinis.*

De igual manera, los sedimentos y agua de mar mostraron la misma importancia de fuentes bacterianas antagonistas frente al patógeno *V. parahaemolyticus*, esto con dos aislados rotulados como Y100, recuperado de sedimento salino y la Y119 tomado de agua de mar. Estos dos últimos aislado fueron identificados como especies de *Bacillus* sp. La Y100 por un lado como *Bacillus zhangzhouensis*/ *Bacillus pumilus* y por otro lado la Y119 como *B. pumilus* también. El efecto antagonista que

mostraron, tanto el aislado 43, el Y100 y Y119 frente a MC32 ocurrió posiblemente por la competencia interespecífica de nutrientes entre los procariotas mediante el uso de metabolitos secundarios, como los antibióticos o bacteriocinas que son enzimas extracelulares (Jack et al., 1995; Boer et al., 2005; Riley y Chavan, 2007; Hibbing et al., 2010; de Lima Procópio et al., 2012).

La producción de estas últimas, son secretadas por una amplia variedad de bacterias entre las cuales destacan las del género *Bacillus* sp. que degradan la membrana interna del patógeno o su material genético. La mayoría de las bacterias Gram negativas carecen de un sistema excretor específico para estas bacteriocinas, es por esto por lo que la liberación de estas ocurrirá a través de la propia lisis celular. Esto nos indica que solo una pequeña parte de los procariotas produce estas sustancias y esto proporciona una ventaja competitiva con otras poblaciones bacterianas (Cascales et al., 2007).

Conclusiones

Se observaron distintos rangos de inhibición por partes de las diferentes bacterias marinas a retar a través del método de difusión en placa. Se logró identificar a estos aislados bacterianos a través de dos sistemas: molecular por secuencias del gen 16S rADN y bioquímico por el sistema API BioMérieux.

Los aislados bacterianos de naturaleza marina pueden ser una alternativa contra patógenos ya establecidos y futuros microorganismos en el ámbito de la acuicultura. Además, el uso adecuado y selectivo de microorganismos bacterianos en contra de diversos patógenos de importancia acuícola es un campo de investigación aún con amplias expectativas y en crecimiento. Diferentes aislados de origen bacteriano inhiben el crecimiento de patógenos, lo que hace que sean candidatos para el desarrollo y la implementación de sustancias que puedan actuar con una actividad antimicrobiana.

Agradecimientos

Agradecimiento al CONACyT, al laboratorio de Patología Molecular y Experimental asi como al Laboratorio de Análisis en Sanidad Acuícola.

Referencias

Abasolo-Pacheco, F. 2015. Selección y evaluación de bacterias del tracto digestivo del pectínido mano de león (*Nodipecten subnodosus*) y de la concha nácar (*Pteria sterna*) con uso potencial probiótico en la acuicultura de bivalvos marinos. Tesis. Investigaciones Biológicas del Noreste, S.C. Instituto Politécnico.

Aranda C.P., Valenzuela C., Barrientos J., Paredes J., Leal P., Maldonado M., Godoy F.A., & Osorio C.G. (2012) Bacteriostatic anti-*Vibrio parahaemolyticus* activity of *Pseudoalteromonas* sp. Strains DIT09, DIT44 and DIT46 isolated from Southern Chilean intertidal *Perumytilus purpuratus. World J Microbiol Biotechnol*. 28:2365–2374.

Bacon C.W., Hinton D.M., Mitchell T.R., Snook M.E., & Olubajo B. (2012) Characterization of endophytic strains of *Bacillus mojavensis* and their production of surfactin isomers. *Biol Control*. 62:1–9.

Boer, W. D., Folman, L. B., Summerbell, R. C., & Boddy, L. (2005). Living in a fungal world: impact of fungi on soil bacterial niche development. *FEMS microbiology reviews*, 29(4), 795-811.

Burks, D. J., Norris, S., Kauffman, K. M., Joy, A., Arevalo, P., Azad, R. K., & Wildschutte, H. (2017). Environmental vibrios represent a source of antagonistic compounds that inhibit pathogenic *Vibrio cholerae* and *Vibrio parahaemolyticus* strains. *Microbiology Open*, 6(5), e00504.

Carbonó, V. G. y Cuan, A. G. (2017). Determinación de bacteriocinas en muestras de consorcios microbianos nativos de ecosistemas de manglar en el departamento del atlántico, como fuente potencial de nuevos tratamientos biomédicos. *Biociencias*, 12(1), 37-51.

Cascales, E., Buchanan, S. K., Duché, D., Kleanthous, C., Lloubes, R., Postle, K., ... & Cavard, D. (2007). Colicin biology. *Microbiol. Mol. Biol*. Rev., 71(1), 158-229.

Chahad O.B., El Bour M., Calo-Mata P., Boudabous A., Barros Velázquez J. (2012). Discovery of novel biopreservation agents with inhibitory effects on growth of food-borne pathogens and their application to seafood products. *Res Microbiol*. 163:44–54.

Cordero, O. X., Wildschutte, H., Kirkup, B., Proehl, S., Ngo, L., Hussain, F., & Polz, MF. (2012). Ecological populations of bacteria act as socially cohesive units of antibiotic production and resistance. *Science,* 337, 1228–1231.

de Lima Procópio, R. E., da Silva, I. R., Martins, M. K., de Azevedo, J. L., & de Araújo, J. M. (2012). Antibiotics produced by Streptomyces. *The Brazilian Journal of infectious diseases*, 16(5), 466-471.

Desbois, A. P., & Smith, V. J. (2010). Antibacterial free fatty acids: activities, mechanisms of action and biotechnological potential. *Applied microbiology and biotechnology*, 85(6), 1629-1642.

Dopazo, C. P., Lemos, M. L., Lodeiros, C., Bolinches, J., Barja, J. L., & Toranzo, A. E. (1988). Inhibitory activity of antibiotic-producing marine bacteria against fish pathogens. *Journal of Applied Bacteriology*, 65(2), 97-101.

FAO. (2013). Report of the FAO/MARD technical workshop on early mortality syndrome (EMS) or acute hepatopancreatic necrosis syndrome (AHPNS) of cultured shrimp (under TCP/VIE/3304). FAO, Rome, ITA. Recuperado el 01 de agosto del 2019, de http://www.fao.org/3/i3422e/i3422e00.htm

Feichtmayer, J., Deng, L., & Griebler, C. (2017). Antagonistic microbial interactions: contributions and potential applications for controlling pathogens in the aquatic systems. *Frontiers in microbiology*, 8, 2192.

Fernandez-Piquer J., Bowman J.P., Ross T., Tamplin M.L. (2011). Predictive models for the effect of storage temperature on *Vibrio parahaemolyticus* viability and counts of total viable bacteria in Pacific oysters (*Crassostreagigas*). *Appl Environ Microbiol*. 77:8687-8695.

Girija, V., Malaikozhundan, B., Vaseeharan, B., Vijayakumar, S., Gobi, N., Herrera, M.D.V., Chen, J.C. & Santhanam, P., (2018). In vitro antagonistic activity and the protective effect of probiotic *Bacillus licheniformis* Dahb1 in zebrafish challenged with GFP tagged *Vibrio parahaemolyticus* Dahv2. *Microbial Pathogenesis*, 114, 274-280.

Hau, H. H., & Gralnick, J. A. (2007). Ecology and biotechnology of the genus *Shewanella*. *Annu. Rev. Microbiol.,* 61, 237-258.

Hibbing, M. E., Fuqua, C., Parsek, M. R., & Peterson, S. B. (2010). Bacterial competition: surviving and thriving in the microbial jungle. *Nature reviews microbiology*, 8(1), 15.

Huang, J., Sun, B., & Zhang, X. (2009). *Shewanella xiamenensis* sp. nov., isolated from coastal sea sediment. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 60(7), 1585–1589.

Iracheta, J. M. (2017). Actividad antagonista in vitro de microbiota de Bahía de Lobos y Bahía de Guásimas, Sonora y Playa del Carmen, Quintana Roo contra *Staphylococcus aureus* y *Vibrio parahaemolyticus*. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

Jack, R. W., Tagg, J. R., & Ray, B. (1995). Bacteriocins of gram-positive bacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev*., 59(2), 171-200.

Justo, S., Churasacari, T., Gonzales, M., Santiago, D., y Guerra, A. (2016). Determinación de géneros bacterianos en el mar de la playa Cantolao–La Punta–Callao. *Revista de Ciencias,* 10.

Kokou, F., Makridis, P., Kentrouri, M., & Divanach, P. (2012). Antibacterial activity in Microalgae. *Aquacult. Res*. 43, 1520–1527.

León, J., Aponte, J. J., Cuadra, D., Galindo, N., Jaramillo, L., Vallejo, M., y Marguet, E. (2016). Actinomicetos aislados de Argopecten purpuratus productores de enzimas extracelulares y con actividad inhibitoria de patógenos marinos. *Revista de biología marina y oceanografía*, 51(1), 69-80.

Lightner, D.V., R.M. Redman, C.R. Pantoja, B.L. Noble, L.M. Nunan, & L. Tran. (2013). Documentation of an emerging disease (early mortality syndrome) in SE Asia & Mexico. NACA.

Makino K., Oshima K., & Kurokawa K. (2003). Genome sequence of *Vibrio parahaemolyticus*: a pathogenic mechanism distinct from that of *V cholera*. *The Lancet*. 9359: 743-749.

Marshall, R. T. (1992). Standard methods for the examination of dairy products.

Pantoja, C., y Lightner D.V. (2014). EMS/AHPND descripción de la enfermedad en Asia y América. En: V. Morales, y J. Cuéllar-Anjel, editores, Patología e inmunología de camarones penaeidos. Guía técnica. 2da ed. OIRSA (Organización Internacional Regional de Sanidad Agropecuaria), PAN. p. 172-177.

Parada, R. B., Marguet, E. R., y Vallejo, M. (2017). Aislamiento y caracterización parcial de actinomicetos de suelos con actividad antimicrobiana contra bacterias multidrogo-resistentes. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 19(2), 17-23.

Peña, N., Vargas, R., & Varela, A. (2013). Productos naturales como estimuladores del sistema inmunológico de *Litopenaeus vannamei*, infectado con *Vibrio parahaemolyticus*. *Agronomía Mesoamericana.* 24(1):133- 147. Costa Rica.

Planas M., Pérez-Lorenzo M., Hjelm M., Gram L., Fiksdal I.U., Bergh Ø., & Pintado J. (2006). Probiotic effect in vivo of *Roseobacter* strain 27-4 against *Vibrio* (*Listonella*)

anguillarum infections in turbot (*Scophthalmusmaximus L.*) larvae. *Aquaculture*. 255:323–333.

Polz, M. F., Hunt, D. E., Preheim, S. P., & Weinreich, D. M. (2006). Patterns and mechanisms of genetic and phenotypic differentiation in marine microbes. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, *Biological sciences*, 361, 2009–2021.

Preheim, S. P., Boucher, Y., Wildschutte, H., David, L. A., Veneziano, D., Alm, E. J., & Polz, M. F. (2011). Metapopulation structure of *Vibrionaceae* among coastal marine invertebrates. *Environmental Microbiology*, 13, 265–275.

Reid, G., Sanders, M.E., Gaskins, H.R., Gibson, G.R., Mercenier, A., Rastall, R.A., Roberfroid, M.B., Rowland, I., Cherbut, C., & Klaenhammer, T.R. (2003). New scientific paradigms for probiotics and prebiotics. *J. Clin. Gastroenterol*. 37, 105–118.

Riley, M. A., & Chavan, M. A. (2007). Bacteriocins. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.

Rocha, L. L., Colares, G. B., Nogueira, V. L., Paes, F. A., & Melo, V. M. (2016). Distinct habitats select particular bacterial communities in mangrove sediments. *International journal of microbiology*.

Roopnarine, P. D., Signorelli, J., & Laumer, C. (2008). Systematic, biogeographic and microhabitat-based morphometric variation of the bivalve *Anomalocardia squamosa* (*Bivalvia: Veneridae: Chioninae*) in Thailand. *The Raffles Bulletin of Zoology*, 18, 95-102.

Shivaji, S., Chaturvedi, P., & Suresh, K. (2006). *Bacillus aerius* sp. nov., *Bacillus aerophilus* sp. nov., *Bacillus stratosphericus* sp. nov. and *Bacillus altitudinis* sp. nov., isolated from cryogenic tubes used for collecting air samples from high altitudes.

Sukovich, D. J., Seffernick, J. L., Richman, J. E., Hunt, K. A., Gralnick, J. A., & Wackett, L. P. (2010). Structure, function, and insights into the biosynthesis of a head-to-head hydrocarbon in *Shewanella oneidensis* strain MR-1. *Appl. Environ. Microbiol.,* 76(12), 3842-3849.

Thevarajoo, S., Selvaratnam, C., Goh, K. M., Manan, F. A., Ibrahim, Z., & Chong, C. S. (2015). Isolation and characterization of biotechnology relevant bacteria from marine environment. *Jurnal Teknologi*, 77(31).

Thompson, J. R., Pacocha, S., Pharino, C., Klepac-Ceraj, V., Hunt, D. E.,Benoit, J. & Polz, M. F. (2005). Genotypic diversity within a natural coastal bacterioplankton population. *Science*, 307, 1311–1313

Touraki M., Karamanlidou G., Karavida P. & Chrysi K. (2012). Evaluation of the probiotics Bacillus subtilis and Lactobacillus plantarum bioencapsulated in Artemianauplii against vibriosis in European sea bass larvae (Dicentrarchuslabrax, L.). *World J Microbiol Biotechnol*. 28:2425–2433.

Tran, L., L. Nunan, R.M. Redman, L.L. Mohney, C.R. Pantoja, K. Fitzsimmons, & D.V. Lightner. (2013). Determination of the infectious nature of the agent of acute hepatopancreatic necrosis syndrome affecting penaeid shrimp. *Dis. Aquat. Organ*. 105:45-55. doi:10.3354/dao02621

Varela, A., y Peña N. (2015). Hepatopancreatitis necrotizante asociada al Fenómeno del Niño, en cultivos de camarones del Golfo de Nicoya. *Repertorio Científico* 18(1):29-34.

Wang, F., Wang, P., Chen, M., & Xiao, X. (2004). Isolation of extremophiles with the detection and retrieval of Shewanella strains in deep-sea sediments from the west Pacific. Extremophiles, 8(2), 165–168. doi:10.1007/s00792-003-0365-0

Weber, T., Blin, K., Duddela, S., Krug, D., Kim, H. U., Bruccoleri, R. & Medema, M. H. (2015). antiSMASH 3.0-a comprehensive resource for the genome mining of biosynthetic gene clusters. Nucleic Acids Research, 43, W237–W243.

Wu, Y.N., Wen, J., Ma, Y., Ma, X.C., & Chen, Y. (2014). Epidemiology of foodborne disease outbreaks caused by Vibrio parahaemolyticus, China, 2003–2008. *Food Control*. 46:197–

Xu, H.M., Rong, Y.J., Zhao, M.X., Song, B. & Chi, Z.M. (2014). Antibacterial activity of the lipopetides produced by Bacillus amyloliquefaciens M1 against multidrug-resistant Vibrio spp. isolated from diseased marine animals. *Appl Microbiol Biotechnol*. 98:127- 136.

Yu, W.T., Jong, K.J., Lin, Y.R., Tsai, S.E., Tey, Y.H. & Wong, H.C. (2013). Prevalence of Vibrio parahaemolyticus in oyster and clam culturing environments in Taiwan. *Int J Food Microbiol*. 160:185–192.

Zarei, M., Borujeni, M.P., Jamnejad, A. & Khezrzadeh, M. (2012). Seasonal prevalence of Vibrio species in retail shrimps with an emphasis on Vibrio parahaemolyticus. *Food Control*. 25:107– 109.

Zokaeifar, H., Balcázar, J.L., Saad, C.R., Kamarudin, M.S., Sijam, K., Arshad, A. & Nejat, N. (2012). Effects of Bacillus subtilis on the growth performance, digestive enzymes, immune gene expression and disease resistance of white shrimp, Litopenaeus vannamei. *Fish Shellfish Immunol*. 33:683–689.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Evaluación *in vitro* de extractos de plantas medicinales contra *Trypanosoma cruzi*, agente causal de la enfermedad de Chagas

Rodríguez Garza Nancy Edith[1*], Molina Garza Zinnia Judith[1], Galaviz Silva Lucio[1], Quintanilla Licea Ramiro[2]

[1]Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Laboratorio de Patología Molecular y Experimental. Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451, México.

[2]Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Laboratorio de Fitoquímica, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66451, México.

*Autor para correspondencia: nancy_rdzg@hotmail.com

Recibido:
20/julio/2019

Aceptado:
21/octubre/2019

Palabras clave:
Trypanosoma cruzi, Trigonella foenum-graecum, Haematoxylum brasiletto

Keywords:
Trypanosoma cruzi, Trigonella foenum-graecum, Haematoxylum brasiletto

RESUMEN

La enfermedad de Chagas, causada por *Trypanosoma cruzi*, representa un importante problema de salud pública en América Latina ya que afecta entre 6-7 millones de personas. El tratamiento común para esta enfermedad es el uso de nifurtimox y benznidazol. No obstante, estos fármacos presentan diversos efectos adversos y baja eficacia según la fase de la enfermedad y el genotipo del parásito; por lo cual es necesaria la búsqueda de nuevos tratamientos alternativos. En este trabajo se evaluó la actividad tripanosomicida de los extractos acuosos y metanólicos de *Trigonella foenum-graecum* y *Haematoxylum brasiletto* sobre epimastigotes de las cepas Y y Nuevo León de *T. cruzi* mediante el método del bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) y conteo en cámara de Neubauer. Todos los extractos mostraron tener buena actividad tripanosomicida al ser las concentraciones letales encontradas menores que las reportadas contra otros microorganismos, además estos extractos han sido reportados como no tóxicos en otras investigaciones.

ABSTRACT

Chagas disease, caused by *Trypanosoma cruzi*, represents an important public health problem in Latin America, affecting between 6-7 million people. The common treatment for this disease is the use of nifurtimox and benznidazole. However, these drugs produce adverse side effects and present low efficacy according to the stage of the disease and the parasite genotype; therefore, the search for new alternative treatments is necessary. For this reason, in this work we evaluated the trypanosomicidal activity of the aqueous and methanolic extracts of *Trigonella foenum-graecum* and *Haematoxylum brasiletto* on epimastigotes of the strains Y and Nuevo Leon of *T. cruzi,* using the colorimetric method of the 3-(4,5-Dimethylthiazolyl-2)-2,5-Diphenyl Tetrazolium Bromide (MTT) and the Neubauer chamber. All the extracts showed good trypanosomicidal activity, being the lethal concentrations found lower than those reported against other microorganisms, in addition, these extracts have been reported as non-toxic according to the established in other investigations.

Introducción

La enfermedad de Chagas o tripanosomiasis americana es una parasitosis causada por el protozoario hemoflagelado *Trypanosoma cruzi (T. cruzi)*(Weiss et al., 2011). La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que entre 6 y 7 millones de personas en el mundo padecen de esta enfermedad (OMS, 2019). Asimismo, se estima que cada año se presentan alrededor de 45 000 muertes causadas por este parásito (McPhee et al., 2013). Y que alrededor de 100 millones de personas están en riesgo de contraer esta enfermedad (Curtis et al., 2008).

La enfermedad de Chagas se encuentra principalmente en zonas endémicas de 21 países de América Latina, donde se incluye México. Sin embargo, en las últimas décadas se ha observado con mayor frecuencia en los Estados Unidos de América, Canadá, muchos países de Europa y algunos del Pacífico Occidental (OMS, 2019). Esto como resultado de la migración (Gascón et al., 2010).

En América Latina, *T. cruzi* se transmite principalmente por contacto con las heces u orina infectadas de los triatominos. Sin embargo, este parásito también se puede transmitir mediante otras formas; como por una transfusión de sangre infectada, de la madre infectada a su hijo durante el embarazo o el parto, mediante un trasplante de órganos provenientes de una persona infectada, por accidentes de laboratorio y por la ingesta de alimentos contaminados con el parásito (OMS, 2019).

Una vez que se adquiere al parásito, en la enfermedad de Chagas comúnmente se distinguen dos fases clínicas, siendo una aguda y una crónica. Ambas fases pueden ser asintomáticas o ser potencialmente mortales (OMS, 2019).

La fase aguda se presenta en las primeras semanas o los primeros meses de la infección. Durante esta fase el parásito se encuentra circulando en sangre en cantidades detectables. Generalmente esta fase pasa desapercibida por ser asintomática o exhibir solo signos y síntomas leves que no son exclusivos de la enfermedad de Chagas. Los síntomas pueden incluir fiebre, fatiga, dolores corporales, dolor de cabeza y sarpullido. Los signos pueden ser agrandamiento leve del hígado o el bazo, inflamación de los ganglios e inflamación local en el lugar por donde el parásito entró en el cuerpo, lo que se conoce como chagoma. Durante esta etapa, en muy pocas ocasiones, los niños pequeños mueren (<5%) por inflamación o infección grave del músculo cardíaco o del cerebro. De igual manera, la fase aguda también puede ser grave en las personas con sistemas inmunitarios debilitados (CDC, 2017).

Después de la fase aguda, se presenta la fase crónica, clínicamente esta fase se desarrolla de 10 a 30 años posterior a la infección inicial. Durante esta fase los parásitos penetran y se multiplican en las células de los tejidos, particularmente del sistema nervioso autónomo y del músculo no estriado. La infección puede permanecer asintomática durante décadas o incluso de por vida. Sin embargo, algunas personas presentan complicaciones cardíacas, como agrandamiento del corazón, insuficiencia cardíaca, alteración del ritmo o frecuencia cardíaca y paro cardíaco, lo cual puede ocasionar una muerte súbita; o complicaciones intestinales, que pueden incluir agrandamiento del esófago o del colon, lo que puede causar dificultades para comer o defecar. El riesgo promedio de presentar una o más de estas complicaciones en el transcurso de la vida es de aproximadamente 30% (CDC, 2017).

Para tratar la enfermedad de Chagas únicamente existen dos medicamentos, siendo estos el benznidazol y nifurtimox. Ambos medicamentos son eficaces casi al 100% para curar la enfermedad si se administran al comienzo de la infección en la etapa aguda. No obstante, su eficacia disminuye a medida que transcurre más tiempo desde el inicio de la infección (OMS, 2019). Asimismo, estos dos medicamentos pueden causar frecuentemente efectos secundarios graves. El nifurtimox puede causar anorexia, náuseas, vomito, dolor abdominal, insomnio, desorientación, parestesias y polineuritis, mientras que el benznidazol puede generar neuropatía y supresión de la medula ósea (Mansur y Barbieri, 2002). Otra desventaja de estos medicamentos es la diferente susceptibilidad que han desarrollado el parásito a estos fármacos, debido a la regulación de la expresión del gen de la adenina fosforibosiltransferasa, de la enzima lipoamido deshidrogenasa y de la tryparedoxina peroxidasa en cepas naturalmente resistentes (García-Huertas et al., 2017). Además, la respuesta hacia el fármaco varía en función del área geográfica, puesto que en cada lugar se encuentra un tipo de linaje de las cepas de *T. cruzi* infectantes, y se ha descrito diferente susceptibilidad de algunas cepas de *T. cruzi* al tratamiento con benznidazol (Mejía-Jaramillo et al., 2012). Por esta razón es de suma importancia buscar tratamientos alternativos que den mejores resultados contra esta enfermedad.

El uso de plantas medicinales y la experimentación de sus componentes es una práctica ancestral que ha sido utilizada para tratar diferentes tipos de padecimientos (Rodríguez y Barreto, 2015). Más del 25% de los

medicamentos utilizados durante los últimos 20 años proceden directamente de las plantas, mientras que otro 25% son derivados de productos naturales, químicamente modificados. Cabe mencionar que tan sólo entre el 5% al 15% de las aproximadamente 250,000 plantas de uso medicinal, han sido investigadas para buscar compuestos bioactivos (Rivas-Morales et al., 2016). Por esta razón, la búsqueda de nuevos tratamientos contra *T. cruzi* utilizando plantas es una buena alternativa.

Trigonella foenum-graecum L., cuyo nombre común es alholva o fenogreco, es una planta anual de la familia Fabaceae, con una amplia distribución geográfica. La cual presenta muchas propiedades terapéuticas y medicinales, entre las que destacan efectos antidiabéticos, anticolesterolémicos, antiinflamatorios, antitumorales, parasiticidas (Sheikhlar, 2013), antioxidantes, antibacteriales y antifúngicos (Yadav y Baquer, 2014).

Mientras que *H. brasiletto*, también conocido como palo de Brasil, es un árbol perteneciente a la familia Leguminosae que se encuentra distribuido desde el Norte y centro de México hasta Colombia y Venezuela (Guerra-Centeno et al., 2016). El cual ha sido utilizado tradicionalmente para tratar la depresión, los trastornos renales, los dolores de muelas, para problemas cardiacos y digestivos, fiebres, infecciones de membranas mucosas y hemorragias. Asimismo, se ha demostrado que es inhibidor de bacterias, *Candida albicans* (Rivero-Cruz, 2008) *y T. cruzi* (Abe et al., 2002; Molina et al., 2014; Pérez et al., 2017).

Por lo cual, el estudio de estas dos plantas para buscar nuevas alternativas de tratamiento contra *T. cruzi* es una opción muy factible.

Metodología

Obtención del material vegetal

Se adquirieron 100 g de las semillas en polvo de *T. foenum-graecum* y de la corteza de *H. brasiletto* en la tienda Pacalli®, ubicada en Monterrey, Nuevo León, México. Los vouchers de referencia del material vegetal se depositaron en el herbario de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (*T. foenum-graecum* voucher botánico 26703 y *H. brasiletto* voucher botánico 26695).

Obtención de los extractos metanólicos

Se pesaron 19 g material vegetal en un cartucho de celulosa, el cual fue colocado en el extractor Soxhlet. Como solvente de extracción se empleó 500 mL de metanol absoluto. El extractor Soxhlet se montó sobre un agitador magnético para obtener agitación constante. Al comenzar a destilar el solvente inició la extracción, la cual se mantuvo por 48 h. Una vez terminado el tiempo de extracción se dejó enfriar el extracto a temperatura ambiente y después se filtró con la ayuda de un papel filtro. Posteriormente, se concentró por medio de una evaporación a vacío mediante un rotavapor, hasta obtener un volumen aproximado de 50 mL. Una vez concentrado el extracto, se pasó a un frasco el cual fue colocado en un desecador de vidrio a vacío hasta retirar la totalidad del solvente. Una vez obtenido el extracto sin solvente, éste se almacenó en refrigeración a 4 ^{0}C hasta su utilización.

Obtención de los extractos acuosos

Se pesaron 19 g de material vegetal en un cartucho de celulosa el cual fue colocado en el extractor Soxhlet. Como solvente de extracción se utilizaron 500 mL de agua destilada. El extractor Soxhlet se montó sobre un agitador magnético para obtener agitación constante. Al comenzar a condensar el agua destilada se inició la extracción, la cual se mantuvo por un periodo de 10 sifones. Una vez terminada la extracción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El extracto se filtró y se distribuyó en 6 vasos de precipitado. El extracto obtenido se almacenó en congelación a una temperatura aproximada de -20 ^{0}C. Posteriormente, el extracto congelado se sometió a un proceso de liofilización. Una vez obtenido el extracto libre del solvente, éste se almacenó en refrigeración a 4 ^{0}C hasta su utilización.

Evaluación de la actividad tripanosomicida de los extractos

Las cepas Nuevo León y Y de *T. cruzi* se cultivaron en el medio Liver Infusion Tryptose (LIT) suplementado con 10% de suero fetal bovino y se cosecharon durante la fase de crecimiento exponencial, cuando los parásitos alcanzaron una densidad celular de $1.5x10^{6}$ epimastigotes/mL (Valencia et al., 2011).

Para el bioensayo, se preparó una solución stock con 24 mg de cada uno de los extractos disueltos en dimetilsulfóxido (DMSO) al 1 % y a partir de dicha solución se realizaron diluciones. Para *T. foenum-graecum* se realizaron diluciones de 24,000 µg/mL, a 93.75 µg/mL. Mientras que para *H. brasiletto* se realizaron diluciones de 10,000 a 93.75 µg/mL.

Los bioensayos se realizaron por duplicado en una microplaca estéril de 96 pozos. En cada pozo se depositaron 190 µL de la suspensión del medio LIT con $1.5x10^{6}$ epimastigotes/mL y 10 µL de cada una de las

diferentes concentraciones de cada extracto con tres repeticiones de cada uno de los tratamientos.

Asimismo, como blanco se utilizó medio LIT sin parásitos y cada una de las concentraciones del extracto. De igual manera, como control positivo se utilizó nifurtimox a 10 µg/mL y como control negativo DMSO 1 %, con un volumen igual al de los extractos (Muelas-Serrano et al., 2000). Las microplacas se incubaron por 96 h a 27 °C (Pizzolatti et al., 2002).

El número de epimastigotes vivos se determinó mediante el método colorimétrico del bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) (Muelas-Serrano et al., 2000). Y mediante la realización de un conteo en cámara de Neubauer (Pérez et al., 2017).

Para el método del MTT, después de la incubación se adicionarón 10 µL de MTT a una concentración de 5 mg/mL a cada pozo y se incubó la microplaca a 27°C por 4 h. Posteriormente, para la extracción del formazan a cada pozo se le agregó 100 µL de duodecil sulfato de sodio (SDS) al 10% - 0.1N HCl y la microplaca se dejó incubar por 4 h (Muelas-Serrano et al., 2000). El número de epimastigotes vivos se determinó indirectamente al obtener la densidad óptica a 570 nm y utilizar la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de mortalidad } = \frac{(A_c - A_m) - (A_p - A_{pm})}{A_c - A_m} \text{ x } 100$$

Donde:

A_c = Promedio de las absorbancias del control negativo

A_m = Promedio de las absorbancias del medio LIT solo

A_p= Promedio de las absorbancias de cada tratamiento

A_{pm} = Promedio del blanco de cada tratamiento

Para el conteo en la cámara de Neubauer, de la solución stock extracto/parásito, con sus diluciones, se separaron 20 µL para realizar un conteo de los epimastigotes vivos (Pérez et al., 2017).

El número de epimastigotes vivos se determinó mediante la siguiente formula:

$$\% \text{ de mortalidad } = \frac{C_c - C_P}{C_c} \text{ x } 100$$

Donde:

C_c = Promedio de parásitos en el control negativo

C_P = Promedio de parásitos s en cada tratamiento

Para determinar si existía o no diferencia significativa entre los resultados obtenidos mediante el método del MTT y el conteo en la cámara de Neubauer se realizó un ANOVA bifactorial al azar utilizando el programa SPSS 25.0. De igual manera, para determinar si existía o no diferencia significativa entre los resultados obtenidos de las cepas Y y Nuevo León de *T. cruzi* se realizó un ANOVA bifactorial al azar utilizando el programa SPSS 25.0.

Los resultados de la actividad tripanosomicida se expresó como la concentración letal 50 (CL_{50}) y 90 (CL_{90}), las cuales corresponden a las concentraciones en las que ocurre el 50 % y 90% de la muerte de los parásitos respectivamente, con un 95% de confianza. Estas concentraciones se determinaron mediante un análisis de regresión dosis-respuesta utilizando el programa SPSS 25.0 (Al-Adhroey et al., 2010) con un intervalo de confianza del 95%.

Resultados y discusión

Se compararon los resultados obtenidos mediante el método colorimétrico del MTT y mediante el conteo en la cámara de Neubauer de la actividad tripanosomicida de los extractos (Figuras 1-4), encontrando que no existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos mediante ambos métodos ($p>0.05$). Con lo cual se comprueba que las dos técnicas tienen la misma sensibilidad y especificidad para el conteo de epimastigotes *in vitro,* tal y como lo menciona Muelas-Serrano et al. (2000).

De las dos plantas utilizadas, la que mostró mejor actividad tripanosomicida fue *H. brasiletto*, ya que presentó sobre los epimastigotes de la cepa Y de *T. cruzi* una CL_{50} de 179.8 µg/mL y 245.7 µg/mL para el extracto metanólico y acuoso respectivamente (Figura 5).

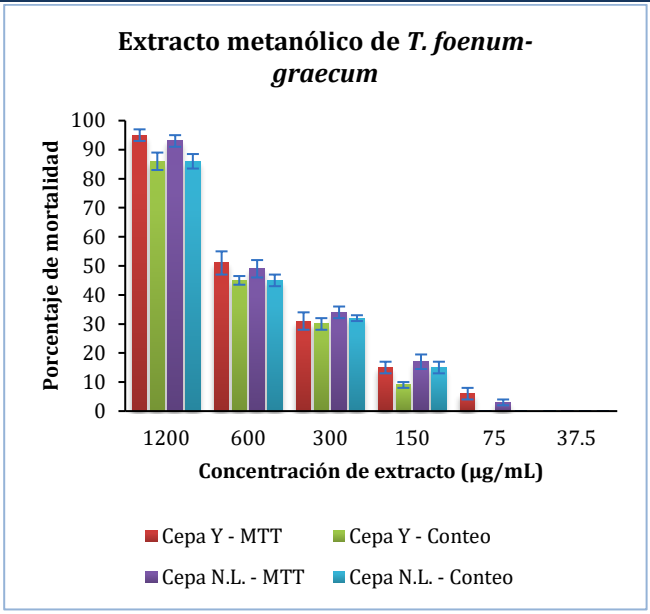


Figura 1. Comparación del porcentaje de mortalidad obtenido mediante el conteo en cámara de Neubauer y el método del MTT del extracto metanólico de *T. foenum-graecum* sobre la forma epimastigote de las cepas Y y Nuevo León de *T. cruzi.* Cada barra representa la media ± la DE de las 3 repeticiones.

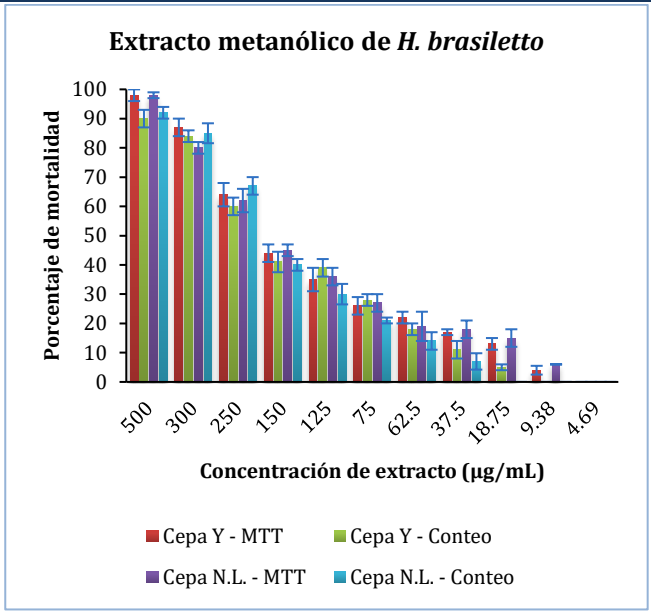


Figura 3. Comparación del porcentaje de mortalidad obtenido mediante conteo en cámara de Neubauer y el método del MTT del extracto metanólico de *H. brasiletto* sobre la forma epimastigote de las cepas Y y Nuevo León de *T. cruzi.* Cada barra representa la media ± la DE de las 3 repeticiones.

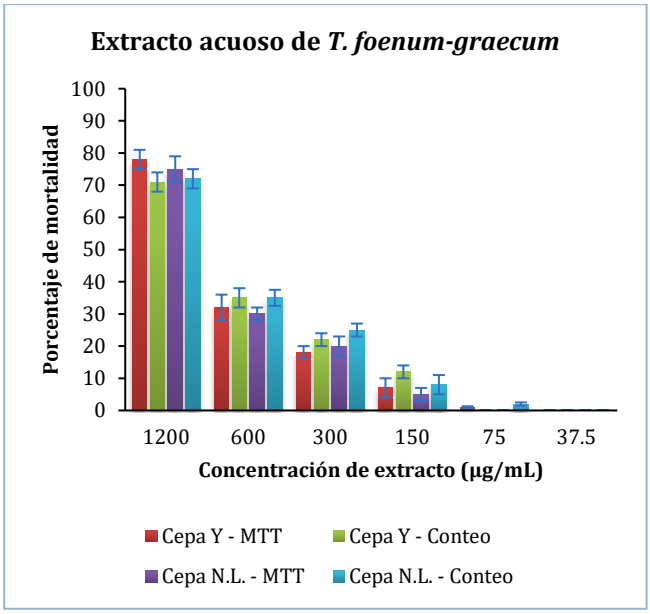


Figura 2. Comparación del porcentaje de mortalidad obtenido mediante el conteo en cámara de Neubauer y el método del MTT del extracto acuoso de *T. foenum-graecum* sobre la forma epimastigote de las cepas Y y Nuevo León de *T. cruzi.* Cada barra representa la media ± la DE de las 3 repeticiones.

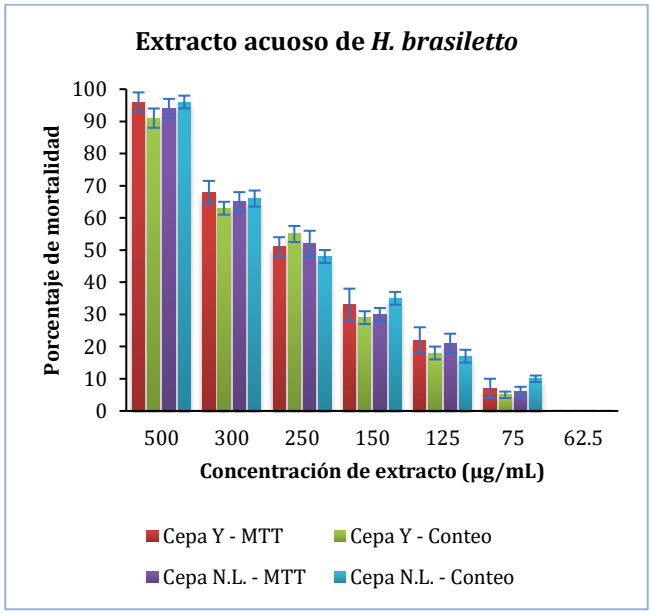


Figura 4. Comparación del porcentaje de mortalidad obtenido mediante conteo en cámara de Neubauer y el método del MTT del extracto acuoso de *H. brasiletto* sobre la forma epimastigote de las cepas Y y Nuevo León de *T. cruzi.* Cada barra representa la media ± la DE de las 3 repeticiones.

Se observó que la cepa Y es ligeramente más susceptible a los extractos probados que la cepa Nuevo León (Figura 5); no obstante, no hay diferencia significativa entre los resultados obtenidos de ambas cepas ($p>0.05$). En cuanto al origen de las cepas, la cepa Y fue originalmente aislada de una paciente japonesa que residía en Brasil, actualmente esta cepa se utiliza en gran número de experimento en todo el mundo ya que presenta gran virulencia (Amato, 2010). Mientras que la cepa Nuevo León, como su nombre lo indica fue aislada en el estado de Nuevo León, México. Por lo anterior, se puede decir que la eficacia de los extractos es independiente del lugar de origen de la cepa.

Los resultados obtenidos de la actividad tripanosomicida se muestran en la Tabla 1. Cabe mencionar que el nifurtimox a 10 µg/mL provoco una mortalidad de 80% en ambas cepas de *T. cruzi.*

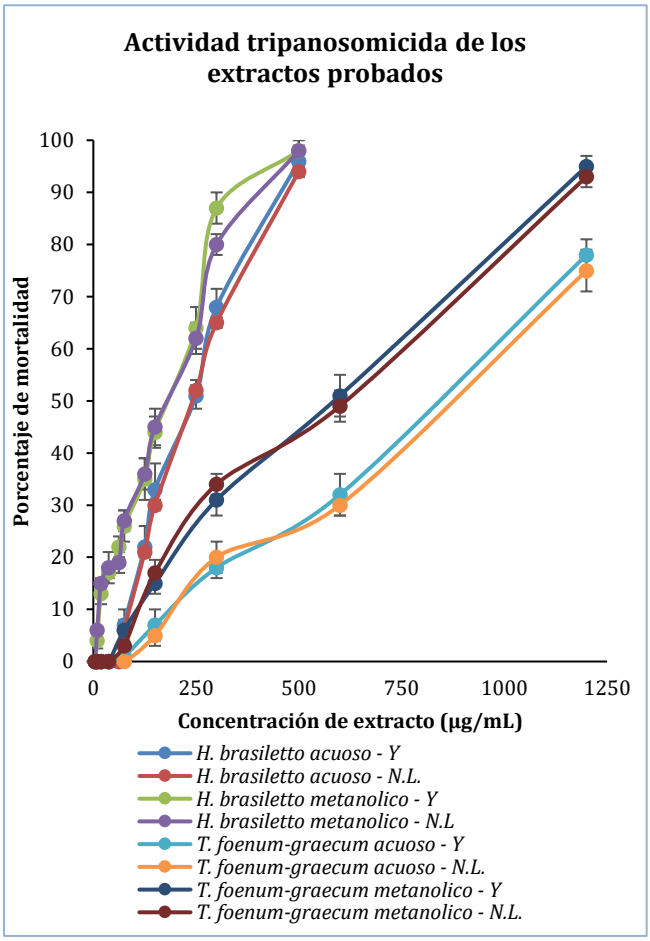


Figura 5. Efecto tripanosomicida de los extractos acuosos y metanólicos de *H. brasiletto* y *T. foenum-graecum* sobre las cepas de Y y Nuevo León de *T. cruzi*. Cada punto representa la media de 3 determinaciones ± la DE.

Tabla 1. Resultados obtenidos de la evaluación de la actividad tripanosomicida de los extractos probados.

Planta	Parte utilizada	Tipo de extracto	Cepa de *T. cruzi*	CL_{50} µg/mL (IC 95%)	CL_{90} µg/mL (IC 95%)
T. foenum-graecum	Semilla	MET	Y	584.4 (469.2 763.6)	982.0 (794.4-1331.6)
			N.L.	604.0 (466.9-833.2)	1022.1 (802.5-1377.9)
		AQ	Y	830.8 (701.9-1013.1)	>1200
			N.L.	855.9 (705.5-1083.0)	>1200
H. brasiletto	Corteza	MET	Y	179.8 (156.6-208.3)	344.5 (300.8-409.2)
			N.L.	186.4 (163.6-214.2)	365.4 (321.0-429.6)
		AQ	Y	245.7 (214.7-286.8)	387.6 (336.5-469.8)
			N.L.	255.2 (222.5-298.5)	403.6 (349.9-490.0)

MET, metanólico; AQ, acuoso; N.L., Nuevo León

CL_{50} = Concentración que causa la muerte del 50% de los parásitos en un intervalo de confianza del 95%

CL_{90} = Concentración que causa la muerte del 90% de los parásitos en un intervalo de confianza del 95%

IC = Intervalo de confianza

El extracto acuoso de *T. foenum-graecum* ya se ha utilizado para inhibir a *Acanthamoeba* sp., donde se encontró que una concentración de 750 mg/mL elimina tanto a trofozoítos como quistes (Dodangeh et al., 2018); en comparación, con los resultados obtenidos en este estudio, el extracto acuoso mostró una mortalidad del 50% con 0.831 mg/mL, lo que se demuestra que esta planta podría servir como antiparasitario contra *T. cruzi.*

Por otro lado, el extracto metanólico se ha utilizado para inhibir a *Giardia lamblia,* donde una concentración de 5 mg/mL produce la inhibición del 98% de los parásitos (Kayondo et al., 2018); en comparación con nuestros resultados, el extracto metanólico mostró mejor actividad contra la forma epimastigote de *T. cruzi*, donde una concentración de 0.982 mg/mL provocó una mortalidad de 90%.

En cuanto a la toxicidad de estos extractos, el extracto acuoso de *T. foenum-graecum* se ha probado de forma oral para tratar la hipoglucemia en seres humanos en una dosis de 40 mg/kg, sin mostrar algún tipo de efecto adverso (Abdel-Barry et al., 2000). Mientras que el extracto metanólico, ha sido administrado a ratas de

forma oral a una dosis de 3 g/kg sin mostrar ser tóxico (Mowl et al., 2009). Por lo cual las concentraciones letales obtenidas contra la forma epimastigote de *T. cruzi* son bastante buenas en ambos extractos, al ser menores que las reportadas contra otros parásitos (Dodangeh et al., 2018; Kayondo et al., 2018) y al ser consideradas como no tóxicas de acuerdo con lo establecido en otras investigaciones (Abdel-Barry et al., 2000; Mowl et al., 2009).

Por otra parte, al evaluar el efecto tripanosomicida de los extractos obtenidos a partir de la corteza de *H. brasiletto*, se encontró que en la forma epimastigote de la cepa Y de *T. cruzi* el extracto metanólico presenta una CL_{50} de 179.8 µg/mL. Esta concentración difiere de algunos resultados publicados anteriormente contra *T. cruzi*, puesto que Molina et al. (2014) y Pérez et al. (2017) reportan una CL_{50} de 7.92 µg/mL y 543 µg/mL respectivamente; por lo que se observa que la CL_{50} obtenida, esta intermedia entra las ya reportadas. Esta diferencia entre las CL_{50} podría deberse a la forma de almacenamiento que se les dio a los extractos, ya que se ha determinado que el tiempo y la temperatura de almacenamiento afecta su actividad biológica (Haouala et al., 2008).

Por otro lado, el extracto acuoso de *H. brasiletto* ha sido utilizado contra *Vibrio cholerae* O139, donde presentó una concentración mínima bactericida de 45 mg/mL (García et al., 2005); en comparación, el extracto acuoso mostró mejor actividad *contra T. cruzi*, ya que una concentración de 0.388 mg/mL causó una mortalidad del 90%.

En cuanto a la toxicidad de los extractos de *H. brasiletto*, se ha determinado que la CL_{50} en *Artemina salina* del extracto metanólico de *H. brasiletto* es de 2.412 mg/mL (Pérez et al. 2017). Asimismo, se ha establecido que esta planta pose toxicidad leve (UNAM, 2019), por lo cual las CL_{50} encontradas contra la forma epimastigote de *T. cruzi* son bastante buenas y son consideradas como no tóxicas de acuerdo con lo establecido en otras investigaciones (Pérez et al. 2017).

Conclusiones

Se evaluó la actividad tripanosomicida de los extractos metanólicos y acuosos de *T. foenum-graecum* y *H. brasiletto* sobre la forma epimastigote de *T. cruzi* de las cepas Y y Nuevo León. Los extractos de ambas plantas presentaron buena actividad tripanosomicida y las concentraciones letales (50 y 90) encontradas han sido reportadas como no tóxicas. Lo cual abre la posibilidad de realizar la identificación de los compuestos químicos presentes en los extractos responsables de la actividad tripanosomicida.

Asimismo, la planta que mostró los mejores resultados fue *H. brasiletto*, donde el extracto acuoso tuvo una muy buena actividad tripanosomicida, lo que abre la posibilidad de utilizar el té de esta planta como una alternativa de tratamiento y profilaxis contra *T. cruzi* en comunidades donde hay reportes de gran incidencia de este parásito. Sin embargo, para esto serían necesarios estudios adicionales para probar su actividad y dosis en un modelo murino.

De igual manera, se comprobó que no existe diferencia significativa entre los resultados obtenidos mediante el método colorimétrico del MTT como el conteo en cámara de Neubauer, por lo cual se puede concluir que las dos técnicas tienen sensibilidad y especificidad similar para el conteo de epimastigotes *in vitro.*

Asimismo, se observó que no hubo diferencia significativa entre los resultados de la actividad tripanosomicidad en la cepa Y y Nuevo León de *T. cruzi*.

Agradecimientos

A los miembros de los laboratorios de Fitoquímica y Patología Molecular y Experimental de la Facultad de Ciencias Biológicas de la UANL.

Referencias

Abdel-Barry J., Abdel-Hassan I., Jawad A., Al-Hakiem M. (2000). Hypoglycaemic effect of aqueous extract of the leaves of *Trigonella foenum-graecum* in healthy volunteers. *Eastern Mediterranean Health Journal*, 6 (1): 83-88.

Abe F., Nagafuji S., Yamauchi T., Okabe H., Maki J., Higo H., Akahane H., Aguilar A., Jiménez-Estrada M., Reyes-Chilpa R. (2002). Trypanocidal constituents in plants. 1. Evaluation of some Mexican plants for their trypanocidal activity and active constituents in Guaco, roots of *Aristolochia taliscana*. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 25: 1188-1191.

Al-Adhroey A., Nor Z., Al-Mekhlafi H., Mahmud R. (2010). Median lethal dose, antimalarial activity, phytochemical screening and radical scavenging of methanolic *Lenguas galanga* rhizome extract. *Molecules,* 15: 8366-8376.

Amato V. (2010). Origin of the "Y strain" of Trypanosoma cruzi. Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo, 52(3): 171.

CDC. (2017). Hoja informativa detallada. Recuperado el 22 de junio del 2019, de https://www.cdc.gov/parasites/chagas/es/informativa/detallada.html

Curtis H., Barnes S., Schnek A., Massaeini A. (2008). Biología. 7ª Ed. Argentina: Ed. *Medica Panamericana*, p. 491.

Dodangeh S., Niyyati M., Kamalinejad M., Lorenzo-Morales J., Moshfe A., Haghighi A., Azargashbg E. (2018). In-vitro activity of Trigonella foenum graecum seeds against a clinical strain of Acanthamoeba genotype T4. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 17(2): 661–667.

García S., Alarcón G., Gómez M., Heredia N. (2005). *Haematoxylon brasiletto* Extracts Inhibit Growth, Enterotoxin Production, and Adhesion of *Vibrio cholerae*. *Food Biotechnology,* 19(1): 15–26.

García-Huertas P., Mejía-Jaramillo A., González L., Triana-Chávez O. (2017). Transcriptome and functional genomics reveal the participation of adenine fhosphoribosyl transferase in *Trypanosoma cruzi* resistance to benznidazole. *Journal of Cellular Biochemistry,* 118(7): 1936-1945.

Gascón J., Bern C., Pinazo M. (2010). Chagas disease in Spain, the United States and other non-endemic countries. *Acta Tropia,* 115: 22-27.

Guerra-Centeno D., Valde-Sandoval C., Orozco-Acevedo D., Fuentes-Rousselin H. (2016). Guía para la identificación de especies de árboles y arbustos comunes en el agropaisaje de Guatemala. 1ª Ed. Serviprensa, p. 96.

Haouala R., Hawala S., El-Ayeb A., Khanfir R., Boughanmi N. (2008). Aqueous and organic extracts of *Trigonella foenum-graecum* L. inhibit the mycelia growth of fungi. *Journal of Environmental Sciences,* 20(12):1453-7.

Kayondo N., Ayubu J., Elnazeer A. (2018). Antigiardial activity of some plant extracts used in traditional medicine in Sudan in comparison with metronidazole. *Microbiology Current Research.,* 2(4): 75-79.

Mansur R., Barbieri G. (2002). Enfermedad de Chagas: Controversia sobre el tratamiento específico en fases latente y crónica. *Revista de la Federación Argentina de Cardiología,* 31(3): 274-279.

McPhee S., Papadakis M., Rabow M. (2013). Diagnóstico clínico y tratamiento. 50ª Ed. McGraw-Hill, p. 1423.

Mejía-Jaramillo A., Fernández G., Montilla M., Nicholls R., Triana-Chávez O. (2012). Sensibilidad al benzonidazol de cepas de *Trypanosoma cruzi* sugiere la circulación de cepas naturalmente resistentes en Colombia. *Biomédica*, 32: 196-205.

Molina-Garza Z., Bazaldúa-Rodríguez A., Quintanilla-Licea R., Galaviz-Silva L. (2014). AntiTrypanosoma cruzi activity of 10 medicinal plants used in northeast Mexico. *Acta Tropica,* 136: 14-18.

Mowl A., Alauddin M., Rahman M., Ahmed K. (2009). Antihyperglycemic effect of *Trigonella foenum-graecum* (Fenugreek) seed extract in alloxan-induced diabetic rats and its use in diabetes mellitus: a brief qualitative phytochemical and acute toxicity test on the extract. *frican Journal of Traditional, Complementary, and Alternative Medicines,* 6 (3): 255-261.

Muelas-Serrano S., Nogal-Ruiz J., Gómez-Barrio A. (2000). Setting of a colorimetric method to determine the viability of *Trypanosoma cruzi* epimastigotes. *Parasitology Research,* 86: 999-1002.

OMS. (2019). La enfermedad de Chagas (tripanosomiasis americana). Recuperado el 15 de junio del 2019, de http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/chagas-disease-(american-trypanosomiasis)

Pérez K., Galaviz L., Iracheta J., Lucero E., Molina Z. (2017). Actividad contra *Trypanosoma cruzi* (Kinetoplastida: Trypanosomatidae) de extractos metanólicos de plantas de uso medicinal en México. *Revista de Biología Tropical*, 65(4): 1459-1469.

Pizzolatti M., Koga A., Grisard E., Steindel M. (2002). Trypanocidal activity of extracts from Brazilian Atlantic rain forest plant species. *Phytomedicine,* 10: 422-426.

Rivas-Morales C., Oranday-Cardenas M., Verde-Star M. (2016). Investigación en plantas de importancia médica. 1ª Ed. OmniaScience, p. 2.

Rivero-Cruz J. (2008). Antimicrobial compounds isolated from *Haematoxylon brasiletto*. *Journal of Ethnopharmacology,* 119(1,2): 99-103.

Rodríguez D., Barreto A. (2015). Propiedades biológicas de *Pedilanthus tithymaloides:* una alternativa natural de tratamiento. *CienciActual,* 5: 40-48.

Sheikhlar A. (2013). *Trigonella foenum-graecum* L. (Fenugreek) as a Medicinal Herb in Animals Growth and Health. *Science International,* 1: 194-198.

UNAM. (2019). Atlas de Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana. Recuperado el 24 de abril del

2019, de http://www.medicinatradicionalmexicana.unam.mx/

Valencia L., Muñoz D., Robledo S., Echeverria F., Arango G., Vélez I., Triana O. (2011). Actividad tripanomicida y citotóxica de extractos de plantas colombinas. *Biomédica,* 31: 552-559.

Weiss L., Tanowitz H., Kirchhoff L. (2011). Advances in parasitology: Chagas Disease, Part A. Elsevier, p. 2.

Yadav U., Baquer N. (2014). Pharmacological effects of *Trigonella foenum-graecum* L. in health and disease. *Pharmaceutical Biology,* 52(2): 243–254.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Efecto inhibitorio de los aceites esenciales de *Citrus sinensis* sobre *Streptococcus mutans* y *Staphylococcus epidermidis*

Ramírez Paz y Puente Gerardo Antonio, Rosales Islas Verónica, Escalante Vega Aranza, Espíritu Gómez Gladis, Martínez Sereno Marina Isela, Molina González María Graciela

Colección de Cultivos Bacteriano, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida de los Barrios No. 1, Colonia Los Reyes Ixtacala, Tlalnepantla, Estado de México, México. C.P. 54090.
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
* Autor para correspondencia: marias@unam.mx

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
23/octubre/2019

Palabras clave:
Citrus sinensis,
Streptococcus mutans,
Staphylococcus epidermidis

Keywords:
Citrus sinensis,
Streptococcus mutans,
Staphylococcus epidermidis

RESUMEN

La producción y constitución de aceites esenciales en frutos es afectada por factores bióticos y abióticos, lo que provoca efectos diferentes en sus funciones, tales como el efecto inhibitorio en bacterias. En el presente trabajo se evaluó el efecto inhibitorio del pericarpio de *Citrus sinensis* cultivada en una zona cálida y húmeda sobre *Streptococcus mutans* y *Sthaphylococcus epidermidis*. Los aceites esenciales de *C. sinensis* producida en Veracruz, se obtuvieron por hidrodestilación y el efecto inhibitorio se evaluó por microdilución en caldo. Los resultados arrojaron que a 450 µg/mL de los aceites esenciales inhibieron el crecimiento de *S. mutans*, similar al D-limoneno comercial. Un efecto bacteriostático de D-limoneno, se observó sobre *Staphylococcus epidermidis*.

ABSTRACT

The production and constitution of essential oils in fruits is affected by biotic and abiotic factors, which causes different effects on their functions, such as the inhibitory effect on bacteria. The present work evaluated the inhibitory effect of the pericarp of *Citrus sinensis* grown in a warm and humid area on *Streptococcus mutans* and *Sthaphylococcus epidermidis*. The essential oils of *C. sinensis* produced in Veracruz were obtained by hydrodestilation and the inhibitory effect was evaluated by microdilution in broth. The results showed that at 450 µg / mL of essential oils they inhibited the growth of S. mutans, similar to commercial D-limonene. A bacteriostatic effect of D-limonene, was observed on *Staphylococcus epidermidis.*

Introducción

El pericarpio de la naranja dulce *Citrus sinensis* contiene una gran gama de aceites esenciales (Yañez, Mancilla, Parada, 2010). Los aceites esenciales son terpenos derivados del isopreno, producidos como metabolitos secundarios en plantas, por lo regular, son compuestos volátiles que en su mayoría son insolubles en agua, pero son altamente solubles en compuestos orgánicos como pentano-eter (1:1), hexano, diclorometano y acetato de etilo. Se reporta, en el pericarpio de *C. sinensis* una amplia variedad de sesquiterpenos y monoterpenos (linalol, citronelal, citronelol, isocitroneleno, canfeno, *trans*-*p*-mentano y *trans*-dihidrocarvona), siendo D-limoneno el de mayor proporción (90 - 95%) (González et al., 2019). Diversos trabajos citan que la composición de aceites esenciales en el fruto del género *Citrus*, varía notablemente en relación a diversos factores: variedad, madurez, estacionalidad, origen geográfico, método de extracción y la interacción de ellos (Fisher y Phillips, 2008; Chen et al., 2014; Sharma et al., 2017; Dosoky y Setzer, 2018).

La actividad antimicrobiana de aceites esenciales esta directamente relacionada con la presencia de sus componentes volálites bioactivos, y ya que estos pueden variar con las condiciones ambientales, el efecto inhibiorio bacteriano también se ve afectado (Bakkali et al., 2008; Perczak et al., 2016). En el caso particular del monoterpeno D-limoneno sintético y obtenido de especie del género *Citrus*, se ha constatado un alto índice bactericida para Escherichia *coli*, *Enterococcus faecalis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* y en el género *Streptococcus*, fungicida en los que figuran *Candida albicans*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus* y *Aspergillus niger* (Man et al., 2019; Plant y Stephens, 2019). Entre los factores que intervienen en el efecto inhibitorio del D-limoneno están la temperatura y el pH, en este sentido, Espina et al., 2013, mostraron que el pH4 potencializó el efecto bactericida sobre *E. coli*. También se reportó que limoneno emulsificado inhibió a bacterias patógenas transmitidas por alimentos (Haiyan et al., 2016).

Los estudios sobre los compuestos volátiles en *Citrus sinenesis* y su efecto microbicida se ha centrado en ejemplares originarios de campos de cultivo de paises como España, China, Estados Unidos y Alemania, mismos que difieren en diversidad y concentración (Favela-Hernández et al., 2016). El gran ausente en la revisión de Favela-Hernandez et al (2016), quienes laboran en instituciones mexicanas, es *C. sinensis* oriunda de México.

México forma parte de los 5 principales productores de naranja: Brasil, Estados Unidos, China, México y España, representando en conjunto el 60% de la producción mundial de fruta. A pesar de ello, en la investigación documental realizada por nuestro equipo de trabajo, no se enontraron reportes en revistas científicas sobre la composición de aceites esenciales y su capacidad inhibitoria de microorganismos de naranja (*C. sinensis*) cultivada en México. En memorias del XXXVI congreso de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ), sobresale el hecho de la heterogeneidad inhibitoria sobre *Streptococcus mutan*s, del pericarpio de *Citrus sinensis* variedad Valencia, en relación al origen geográfico del fruto, naranjas cultivadas en la zona norte de México y Estados Unidos Sagaste et al., (2015).

Aunado a lo anterior los reportes sobre productos naturales en patógenos orales son escasos, siendo *Streptococcus mutans* el agente causal de caries dental (Camara et al., 2012; Lemes et al., 2017; Ortega-Cuadros et al 2018),). Los estudios de inhibición sobre *Staphylococcus epidermidis* son escasos puesto que en la mayoría de los casos las cepas no son patogénas, aunque puede afectar los alimentos (Jafari et al., 2011). En el presente trabajo se estudió el efecto inhibitorio sobre *Streptococcus mutans* y *Staphylococcus epidermidis* de aceites esenciales obtenidos por hidrodestilación del pericarpio del fruto de *Citrus sinensis* variedad Valencia, originaria de Veracruz, México.

Metodología

Adquisición de naranja dulce *Citrus sinensis* variedad Valencia.

Para la presente investigación, se utilizaron 8.0 K de naranja dulce, (*Citrus sinensis* variedad Valencia) obtenida en el depósito de naranjas ubicado en el municipio de Naucalpan, Estado de México y cultivadas en el estado de Veracruz, México. Para elegir entre las naranjas a utilizar, se consideró que estas mostrarán un grado de madurez, caracterizado por la coloración de su pericarpio, siendo este anaranjado. Además, dentro de los criterios de exclusión se discrimino a los frutos que presentaban algún tipo de daño, así como una coloración verde o un menor tamaño.

Obtención del extracto de los aceites esenciales de Citrus sinensis.

El pericarpio con albedo, cortado en trozos pequeños fueron triturarlos en una licuadora con agua destilada. Los aceites esenciales se obtuvieron por la técnica de hidrodestilación. Los aceites esenciales se almacenaron en un frasco ámbar a 4°C, posteriormente fueron esterilizados por filtración, para el ensayo de inhibición.

Barrido espectrofotométrico de limoneno y de aceite esencial de C. sinensis

Se realizó un barrido espectrofotométrico con un espectrofotómetro UV- VIS (Thermo scientific®), longitud de onda de 190 a 400 nm, con intervalos de 0.5, de los aceites esenciales de *C. sinensis* y el D- limoneno sintético.

Ensayo de inhibición de Streptococcus mutans y Staphylococcus epidermidis de aceites esenciales extraídos de Citrus sinensis.

Streptococcus mutans y Staphylococcus epidermidis se donaron por la Colección de Cultivos Bacterianos de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala UNAM (CCBIZTA). La técnica que se utilizó para el ensayo de inhibición fue la de microdilución en caldo. Un cultivo de 24h de cada bacteria se ajustó al 0.5 de la escala de Mc Farland y se depositaron en la placa microtituladora que contenía 450, 400, 200, 100 y 50 µg/mL de aceites esenciales y D-limoneno, respectivamente. Como control, la bacteria fue crecida solamente en caldo Mueller-Hinton. La placa microtituladora fue incubada en un baño de agitación a 80 rpm por 18 h, después del cual se evaluó el crecimiento por turbidez y crecimiento en agar Luria-Bertani.

Se realizaron cinco repeticiones por tratamiento y se calculó la desviación estándar.

Resultados y discusión

Diecinueve mL de aceite esencial se obtuvó a partir de 1.5 K de pericarpio con albedo de *C. sinensis*, variedad Valencia, teniendo un rendimiento mayor a lo reportado por Yáñez (2010). Dos tipos de corte (triturado en licuadora y cortes pequeños con un cuchillo) del pericarpio se utilizaron para la producción de los aceites por hidrodestilación, sobresaliendo el hecho de que el empleo de una licuadora, aceleró el tiempo de extracción, sin afectar el rendimiento. Aunado a las pérdidas de porcentaje en la obtención de los aceites por su carácter volátil, el proceso de hidrodestilación resultó ser una alternativa viable en comparación con la técnica tradicional de arrastre de vapor (Lossi, 2012).

Con la finalidad de conocer la presencia de D-limoneno en los aceites esenciales obtenidos, el cual es el componente mayor y al que se le adjudica propiedades antibacterianas en *C. sinensis*, se realizó un barrido espectrofotométrico. Los mayores picos de absorbancia fueron obtenidos a 290 y 190 nm para los aceites esenciales y para el D-limoneno respectivamente (Figura 1 y 2), dos picos de absorbancia resultó del D-limoneno a 190 y 270nm, el primero concuerda con lo reportado. También para los aceites esenciales se observa un pequeñó pico de absorbancia a 190nm, siendo a 290 el pico de absorción mayor.

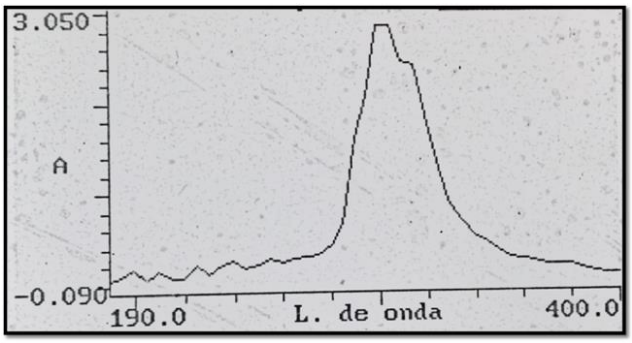


Figura 1. Barrido espectrofotométrico de los aceites esenciales de *Citrus sinensis* en un espectrofotómetro UV- VI con un rango de longitud de onda de 190 a 440 nm.

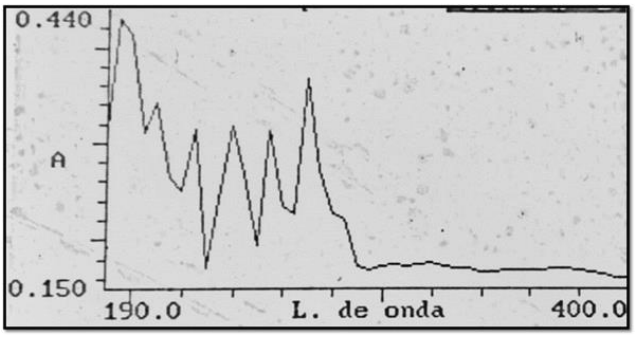


Figura 2. Barrido espectrofotométrico del D-limoneno por medio de un espectrofotómetro UV-VIS con una longitud de onda de 190 a 440 nm.

Los resultados de inhibición del aceite esencial sobre el crecimiento de *Streptococcus mutans* y *Staphilococcus epidermidis*, se muestran en las Figuras 3 y 4, a simple vista se puede apreciar en las placas microtituladoras el crecimiento de ambas bacterias en presencia de las cinco concentraciones probadas de los aceites esenciales, escaso crecimiento al contacto con D-limoneno para *S. mutans* y una mayor turbidez en donde crecieron las

bacterias solo con caldo Mueller Hinton (Fig. 3). En el caso de *S. epidermidis*, se puede observar de igual forma, una turbidez menor en el área de la placa microtituladora en la que se aplicaron los tratamientos con D- limoneno (Figura 4). Sucintamente, se podría traducir el crecimiento de ambas bacterias con base a la intensidad de la turbidez en; caldo Mueller Hinton aceites esenciales D-Limoneno.

El efecto inhibitorio de aceites aceites esenciales de *C. aurantifolia*, obtenidos por hidrodestilación, sobre *Streptococcus. mutans* fue demostrado por Lemes et al (2017). Considerando los resultados obtenidos de la placa microtituladora, en la que además del extracto de los aceites esenciales, se colocó como control al D-limoneno, se puede observar que en este tratamiento el grado de crecimiento bacteriano fue muy bajo, lo que se traduce en una inhibición sobre *S. mutans.* Estos resultados están de acuerdo con Ashwinkumar (2015), que a 400µg/mL, se evitó el crecimiento de la bacteria. Una contribución importante de la presente investigación es que a menores concentraciones de dicho compuesto monoterpénico (D- limoneno) *S. mutans* no creció (Fig. 3). Respecto a los resultados obtenidos tras el plaqueo de tres pozos elegidos al azar de cada uno de los tratamientos, se observó nulo crecimiento bacteriano en todas las cajas Petri correspondientes a D- limoneno, mientras que en las cajas de los pozos con las concentraciones de aceites esenciales, el crecimiento fue heterogéneo a 450 µg/mL (Fig. 5). Las diferencias pueden deberse a la disparidad de los aceites esenciales obtenidos, que probablemente contengan linalol, citronellol, canfeno e incluso D- limoneno. Datos como las UFC y la absorbancia del crecimiento bacteriano hubieran fortalecido los resultados.

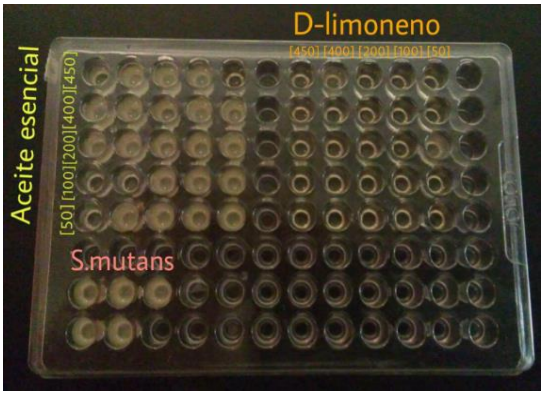


Figura 3. Crecimiento de *Streptococcus mutans* expuesta a 450, 400, 200, 100 y 50µg/ml de aceites esenciales de *Citrus sinensis* y D- limoneno, y un control con caldo Mueller Hinton, señalado en la como *S. mutans*.

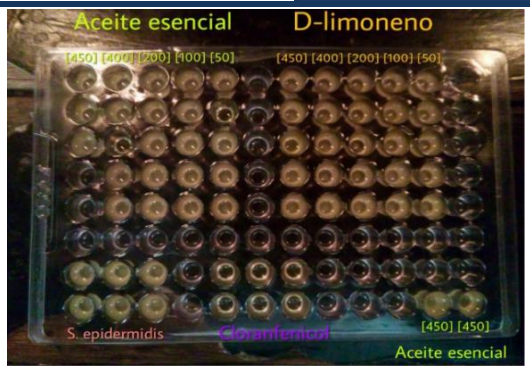


Figura 4. Crecimiento de *Staphylococcus epidermidis* expuesta a 450, 400, 200, 100 y 50µg/ml de aceites esenciales de *Citrus sinensis* y D- limoneno, y un control con caldo Mueller Hinton, señalado en la como *S. epidermidis*. Cinco repeticiones por cada tratamiento.

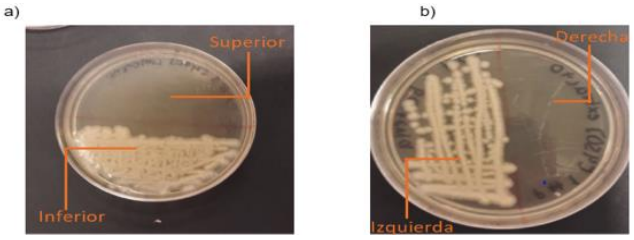


Figura 5. La mezcla de aceites esenciales de *C. sinensis* y D-Limoneno muestran actividad anti-bacteriana en *Streptococcus mutans*. La siembra en agar Luria Bertani del ensayo de microdilución en caldo Mueller Hilton confirmó la inhibición de la bacteria. **A.** La parte superior de la caja Petri muestra el nulo crecimiento de *S. mutans* al plaquear uno de los pozos con 450 µg/mL de D- limoneno, en la parte inferior se observa crecimiento de la bacteria sin inhibidores; **B.** La parte derecha de la caja Petri exhibe el inexistente crecimiento al plaquear un pozo con 450 µg/ml de aceites esenciales de *C. sinensis*, y a la derecha crecimiento de la bacteria sin ninguna sustancia.

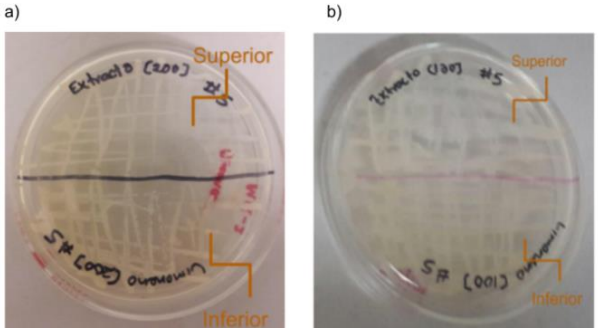


Figura 6. Plaqueo de *Staphylococcus epidermidis*, después de la exposición con aceites esenciales de C. sinensis y D-limoneno; **A.** En la parte superior se muestra el plaqueo correspondiente a un pozo con 200 µg/mL del extracto y en la parte inferior se observa el pozo cinco respectivo a la misma concentración, pero de D- limoneno. **B.** En la parte superior se muestra el plaqueo de un pozo a 100 µg/ml de extracto y de D- limoneno con una concentración similar.

En el caso particular de *Staphylococcus epidermidis,* el crecimiento se midió por absorbancia y éstas se

interpolarón a una curva de UFC en la escala de Mc Farland. Los resultados se muestran en las figuras 7 y 8, en la que se incorporó gentamicina como control bacteriostático. No hay diferencias entre las concentraciones.

El crecimiento al plaquear *S. epidermidis* en concentraciones de diferentes del extracto y del D-limoneno se pueden observar en la figura 6. Este trabajo apoya los hallazgos de que los aceites de cítricos son inefectivos contra bacterias patógenas (Berthold-Pluta et al. 2019; Thielman et al. 2019). Por el contrario D-limoneno mostró un efecto bacteriostático, con base en la ausencia de diferencia con el cloranfenicol, lo que coincide con lo reportado por Plant y Stephens (2015) y Li et al (2019).

El efecto inhibitorio en bacterias Gram positivas y negativas de aceites esenciales, es controversial, debido a que diversos factores intervienen tales como; concentración, composición, factores geográficos, condiciones ambientales y tiempo de cosecha. Compartimos la propuesta de Heliyon (2019) en la importancia de estandarizar condiciones y técnicas para la evaluación bactericida de los aceites esenciales con miras a que se conviertan en una alternativa para controlar bacterias patógenas para vegetales y humanos.

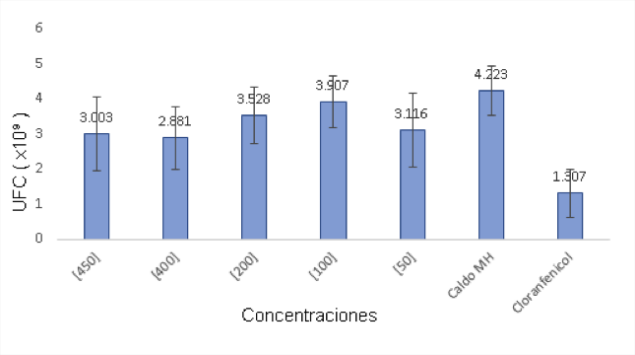


Figura 7. Unidades formadoras de colonias de *Staphylococcus epidermidis* en presencia de aceites esenciales de *Citrus sinensis* y dos controles. Medias aritméticas y desviaciones estándar de cinco repeticiones.

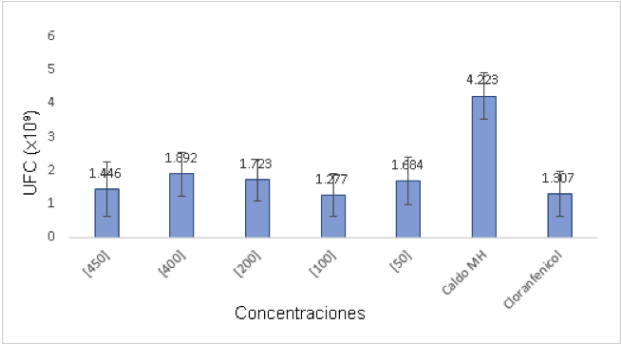


Figura 8. Medias aritméticas y desviaciones estándar de cinco repeticiones de UFC de *S. epidermidis* crecida con D- limoneno y los controles positivo y negativo.

Es conveniente resaltar que se necesita realizar más estudios sobre los aceites esenciales de *C. sinensis*, no solo del pericarpio. Un punto importante sería la coveniencia de recolectar el fruto en el lugar de origen y no a los intermediarios, pues se corre el riesgo de ignorar factores que puedieran intervenir en el estudio.

Conclusiones

Se detectó una mínimo pico de absorbancia en correspondiente a D-limoneno en los aceites esenciales del pericarpio fresco de *Citrus sinensis*, el efecto inhibitorio detectado fue de a 450 µg/mL, similar al D-limoneno sintético sobre *Streptococcus mutans*, aún cuando en la placa microtituladora se apreciará turbidez, lo que pudo ser enmascarada con la densidad y opacidad del aceite. Los aceites no detuvierón el crecimiento de *Staphylococcus epidermidis* y el D-limoneno propició un efecto bacteriostático. Con base en la investigación documental, nos permitimos adjudicarnos el primer estudio exploratorio del efecto inhibitorio de aceites esenciales de la naranja dulce mexicana.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la M. en C. Antonia Trujillo Hernández por sus sugerencias durante el proceso experimental y a la Facultad de Estudios Superiores de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo financiero para la realización de la presente investigación.

Referencias

Abranches, J., Zeng, L., Kajfasz, J., Palmer, S., Chakraborty, B., Wen, Z., Richards, V., Brady, l y Lemos, J. (2018) Biology of Oral Streptococci. *Microbiol Spectre.*, 6: 1-2.

Ashwinkumar, G. (2015) Limonene inhibits Streptococcal biofilm formation by targeting surface-*Associated Virulence Factors.*, 64:879-890.

Berthold-Pluta A., Stasiak-Róza´nska L., Pluta A., Garbouska M., (2019) Antibacterial activities of plant-derived compounds and essential oils against *Cronobacter* strain. *European Food Research and Technology.*, 245: 1137-1147.

Cabras, E. (2009) Los Aceites Esenciales, Panorama Internacional y del Mercado Colombiano. 1ª Ed. Instituto de investigación de recursos biológicos Alexander Von Humbolt, p. 55-60.

Câmara, L., Fernandes, V., Fernandes, S., Da Cunha, M., Góis, A., De Carvalho, J., Sartoratto, A., Garcia, V., Figueira, G., Teixeira, M., Ikegaki, M., De Alencar, S., and Rosalen, P. (2012), Antimicrobial Activity of Essential Oils Against *Streptococcus mutans* and their Antiproliferative Effects*. Evid. Based. Complement. Alternat. Med.,* 2012: 1-12. doi:10.1155/2012/751435.

Chen, Y., Wu, J., Xu, Y., Fu, M., and Xiao, G. (2014). Effect of second cooling onthe chemical components of essential oils from orange peel (Citrus sinensis). J. *Agric. Food Chem*., 62:8786–879.

Espina L., Gelaw T.K., de Lamo-Castellvi S., Pagan R., García-Gonzálo D., (2013). Mechanism of bacterial inactivation by (+)-limonene and ist potential used in food preservation combined processes. *PLoS one* 8(2):e56769.

Favela-Hernámdez J.M.J., Gonzáñez-Santiago O., Ramirez-Cabre M.A., Esquivel-Ferriño P.C., Camacho-Corona M. (2016). Chemistry and pharmacology of *Citrus sinensis*. *Molecules*., 21: (247):1-24.

González, C., Rambla, J., López, P., Blázquez, A y Granell, A. (2019) Volatile Compound in Citrus Essential Oils: A Comprehensive Review. *Frontier in Plant Science.,* 10: 18.

Jafari S., Esfahani S., Fazeli M.R., Jamalifar H., Samadami N, Samadami N., Najarian T., Shams, M. y Khanavi, M. (2011). Antimicrobial Activity of Lime Essential Oils Again Food-borne Pathgens Isolates from Cream-filled Cakes and Pastries. *Internationa Journal of Bioogical. Chemistry*., 5:2- 3.

Lemes S., Alves C.C.F., Esteveman E.B.B., Santiago M.B. Martins C.H.G., Dos Santos T.C.L., Crotti A.E.M., Miranda M.L.D. (2018). Chemical composition and antibacterial activity of essencial oils from *Citrus aurantifolia* leaves and fruit peel against oral pathogenic bacteria. *Annals of the Brazilian Academy of Science.*, 90(2):1285-1292.

Li Z-H., Cai M., Liu Y-S, Sue P-L, Lou S-L. (2019) Antibacterial Activiti and Mecanism of Esential Oil from *Citrus medica* L. *var. Sarcodatylis. Molecules.,* 24: 1-10.

Lossi, E. (2012) Obtención de aceite esencial del flavelo del fruto del naranjo dulce (*Citrus sinensis* L.) tipo blanca, variedad valencia, empleado el método de destilación por arrastre de vapor a nivel laboratorio, en función de diferentes tipos de corte y contenido de humedad. Tesis de pregrado, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Man, A., Santacroce, L., Jacob, R., Mare, A y Man, L. (2019) Antimicrobial Activity of Essential Oils Againstlant a Group of Human Pathogens: A comparative Study. *Pathogens.,* 8: 1-11.

Ortega-Cuadros, M., Tofiño-Rivera, A., Merini, L., Martínez-Pabón, M. (2018) Antimicrobial activity of Cymbopogon citratus (Poaceae) on *Streptococcus mutans* biofilm and its cytotoxic effects. *Rev. Biol. Trop.*, 66: 1-2.

Plant J and Estephens B. (2015) Evaluation of the antibacterial activity of a sizable set of essential oils. *Medicinal & Aromatic Plants.*, 4 :2-5.

Sagaste, C., León, J., Montero, G. y García, C. (2015) Evaluación de la actividad inhibitoria del aceite esencial de naranja contra *Escherichia coli, Staphylococcus aureus* y *Candida Albicans*. Memorias del XXXVI encuentro nacional de la AMIDIQ, 5-8 mayo, Cancún, Quinta Roo, https://www.researchgate.net/publication/282329372_EVALUACION_DE_LA_ACTIVIDAD_INHIBITORIA_DEL_ACEITE_ESENCIAL_DE_NARANJA_CONTRA_Escherichia_coli_Staphylococcus_aureus_y_Candida_albicans.

Sanchez, C, y Padova L. (2013). Efecto antimicrobiano del aceite esencial y del extracto acuoso de canela (*Cinnamomum zeylanicum*) sobre *Candida albicans* y *Streptococcus mutans. Sciéndo*., 16 :68-78.

Settani, L.; Palazzolo, E.; Guarrasi, V.; Aleo, A.; Mammina, C.; Moschetti, G.; Germaná, M. (2012). Inhibition of foodborne pathogen bacteria by essential oils extracted from citrus fruits cultivated in Sicily. *Food Control*, 26: 326–330.

Subramenium G, Vijayakumar K, Pandian S. (2015) Limonene inhibits streptococcal biofilm formation by targeting surface-associated virulence factors. *Journal of Medical Microbiology.,* 64: 879-890.

Thielman J., Muranyi P., Kazman P. (2019). Screening oils for their antimicrobial activities against the foofborne pathogenic bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus. Heliyon*., 5:2-6.

Yañez, X., Mancilla, L y Parada, D (2010) Estudio del aceite esencial de la cáscara de la naranja dulce (Citrus sinensis, variedad Valenciana) cultivada en Labateca (Norte de Santander, Colombia). *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas.*, 5: 3-8.

Química de alimentos

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Contenido de prolina en zumos comerciales y néctares de naranja como parámetro de genuinidad

Calderón Fernández Ricardo Adrián, Hernández Torres Mario Alberto, Rodríguez Arzave Juan Antonio

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Química, Av. Pedro de Alba s/n, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66450, México.

Autor para correspondencia: oiramalbert@gmail.com

Recibido:
21/julio/2019

Aceptado:
06/agosto/2019

Palabras clave:
Prolina, zumos, naranja

Keywords:
Proline, orange, juice

RESUMEN

Típicamente, la prolina es el aminoácido más abundante en el zumo de naranja, las cantidades presentes están influenciadas por factores agrícolas y genéticos. Durante la producción de jugo de naranja comercial, el contenido de prolina puede cambiar por dilución con otros jugos naturales u otras formas de adulteración. Por esta razón, el conocimiento del contenido de prolina puede ser un indicador útil para predecir la genuinidad de los jugos comercializados como 100% natural. Usando un método espectrofotométrico de ninhidrina ácida en dimetilsulfóxido, se determinó el contenido de prolina de jugos naturales y néctares comerciales de naranja. La concentración de prolina en los zumos de naranja comercial varió entre 0.262 g/L a 0.475 g/L. Los néctares comerciales de naranja mostraron los valores más bajos de contenido de prolina. Estas observaciones no fueron consistentes con la concentración de prolina determinada para el zumo de naranja Valencia hecho en el laboratorio. No es posible afirmar que los zumos comerciales y néctares de naranja analizados fueron adulterados durante su producción. Sin embargo, informar el contenido de prolina después de la fabricación de un zumo de naranja podría dar a los comerciantes y consumidores de jugo de naranja un indicador de calidad.

ABSTRACT

Typically, proline is the most abundant amino acid in an orange juice, the amounts present is influenced by agricultural and genetic factors. During commercial orange juice making, the proline content could change by dilution whit other naturals juices or others adulteration ways. For this reason, knowledge of the proline content can be an indicator helpful for predicting juice genuine. Using a spectrophotometric method of acidic ninhydrin in dimethyl sulfoxide, the proline content of commercial natural orange juice and nectar samples were determined. The proline concentration in commercial natural orange juice ranged from 0.262 g/L to 0.475 g/L. Orange nectar samples showed the lowest proline content values. These observations weren´t consistent with the proline concentration by Valencia orange juice making in the laboratory. It is not possible to affirm that the commercial natural orange juice and nectar samples analyzed showed adulteration during their production. However, reporting the proline content after orange juice making could give to the comerciants and orange juice consumer an additional indicator of quality.

Introducción

La naranja, es uno de los frutos más consumidos en México, junto al limón y la toronja constituye uno de los principales productos de exportación. Por su sabor agridulce y aroma fresco cítrico frutal, la naranja, además de consumirse como fruta fresca, es utilizada en la cocina nacional e internacional en la preparación de platillos, ensaladas y postres. En la gastronomía se emplea tanto el zumo como la cáscara, mientras que, en la industria agroalimentaria es insumo para la producción de jugos frescos, néctares, concentrados, mermeladas, así como para la obtención de aceites esenciales y pectinas (SAGARPA, 2017).

En el año 2016, la naranja valencia fue el cultivo perenne con la mayor superficie sembrada en México con poco más de 335 mil hectáreas y una producción de 4.60 mil millones de toneladas, de los cuales solo el 0.4 % fue exportado. Veracruz es el principal productor del fruto cítrico, seguido por los estados de Tamaulipas, San Luis Potosí y Nuevo León. Actualmente se satisface el 100 % de los requerimientos nacionales con producción interna siendo el zumo de naranja el principal producto procesado por la industria agroalimentaria (Flores, 2017; SAGARPA, 2017).

Se conoce como zumo de naranja al líquido colectado de la parte comestible del fruto en buen estado, maduro y fresco, no diluido, no concentrado, no fermentado, y sometido a tratamiento adecuado que mantenga sus características físicas, químicas y organolépticas al envasarse; puede o no, contener pulpa y aditivos procedentes del mismo fruto, además debe estar exento de corteza, semillas y materia ajena (CODEX STAN 247-2005; NMX-F-118-1984).

El zumo de naranja es una bebida popular refrescante de agradables propiedades sensoriales; es fuente de diversos nutrimentos esenciales como ácido fólico, β-caroteno, flavonoides, vitamina C y aminoácidos; Además, posee un alto valor calórico. Se ha reportado que su ingesta trae consigo beneficios a la salud como son prevenir la obesidad, la litiasis renal, así como enfermedades relacionadas con la edad (Chiosa et al., 2005; Cerqueira et al., 2014 y Kim et al., 2017).

El mercado del zumo de naranja es uno de los más competitivos a nivel mundial. Sin embargo, su popularidad lo convierte en blanco de adulteración y fraude. En los jugos de frutas, la dilución con agua, jugos de frutas o la adición de jarabes dulces y colorantes constituyen el tipo de adulteración más común, mientras que, las formas más sofisticadas incluyen el aditamento de aminoácidos y de hidrolizados proteicos con el objetivo de aumentar el contenido de nitrógeno (Twohig et al., 2011; Acevedo et al., 2018).

Existen distintos perfiles químicos para evaluar la adulteración de los jugos de frutas. Los análisis cuantitativos para determinar la autenticidad de los zumos de naranja incluyen la determinación de ácidos orgánicos, carbohidratos, flavonoides y aminoácidos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía gas-líquido y espectroscopia fluorescente (Ammari, 2015; Acevedo 2018). Algunos países de América del Sur emplean el índice de formol como parámetro de calidad para establecer la genuinidad del jugo, el análisis químico determina el contenido de nitrógeno amínico, sin embargo, no es una prueba especifica debido a que cualquier grupo amino libre es causa de un resultado positivo (Bosso et al., 1996; Segurondo et al., 2013). Actualmente, en México los parámetros fisicoquímicos ampliamente utilizados para evaluar la calidad de los zumos de naranja son la acidez iónica y titulable, el % de solidos disueltos y el índice de Madurez (NMX-F-118-1984). Dicho perfil fisicoquímico ofrece poca información para establecer, con certeza, la autenticidad del zumo; por lo que es necesario incluir un perfil bioquímico representativo del fruto, como es el contenido aminoacídico. Uno de los aminoácidos presentes en mayor proporción en la naranja es la prolina (Twohig et al., 2011; Acevedo et al., 2018). Por ello, esta investigación se propuso determinar la genuinidad de zumos comerciales y néctares de naranja expedidos en el área metropolitana de Monterrey N.L. midiendo el contenido de prolina.

Metodología

Muestras de Trabajo

Seis zumos comercializados como "jugo 100 % natural" y cinco néctares de naranja fueron adquiridos mediante un muestreo aleatorio en comercios localizados en la ciudad de Monterrey N.L. y su área metropolitana. Además, se extrajo el zumo de una muestra de 1kg de naranja variedad valencia. Todas las muestras fueron mantenidas bajo refrigeración a 4°C hasta el momento de su análisis.

Preparación de las muestras

Una alícuota de 20 mL de muestra fue colocada en un tubo cónico con capacidad de 50 mL y se llevó a centrifugación durante 15 minutos a 2500 RPM con la finalidad de precipitar los detritos de tejido frutal y/o espesantes contenidos. Las muestras fueron diluidas con agua bidestilada en proporción 1:50 para los zumos y 1:10 para los néctares con la finalidad de evitar

interferencias en la determinación del contenido de prolina.

Contenido de prolina

El contenido de prolina fue determinado espectrofotométricamente por el método Ninhidrina-DMSO en medio ácido propuesto por Rienth y colaboradores en el año 2014, empleando prolina como estándar. En un tubo de ensaye de 13 x 100 mm con tapón de rosca se añadieron 750 µL de jugo previamente centrifugado y diluido, enseguida se agregaron 750 µL de ácido fórmico concentrado. La mezcla en el tubo fue agitada en vortex durante un minuto y enseguida se añadieron 750 µL de una solución de Ninhidrina al 3 % p/v disuelta en Dimetilsulfóxido y se agitó nuevamente durante 2 minutos en vortex. El tubo se colocó en un baño de agua en ebullición durante 15 minutos. Al terminar el tiempo de reacción, el tubo fue retirado del baño de agua y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez frío eltubo, la solución se transfirió a una celda para espectrofotómetro con 1 cm de paso de luz y se midió la absorbancia en un espectrofotómetro Spectronic Genesys 5 empleando una longitud de onda de 520 nm. El contenido de prolina fue estimado por interpolación de los datos en una curva de regresión lineal (Y= 0.0622x – 0.0066, R^2 = 0.9999) establecida con soluciones de prolina en un rango de concentración de 2.5 a 15 mg/L. Cada muestra fue analizada por quintuplicado.

Perfil fisicoquímico

Además del contenido de prolina, a las muestras se les realizó un perfil fisicoquímico acorde a la legislación mexicana. Para el contenido de sólidos disueltos totales (°Brix), pH y acidez total se empleó el zumo/néctar directamente del envase. La determinación de los sólidos disueltos totales se realizó conforme a lo señalado en la Norma Mexicana NMX-F-103-1982, utilizando un Refractómetro tipo Abbe. El pH se determinó de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NMX-F-317-S-1978, con la ayuda de un potenciómetro Corning Modelo 430 con electrodo combinado. La acidez total se evaluó siguiendo lo señalado en la Norma Mexicana NMX-F-011-1982, los resultados fueron expresados como gramos de ácido cítrico/100 mL de muestra. Los análisis descritos se realizaron por quintuplicado.

Resultados y discusión

Contenido de prolina

Un total de seis zumos comercializados como 100 % natural de naranja, cinco néctares del mismo sabor y un zumo obtenido en el laboratorio a partir del fruto cítrico de la variedad valencia, fueron sometidos al procedimiento espectrofotométrico descrito por Rienth et al., 2014 con el fin de determinar el contenido de prolina y evaluar la genuinidad de estos. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Contenido de prolina y parámetros fisicoquímicos de zumos comerciales y néctares de naranja

Muestra	Prolina ± DS (g/L)*	Sólidos Disueltos (°Brix) ± DS	pH ± DS	Acidez Total ± DS (g de Ácido cítrico/100 mL)	Índice de Madurez
Zumo					
Comercial A	0.453 ± 0.008^{d}	11.48 ± 0.04	3.47 ± 0.02	0.97 ± 0.00	11.82
Comercial B	0.262 ± 0.004^{a}	8.30 ± 0.00	3.30 ± 0.03	0.97 ± 0.03	8.40
Comercial C	0.297 ± 0.004^{b}	8.36 ± 0.11	3.22 ± 0.03	0.65 ± 0.00	12.91
Comercial D	0.390 ± 0.002^{c}	12.50 ± 0.00	3.30 ± 0.03	0.87 ± 0.04	14.40
Comercial E	0.475 ± 0.016^{e}	11.88 ± 0.16	3.71 ± 0.01	0.76 ± 0.00	26.20
Comercial F	$0.459 \pm 0.007^{d,e}$	11.36 ± 0.26	3.22 ± 0.03	0.76 ± 0.03	14.86
Natural Valencia	0.552 ± 0.017^{f}				
Néctar					
Jugo A	0.109 ± 0.001^{c}	13.40 ± 0.00	3.47 ± 0.02	0.53 ± 0.03	NA
Jugo B	0.038 ± 0.001^{b}	7.40 ± 0.07	3.27 ± 0.02	0.48 ± 0.03	NA
Jugo C	No determinado	11.62 ± 0.11	3.06 ± 0.02	0.41 ± 0.00	NA
Jugo D	0.243 ± 0.006^{d}	11.70 ± 0.00	3.39 ± 0.02	0.63 ± 0.05	NA
Jugo E	0.036 ± 0.001^{b}	11.74 ± 0.09	3.50 ± 0.01	0.48 ± 0.03	NA
NMX-F-118-1984	No especificado	10.5 – 13.5	3.00 - 4.00	0.65 -1.85	12 - 20

*Valores seguidos por la misma letra no son diferentes significativamente: zumos ($F=501.842$, $p<0.05$), néctares ($X^2= 23.355$, $p<0.05$); NA = no aplica.

En ella se observa que, el contenido de prolina fluctuó en un rango comprendido entre 0.262 g/L para el zumo comercial B hasta 0.475 g/L para el zumo E; mientras que, en los néctares se registró una menor cantidad de prolina. Fue evidente que tanto los zumos comerciales como los néctares de naranja analizados presentaron un contenido de prolina inferior a 0.552 g/L, determinado en el zumo fresco de naranja variedad valencia elaborado en el laboratorio. Sin embargo, todos los registros obtenidos son inferiores al reportado por Segurondo y colaboradores en el año 2013, quienes señalaron a la prolina como principal aminoácido presente en zumos de naranja en concentraciones que van desde 0.620 g/L hasta los 3.97 g/L, así como lo señalado por Zeng y colaboradores en el año 2015, quienes determinaron 0.955 g/L mediante HPLC en zumo de naranja no comercial. Las diferencias observables en el contenido de prolina en los frutos de naranja y en consecuencia en sus zumos, pueden ser atribuidas a factores genéticos (variedades de fruto), nivel de maduración, así como a las condiciones de cultivo como son el tipo de suelo y clima.

Perfil fisicoquímico

Además, para evaluar la calidad de los zumos y néctares de naranja, se realizó un perfil fisicoquímico acorde a la Norma Mexicana NMX-F-118-1984 que sugiere analizar parámetros como: pH, acidez titulable, °Brix e Índice de maduración del fruto. Los resultados se muestran en la tabla 1. Los registros obtenidos revelaron que, los zumos de naranja comercializados A, D y F cumplen con lo establecido en la legislación mexicana. No obstante, para los zumos de naranja B, C y E los parámetros fisicoquímicos como sólidos disueltos (°Brix), acidez total e índice de madurez sugieren que para su elaboración se emplearon frutos con diferente grado de maduración: frutos inmaduros para los zumos B y C mientras que, un fruto muy maduro se utilizó para el zumo de naranja E. En contraste, los néctares presentaron un contenido de ácido cítrico inferior a los zumos, un valor de pH acorde a la normativa y solo el néctar B mostró un valor de porcentaje de sólidos disueltos por debajo de todos los zumos y néctares analizados, quizá los valores son justificados al tratarse de jugos elaborados a partir de zumos concentrados de naranja.

Conclusiones

Aunque algunos de los zumos de naranja comerciales analizados en este trabajo, cumplieron con los parámetros de calidad señalados en la normatividad, en general, el contenido de prolina no es concordante con los registros literarios obtenidos a partir de zumos de naranjas frescas. No es posible afirmar que los zumos comerciales y néctares de naranja analizados fueron adulterados durante su producción. Sin embargo, informar el contenido de prolina después de la producción de un zumo de naranja podría constituir un indicador de la calidad del producto para los comerciantes y consumidores de jugo de naranja.

Referencias

Acevedo, D., Montero, P. & Martelo, R. (2018). Determination of Quality in Orange Juices Marketed in the City of Cartagena de Indias-Colombia. *International Journal of Engineering and Technology*., 10(1): 336 -339.

Ammari, F., Redjdal, L. & Rutledge, D. (2015). Detection of Orange Juice Frauds Using Front-Face Flourescense Spectroscopy and Independent Components Analysis. *Food Chemistry*., 168:211-217.

Bosso, S., Garbini, A., Kors, N., Ruarte, S., y Gandía, S. (1996). Genuinidad de Preparados a base de Jugos Cítricos*. Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica*., 4(4): 52-54.

CODEX STAN 247-2005. Norma general del Codex para Zumos (jugos) y Néctares de frutas.

Chiosa, V., Mandravel, C., Kleijans, J. & Moonen, E. (2005). Determination of B-Carotene Concentration in Orange and Apple Juice and in Vitamin Supplemented Drinks. *Chimie Anul XIV.,* I-II:253-258.

Cerqueira, L., David, J., dos S.Q, R., Ferreira, S., David, J., dos Reis, P. & Bruns, R. (2014). Determination of Flavanones in Orange Juices Obtained from Different Sources by HPLC/DAD. *Journal of Analytical Methods in Chemistry.,* 1-5.

Flores, D. (2017). Mexico Citrus Annual: more lime, and Slightly lees orange and grapefruit production expected. USDA.

NMX-F-018-1968. Alimentos. Calidad para Jugos de Toronja. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

NMX-F-103-1982. Alimentos. Frutos y Derivados. Determinación de Grados Brix. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

NMX-F-118-1984. Alimentos para humanos. Bebidas No Alcohólicas Jugo de Naranja Envasado. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

NMX-F-317-S-1978. Determinación de pH en Alimentos. Dirección General de Normas.

NMX-FF-011-1982. Productos Alimenticios no Industrializados, Para uso Humano. Fruta Fresca, Determinación de Acidez Titulable, Método de Titulación. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

Rienth, M., Romieu, C., Gregan, R., Walsh, C., Torregrosa, L. & Kelly, M. (2014). Validation and Aplication of an Improved Method for the Rapid Determination of Proline in Grape Berries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*., 62: 3384-3389.

SAGARPA. (2017). Planeación Agrícola Nacional 2016-2030: Cítricos Limón, Naranja y Toronja Mexicanos.

Segurondo-Loza, R., Pantoja, M. R. & Rocha, E. (2013). Determinación de la genuinidad en jugos de naranja comercializados en los supermercados de la ciudad de La Paz. *Revista Con-Ciencia*., 1(1): 105-112.

Twohig, M., Gledhill, A. & Burgess, J. (2011). The Determination of Fruit Juice Authenticity Using High Resolution Chromatography, UV, Time-of-Flight MS, and Multivariate Analysis. *Water The Science of What´s Possible*., 1-10.

Zeng, F., Ou, J., Huang, Y., Li, Q., Xu, G., Liu, Z. & Yang, S. (2015). Determination of 21 Free Amino Acids in Fruit Juices by HPLC Using a Modification of the 6-Aminoquinolyl-N-hidroxisuccinimidyl Carbamate (AQC) Method. *Food Analytical Methods*., 8(2): 428-437.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Evaluación del cloruro de calcio a diferentes concentraciones en poscosecha de guayaba (*Psidium guajava L.*) con diferentes temperaturas

Aguilar Amezcua Claudia Veronica, Matías Almora Mary Carmen, Gutiérrez Arzate Diego, Solís Galván Jesús, Chirino Galindo Gladys*

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

* Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:
02/agosto/2019

Aceptado:
15/octubre/2019

Palabras clave:
Guayaba, poscosecha, cloruro de calcio

Keywords:
Guava, post-harvest, calcium chloride

RESUMEN

La búsqueda de estrategias que permitan alargar el tiempo de vida útil en frutas ha tomado gran importancia en la industria alimenticia, ya que esto evita perdidas en la producción. En la presente investigación, se evaluó el efecto del cloruro de calcio a tres diferentes concentraciones en la conservación de la guayaba (*Psidium guajava L.*) expuesta a tres diferentes temperaturas. Las propiedades fisicoquímicas fueron evaluadas durante 21 días, con el fin de alargar la vida poscosecha de la guayaba conservando sus propiedades nutrimentales. Los resultados indican, que es posible incrementar la vida útil de las guayabas aplicando cloruro de calcio. La aplicación de los tratamientos no modifica el valor nutricional de los frutos examinados, mientras el análisis sensorial mostro una gran diferencia en comparación a los frutos sin tratamiento. Por lo tanto, es posible que aplicaciones de cloruro de calcio sean tomadas en cuenta para recubrir guayabas y aumentar su vida útil.

ABSTRACT

The search for strategies to extend the shelf life in fruits has taken great importance in the food industry, as this prevents production losses. In the present investigation, the effect of calcium chloride at three different concentrations on the conservation of guava (*Psidium guajava L.*) exposed to three different temperatures was evaluated. The physicochemical properties were evaluated for 21 days, in order to extend the post-harvest life of the guava while preserving its nutritional properties. The results indicate that it is possible to increase the shelf life of guavas by applying calcium chloride. The application of the treatments does not modify the nutritional value of the examined fruits, while the sensory analysis showed a great difference compared to the fruits without treatment. Therefore, it is possible that calcium chloride applications are taken into account to coat guavas and increase their shelf life.

Introducción

La maduración en frutos es un proceso importante que promueve rutas bioquímicas, para que estos sean atractivos y deseables al público; esta es de gran interés en la investigación biológica debido a que los cambios bioquímicos y fisicoquímicos que ocurren durante esta etapa ocasionan grandes pérdidas económicas (Martínez et al., 2017).

A nivel mundial las pérdidas de los alimentos destinados al consumo humano equivalen a aproximadamente 1300 millones de toneladas al año. Lo que significa que enormes cantidades de los recursos destinados a la producción de alimentos se utilizan en vano (Trejo, 2014).

México ocupa el séptimo lugar como productor mundial de frutas y hortalizas, con un total de 32 millones de toneladas anuales. De los 79 alimentos más representativos en la canasta alimentaria de México se calcula una pérdida de 20.4 millones de toneladas al año (Banco Mundial, 2014). Dentro de las frutas que presentan una mayor pérdida en México, según la FAO se encuentra la guayaba, de la cual se pierde el 57.73% de la producción, esta es una cifra alarmante para la producción poscosecha (Camhaji, 2017).

La guayaba (*Psidium guajava L.)* tiene un periodo de vida muy corto, al ser un fruto climatérico, exhibe una elevada velocidad de respiración y una rápida maduración lo cual conlleva a un rápido deterioro durante el almacenamiento (Hong et al., 2012).

Respecto a las exportaciones de este fruto en su estado fresco, se ha registrado un incremento notable, al pasar de 294 toneladas en 2004 a 839 en 2008; por lo que se aprecia, el consumo nacional aparente de guayaba es muy elevado y las cifras correspondientes al consumo por habitante se encuentran entre las más altas del mundo (Morales, 2009).

Desde el punto de vista nutricional, la guayaba es una excelente fuente de antioxidantes como el ácido ascórbico (Lin et al., 2007; Restrepo-Sanchez et al., 2009; Batista et al., 2012a ; Fisher et al., 2012), carotenoides y fenoles los cuales cumplen un papel importante en la prevención de enfermedades crónicas y degenerativas (Espinal et al., 2010), es abundante en fibra dietética, vitamina A, vitaminas del grupo B (tiamina y niacina) pectina, fósforo, calcio, hierro y potasio; tiene alto contenido de licopeno y posee características funcionales anticancerígenas (Vieira et al., 2008; Singh, 2011; Batista et al., 2012b ; Fisher et al., 2012). Los compuestos orgánicos volátiles predominantes incluyen el ácido cítrico, láctico, málico, ascórbico y galacturónico (Batista et al., 2012b).

Para evitar la maduración en poscosecha se han desarrollado algunas técnicas, como la inmersión en cloruro de calcio ($CaCl_2$) que se ha utilizado como retardante de la maduración de varias frutas como manzana (Betts, 1977), tomate (Wills, 1979), guanábana (Álvarez et al., 1993) y lulo (Galvis y Ramírez, 1993). Su efecto es el de retardar al máximo los procesos fisiológicos y bioquímicos debido a la acción de refuerzo sobre los componentes estructurales básicos como las membranas y las sustancias pépticas (Poovahiah, 1989). Además de actuar como agente reafirmante para verduras y frutas dándoles una textura más firme, se utiliza también para retener la humedad de un alimento y reducir su punto de congelación.

Una de las principales acciones que favorece la calidad del fruto radica en aplicar procesos de pre-enfriado, desarrollando un mejor manejo en fresco para el uso industrial. En la guayaba verde-madura y parcialmente madura, la temperatura óptima de almacenamiento es de aproximadamente entre 8-10°C y de 5-8°C para guayabas completamente maduras. La vida promedio de almacenamiento es de una semana (Kader, 2002).

Aguilar en 2004, demostró que la combinación de tiempo y temperatura de almacenamiento es especialmente importante en la prolongación de la vida útil de las frutas hablando en términos de textura, pérdida de peso, pH y otros cambios nutricionales.

Castellano et al., en 2005 determinaron que el $CaCl_2$ al 2% prolonga el tiempo de almacenamiento de los frutos de guayaba. También argumentan que el tiempo de duración de los frutos es mayor cuando se almacenan a 10°C.

Por ello, es de interés evaluar factores para lograr retardar la maduración y alargar la vida poscosecha en guayabas. De esta manera se apoyarán estrategias de comercialización, y se reducirán las perdidas en su producción. Además las investigaciones existentes de guayaba se han enfocado principalmente en estudiar textura, análisis físicos y microbiológicos (González et al., 2016), sin considerar la vida útil del fruto en relación a la conservación de sus propiedades nutricionales. Por tanto, este trabajo tiene como objetivo evaluar la calidad de los frutos de guayaba bajo una inmersión de cloruro de calcio a tres diferentes concentraciones y temperaturas.

Metodología

Obtención de la muestra

Los frutos de *P. guajava L.* se obtuvieron en la central de abastos de la Ciudad de México, ubicada en la delegación Iztapalapa. Estos se seleccionaron tomando en cuenta madurez, tamaño y color homogeneo, descartando los frutos que no presentaran características de calidad (con presencia de moho, manchas o golpes).

Elaboración de las disoluciones de $CaCl_2$

Se elaboraron disoluciones de cloruro de calcio con una pureza del 98% a tres distintas concentraciones (1, 2 y 4%).

Aplicación de $CaCl_2$ en las guayabas

Las guayabas fueron previamente lavadas con agua potable y posteriormente con agua destilada antes de aplicarles el tratamiento. La aplicación del tratamiento en los frutos se realizó por inmersión durante 5 min. Posteriormente los frutos se llevaron a almacenamiento en tres diferentes grupos durante 21 días a temperaturas de 5, 10 y 22°C.

Análisis fisicoquímicos

Las guayabas se pesaron en una balanza digital. Se les midió la firmeza por medio de un penetrómetro análogo marca Wagner. El color se determinó con la aplicación Smath watch. Los valores de pH fueron determinados utilizando tiras reactivas. Estas mediciones se llevaron a cabo al inicio y fin de los tratamientos. Al término de los tratamientos se analizó el contenido de solidos solubles totales (SST) determinado con un refractómetro marca Hanna y los resultados fueron expresados como grados Brix.

El ácido ascórbico (Tabla 1) fue determinado mediante la técnica descrita por Donner y Hicks (1981) a la cual se le realizaron modificaciones.

Tabla 1. Curva patrón modificada para determinar la cantidad de ácido ascórbico de Donner y Hicks (1981)

Tubos	1	2	3	4	5	6
Ac. ascórbico (mL) (10 mg/100mL)	-----	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Agua destilada (mL)	2	1.8	1.6	1.4	1.2	1
Folin (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Los carbohidratos (Tabla 2) se determinaron con la técnica de Nelson & Somoggy (1994) con modificaciones.

Tabla 2. Curva patrón modificada para determinación de carbohidratos de Nelson & Somoggy (1994)

Tubos	1	2	3	4	5	6
Patrón de glucosa (200 µg/mL)	-----	62.5	125	187.5	250	-----
Muestra problema (µL)	-----	-----	-----	-----	-----	250
Agua destilada (µL)	250	187.5	125	62.5	-----	-----
Reactivo de cobre (µL)	250	250	250	250	250	250

Por último, los niveles de quercetina (Tabla 3) fueron determinados por medio de la técnica de Dowd modificada.

Tabla 3. Curva patrón modificada para la determinación de quercetina

Tubos	Blanco	1	2	3	4	50	100
Quercetina (µL)	-----	10	20	30	40	50	100
Metanol absoluto (µL)	1000	990	980	970	960	950	900
$AlCl_3$ 2% (mL)	1	1	1	1	1	1	1

Inicialmente se preparó una solución stock de quercetina que contenía 3 mg de esta disueltos en 3 mL de metanol absoluto. Para los tubos 1 a 4 se realizó una solución que contenía 20 µL de la solución stock y se agregaron 180 µL de metanol absoluto, posteriormente se agregó en cada tubo la cantidad requerida, para los tubos 50 y 100 la concentración de quercetina se tomó de la solución stock. Después de 10 min. de reacción a temperatura ambiente, se midió la absorbancia a 415 nm.

Análisis Estadístico.

Todos los datos fueron analizados por un análisis de varianza bifactorial (ANOVA 2 Factores) utilizando el programa Excel (Versión 2013 para Windows).

Resultados y discusión

Color

En la variabilidad de colores que se obtuvieron (Figura 1), con la aplicación Smatch watch, destaca como color inicial dark limen en el tratamiento a 5°C; para

temperaturas de 10 y 22°C se presentó el color pear green. Al finalizar los tratamientos se obtuvo el color avocado green para el tratamiento a 5°C y el color burnt yellow para las temperaturas de 10 y 22°C.

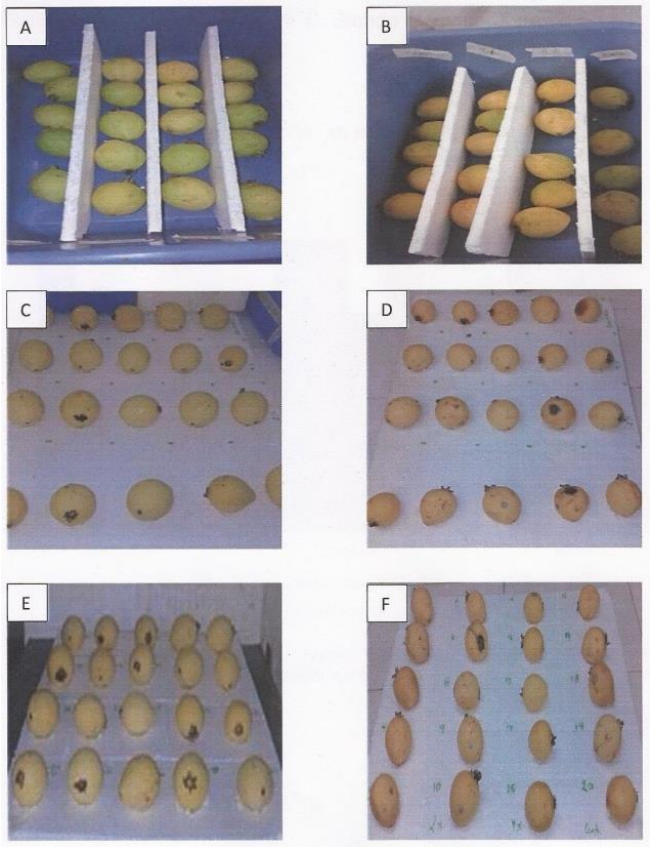


Figura 1. Color que presentaron las guayabas al inicio y final de la experimentación en relación a la temperatura. A) Temperatura inicial 5°C, B) Temperatura final 5°C, C) Temperatura inicial 10°C, D) Temperatura final 10°C, E) Temperatura inicial 22°C y F) Temperatura final 22°C.

pH

Al inicio de la experimentación el pH registrado en todos los tratamientos fue de 3, mientras que al finalizar la experimentación el mayor valor registrado fue de 4, como se muestra en la figura 2, y se obtuvo a una temperatura de 22°C; siendo la temperatura de 5°C en la que se mantuvo el pH inicial.

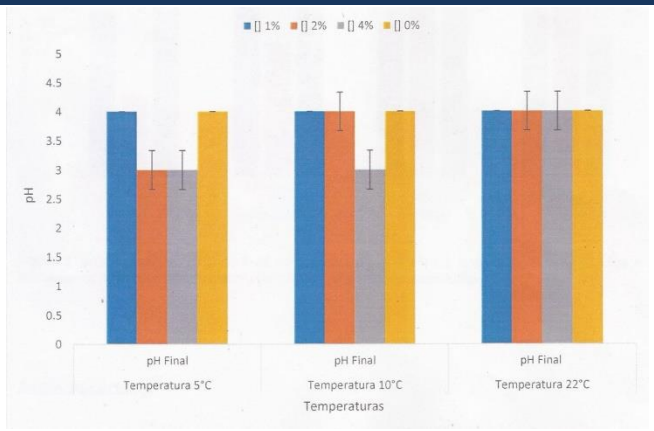


Figura 2. Valores de pH de frutas de guayaba, sometidas durante 21 días a 3 diferentes concentraciones de cloruro de calcio y expuestas a 3 diferentes temperaturas. Las barras de error muestran una significancia de 0.05% con el analisis de varianza.

Los resultados obtenidos durante la experimentación se encuentran en el rango mencionado por Pereira y colaboradores en el 2000, ellos reportan que en las guayabas los valores de pH varían entre 2.89 y 6.20 dependiendo de la variedad. Sus ácidos orgánicos pueden reducirse, debido a que se utilizan como sustrato en la etapa de respiración del fruto (González, et al., 2016). El aumento de pH también se debe a la reducción de la actividad metabólica, la disminución de esta actividad es provocada por la menor difusión del oxígeno (Miranda et al., 2014). En el presente estudio se puede demostrar lo anterior ya que durante el periodo de almacenamiento el pH muestra un aumento independientemente de la concentración de cloruro de calcio empleado.

Sólidos solubles

En la determinación de sólidos solubles se registró una fuerte interacción entre la temperatura y la concentración de cloruro de calcio, como se muestra en la figura 3, la concentración de estos sólidos se mantiene proporcional a la concentración de cloruro de calcio a una temperatura de 10°C, siendo significativa la temperatura de 5°C a una concentración de 1% en comparación con el grupo control.

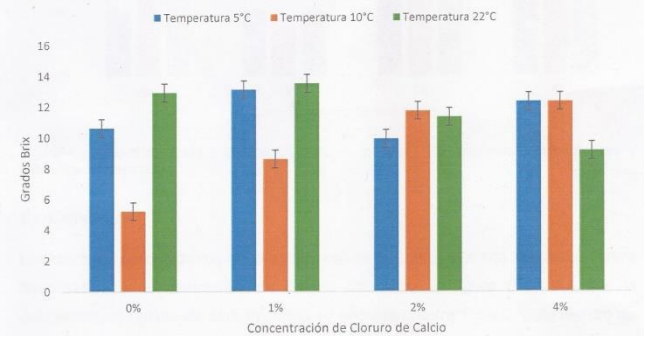


Figura 3. Sólidos solubles (SS) de Psidium guajava L., sometidas durante 21 días a 3 diferentes concentraciones de cloruro de calcio y expuestas a 3 diferentes temperaturas.El analisis de varianza muestra una significancia de 0.05% entre los tratamientos.

El contenido de sólidos solubles encontrado en los frutos presenta un comportamiento similar a los registrados por Parra en 2014, el cual indica que el contenido de sólidos solubles en guayaba oscilan entre 5 y 13.2°Brix. En los resultados obtenidos, el contenido de estos no aumenta gradualmente conforme transcurren los días de almacenamiento, difiriendo de los resultados obtenidos por González 2016 y Miranda et al., 2014, los cuales indican que los sólidos solubles aumentan con el avance del periodo poscosecha, esto puede deberse al efecto de los recubrimientos de almidón de yuca por parte de Miranda y el recubrimiento comestible binario experimentado por González.

Ácido ascórbico

Para este parametro el estadístico registró una diferencia significativa para las concentraciones de cloruro de calcio, la figura 4 destaca la concentración de 2% a temperatura de 10°C, seguido por la de 22°C (ambiente) y 5°C; siendo la concentración de 1% la menos significativa en todas las temperaturas.

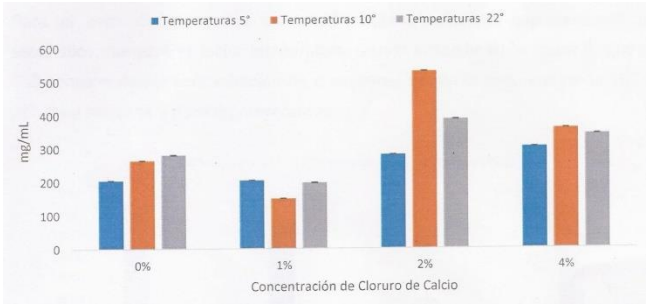


Figura 4. Cantidad de ácido ascórbico en Psidium guajava L. a 3 diferentes concentraciones y temperaturas. Significancia de 0.05% entre los tratamientos mostrado por el analisis de varianza.

Como se observa en lo referente al ácido ascórbico la temperatura de 22 y 10°C obtuvieron una mayor concentración de vitamina C, lo cual difiere con lo reportado por Kader y Watkins (2000) que afírman que las altas temperaturas reducen los contenidos de vitamina C, por ser un compuesto hidrosoluble se pierde con mucha facilidad durante la poscosecha. Dichos resultados pueden variar por la concentración de cloruro de calcio, ya que a 2% todas las temperaturas presentaron el máximo nivel de vitamina C.

Carbohídratos

Con referencia a los carbohídratos el estadístico muestra una alta interacción entre temperatura y concentración de cloruro de calcio; la figura 5 resalta que la concentración óptima de carbohídratos se encuentra entre 1 y 2% de cloruro de calcio a 5°C, mientras que para la temperatura de 22°C la concentración óptima es de 1%.

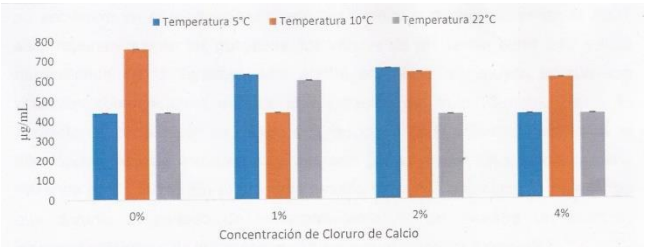


Figura 5. Carbohídratos de *Psidium guajava L.*, sometidas durante 21 días a 3 diferentes concentraciones de cloruro de calcio y expuestas a 3 diferentes temperaturas. Las barras de error muestran una significancia de 0.05% entre los tratamientos.

Parra en 2008 registra que los carbohídratos forman parte de la estructura de las células y funcionan como reservas de energía; algunos carbohídratos simples como sacarosa, glucosa y fructosa se consideran atributos de calidad de las frutas. De este estudio, se puede constatar la primer premisa, de que la estructura de las células de guayaba está compuesta de carbohídratos, ya que al llevar a cabo el análisis de estos siempre están presentes, pero en bajas condiciones. A su vez, se puede decir que el cloruro de calcio sirve como un retardante en la poscosecha de la guayaba, ya que la concentración de carbohídratos sigue siendo baja aun a temperaturas de hasta 21°C, dandonos una evidencia de que el proceso de maduración se frena.

Quercetina

Para el caso de quercetina la relación más significativa que demostró el estadístico fue para el factor temperatura, siendo indicada en la figura 6, que a 5°C contiene mayor concentración de quercetina, la

temperatura de 10 y 22°C fueron muy similares y poco representativas.

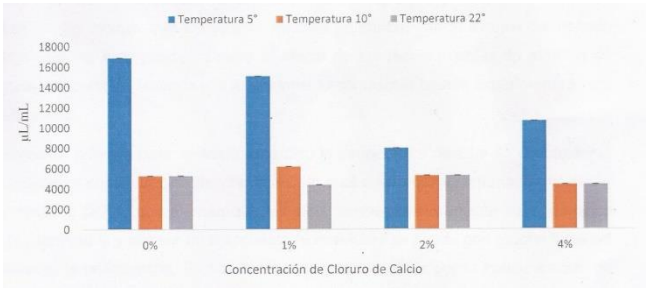


Figura 6. Cantidad de quercetina presente en *Psidium guajava L.*, sometida durante 21 días a 3 diferentes concentraciones de cloruro de calcio y expuestas a 3 diferentes temperaturas.

Los frutos de guayaba tienen que presentar un alto porcentaje de ácido ascórbico y quercetina por otro lado deben presentar una baja cantidad de carbohidratos y sólidos solubles; para considerar que este no ha avanzado su maduración.

Conclusiones

En relación a los factores físicos, el fruto a 5°C independientemente del tratamiento, mostró un alto índice de conservación, ya que hubo una mínima variación en el color. Con relación a la firmeza, ésta aumento debido a las propiedades reafirmantes del cloruro de calcio. Los resultados indican que es posible incrementar la vida útil de las guayabas aplicando cloruro de calcio a 2% y exponiéndolas a una temperatura de 10°C. La aplicación de los tratamientos no modifica el valor nutricional de los frutos examinados.

Agradecimientos

Agradecemos la colaboración del Dr. Martín Palomar Morales por ayudarnos con el programa estadistico para realizar el análisis de los resultados, al Modulo de LIC V por el prestamo de material y a la Biol. Irma Rosa Castillo Padilla por el apoyo brindado.

Referencias

Aguilar I. A. N. (2004): Manejo poscosecha de frutas y hortalizas en fresco. Mercadeo y poscosecha. Colombia. Recuperado el 5 de diciembre de 2018 de http://www.frutasyhortalizas.com.co/includej/foro/foro_enero04.htm

Álvarez N., Guzmán R. y Galvis A. (1993). Conservación de guanábana utilizando cloruro de calcio. Tesis. Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Batista P. F., de Lima M. A. C., da Trindade D. C., Façanha G. R. V. y Alves R. E. (2012a). Bioactive compounds and antioxidant activity in guava fruit cultivated in Sub-Midlle São Francisco Valley, Brazil. En: Abstracts 3rd International Symposium on Guava and Other Myrtaceae, Petrolina, PE, Brasil.

Batista P. F., de Lima M. A. C., da Trindade D. C. G., Araújo A. L. S. y Alves R. E. (2012b). Chemical characterization of guava fruit produced in submiddle of São Francisco Valley, Brazil. En: Abstracts 3rd International Symposium on Guava and other Myrtaceae. Petrolina, PE, Brasil.

Betts H. A., Bramlage W. J. (1977). Uptake of calcium by apples from post-harvest dips in calcium chloride solutions. Amer. Soc. Hort. Sci., 102: 785-788.

Camhaji E. (2017). El desperdicio de alimentos en México, un crimen con 28 millones de víctimas. México. Recuperado el 30 de julio de 2019 de https://elpais.com/internacional/2017/04/05/mexico/1491427504_353839.html

Castellano G., Quijada O., Ramírez R., Sayago E. (2005). Comportamiento poscosecha de fruta de guayaba (Psidium guajava L.) tratados con cloruro de calcio y agua caliente a dos temperaturas de almacenamiento. Rev. Iberoamericana de Tecnología Poscosecha., 6: 78-82.

Espinal M., Olaya J., Restrepo P., Silva K. y Parada F. (2010). La guayaba, fuente de fenoles con actividad antioxidante. En: Morales, A.L. y L.M. Melgarejo (eds.). Desarrollo de productos funcionales promisorios a partir de la guayaba (P. guajava L.) para el fortalecimiento de la cadena productiva. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. p. 177-185.

Fischer G., Melgarejo L. M. y Miranda D. (2012). Guayaba (P. guajava L.). Manual para el cultivo de frutales en el trópico. Produmedios, Bogotá. p. 526-549.

Galvis J. A. y Ramírez A. (1993). Estudio del comportamiento del lulo (Solanum quitoense Lam), durante el almacenamiento, utilizando cloruro de calcio (CaCI2) a temperatura ambiente. Convenio SENA–ICTA-Universidad Nacional. Memorias del I Congreso de Fruticultura de Clima Frio. Villa de Leyva. 55-60.

González R. E., Cervantes Y. C., Caraballo L. C. (2016). Conservación de la guayaba (Psidium guajava L.) en postcosecha mediante un recubrimiento comestible binario. Temas Agrarios., 21: 54-64.

Hong K., Xie J., Zhang L., Sun D. and Gong D. (2012). Effects of chitosan coating on postharvest life and quality

of guava (Psidium guajava L.) fruit during cold storage. Scientia Horticulturae., 144: 172-178.

Kader A. y Watkins C. (2000). Modified Atmosphere Packaging. Toward 2000 and Beyond. *Hort. Technology.*, 10: 483-486.

Kader A. (2002). Postharvest Technology of Horticultural Crops. publication 3311. División of Agriculture and Natural Resources. University of California. USA. 535p.

Lin D. and Zhao Y. (2007). Innovations in the development and application of edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.*, 6: 60-75.

Martínez G. M. E., Balois M. R., Alia T. I., Cortes C. M. A., Palomino H. Y. A., López G. G. G. (2017). Poscosecha de frutos: maduración y cambios bioquímicos. *Rev. Mex. de Ciencias Agrícolas.*, 19: 4075-4087.

Miranda A., Alvis A. y Arrazola G. (2014). Efectos de dos recubrimientos sobre la calidad de la papaya (*Carica papaya*) variedad tainung. *Temas Agrarios.,* 19(1): 7-18.

Morales T. C. (2009). La exportación de guayaba mexicana… un incipiente agronegocio con excelentes posibilidades. Recuperado el 30 de julio de 2019 de fcaenlinea1.unam.mx/anexos/1526_u11_act1.pdf

Parra-Coronado A. y Hernández-Hernández J. E. (2008). Fisiología postcosecha de frutas y hortalizas. 4a ed. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

Parra-Coronado A. (2014). Maduración y comportamiento poscosecha de la guayaba (*Psidium guajava L.*). Una revisión. *Rev. Col. De Ciencias Hortícolas.,* 8: 314-327.

Poovahiah B. W. (1989). Role of calcium in prolonging storage life of fruits and vegetables. *Food Tecninology*., 5: 86-89.

Restrepo-Sánchez D. C., Narváez-Cuenca C. E. y Restrepo-Sánchez L. P. (2009). Extracción de compuestos con actividad antioxidante de frutos de guayaba cultivada en Vélez-Santander, Colombia. *Quim. Nova.*, 32: 1517-1522.

Singh, S.P. (2011). Guava (*P. guajava L.*). En: Yahia, E. M. (ed.). Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK. 3: 213-245.

Trejo T. E. (2014). Manejo postcosecha y prevención de pérdidas de alimentos. Universidad Tecnológica del Valle del Mezquital. México. Recuperado el 30 de julio de 2019 de https://www.milenio.com/opinion/varios-autores/universidad-tecnologica-del-valle-del-mezquital/manejo-postcosecha-y-prevencion-de-perdidas-de-alimentos

Vieira S. M. J., Couto S. M., Corrêa P. C., dos Santos A. E. O., Cecom P. R. y da Silva D. J. P. (2008). Características físicas de goiabas (*P. guajava L.*) submetidas a tratamento hidrotérmico. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*., 12: 408-414.

Wills R. B. H. and Tirmazi S. I. H. (1979). Effect of calcium and other minerals on ripening of tomatoes. Austral. J. *Plant Physiol*., 6: 221—227.

World Bank. (2014). El alto precio de los alimentos: Respuestas de América Latina y el Caribe a una nueva normalidad. Washington, D. C. Recuperado el 30 de julio de 2019 de https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/18639 License: CC by 3.0 IGO.

Química de medicamentos y salud

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Actividad biológica del aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*)

Marín-Parra Alexandrea[1]*, Rosas-Nexticapa Marcela[1], Figueroa-Valverde Lauro[2], Díaz-Cedillo Francisco[3], López-Ramos María[2], Mateu-Armand Virginia[1]

[1] Universidad Veracruzana, Facultad de Nutrición, Maestría en Seguridad Alimentaria y Nutricional, Calle Médicos y Odontólogos s/n, Xalapa, C.P. 91010, México.

[2] Universidad Autónoma de Campeche, Facultad de Ciencias Químico Biológicas, Laboratorio de Investigación en Ciencias Biológicas y Fármaco-Química, Av. Exhacienda Kala s/n, Campeche, C.P. 24087, México

[3]Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional. Prol. Carpio y Plan de Ayala s/n Col. Santo Tomas, Ciudad de México, C.P. 11340, México.

* Autor para correspondencia: alexa.marinparra@gmail.com

Recibido:
19/julio/2019

Aceptado:
07/noviembre/2019

Palabras clave:
Ácidos grasos, cocodrilo, moreletii

Keywords:
Fatty acids, crocodile, moreletii

RESUMEN

La ingesta media de ácidos grasos poliinsaturados es insuficiente en el 50% de la población mexicana, teniendo una ingesta promedio de 30 mg/d. Diversas investigaciones señalan que los ácidos grasos poliinsaturados ejercen actividad inotrópica en el sistema cardiovascular, muchas de estas se han realizado utilizando diferentes especies marinas. A pesar de ello, se carecen de estudios relacionados con la caracterización y la evaluación de los efectos a la salud para la especie *Crocodylus moreletii,* endémica del Golfo de México. De acuerdo al perfil de ácidos grasos realizado mediante cromatografía de gases–espectrometría de masas, se reporta la presencia de 15 ácidos grasos, siendo un 25% grasa saturada, 54.4% grasa insaturada y 20.6% de otros compuestos grasos. Los cuales posiblemente tengan la capacidad para aumentar la presión de perfusión y un visible efecto cardioprotector ante daño por isquemia-reperfusión, en un modelo de corazón aislado y perfundido de rata.

ABSTRACT

The average intake of polyunsaturated fatty acids is insufficient in 50% of the Mexican population, having an average intake of 30 mg/d. Research shows that polyunsaturated fatty acids perform inotropic activity in the cardiovascular system, many of which have been carried out using different marine species. However, there are no studies related to the characterization and evaluation of health effects for the species *Crocodylus moreletii*, endemic to the Gulf of Mexico. According to the profile of fatty acids performed by gas chromatography–mass spectrometry, the presence of 15 fatty acids is reported, being 25% saturated fat, 54.4% unsaturated fat and 20.6% other fatty compounds. They may have the ability to increase perfusion pressure and a visible cardioprotection effect against ischemia-reperfusion damage, in an isolated and perfused rat heart model.

Introducción

El *Crocodylus moreletii* es una especie descubierta en Guatemala y descrita por Duméril y Duméril en 1951 y dedicada a Pierre Marie Arthur Morelet. Su distribución es restringida, abarcando desde la población de Soto la Marina en Tamaulipas, pasando por todo el Golfo de México y Belice hasta la región del Petén en Guatemala (Barrios-Quiroz y Casas-Andreu, 2010). Los machos pueden llegar a pesar más de 200 kg, siendo las hembras aproximadamente el 70% del tamaño del macho. La dieta de un espécimen adulto se basa en peces como el pejelagarto, bagre, mojarra, sardinas topotas, y manjuas, pequeños mamíferos y crustáceos. Al *Crocodylus moreletii* se le conoce comúnmente como lagarto mexicano, cocodrilo de piel suave, lagarto del Peten, cocodrilo de Morelet, cocodrilo de Centroamérica, cocodrilo de Belice, lagarto negro y cocodrilo de pantano (Sigler y Gallegos, 2017).

En la década de los sesenta, el cocodrilo de pantano (*Crocodylus moreletii*), estuvo en peligro de extinción por su extracción excesiva y no regulada. Estuvo incluido en los listados nacionales e internacionales en las categorías de mayor riesgo y protección, restringiéndose su aprovechamiento y limitando el comercio de sus pieles y derivados a la cría en cautiverio de ciclo cerrado. El *Crocodylus moreletii* se encuentra catalogado como una especie sujeta a protección especial en la NOM-059-SEMARNAT-2010 (en revisión desde 2018). A nivel internacional, en 2012 la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza (UICN) la ubicó en la categoría de preocupación menor (Barrios y Cremieux, 2018). El Plan de acción para la conservación de *Crocodylus moreletii* publicado por el Grupo de Especialistas en Cocodrilianos de la UICN, señala que la especie tiene un alto potencial de manejo y considera relevante el desarrollo de un programa de uso sustentable en México, y que, con base en la información derivada de los proyectos nacionales, existen localidades donde podrían iniciarse actividades de rancheo en Unidades de Manejo para la Conservación de la Vida Silvestre (UMA) en vida libre (Platt et al., 2010). Con esto, es posible establecer que las poblaciones de cocodrilos se encuentran en buen estado de conservación y con potencial para desarrollar proyectos sustentables que incentiven su conservación y provean beneficios socioeconómicos para los habitantes de las comunidades que conviven con la especie y su hábitat, siendo esta principalmente la región del Golfo de México.

El uso del aceite, como subproducto del cocodrilo, se ha incrementado por sus beneficios antimicrobianos y antiinflamatorios con otras especies. Buthelezi, et al. (2012) determinaron el contenido de ácidos grasos del aceite de cocodrilo del Nilo (*Crocodylus niloticus*) mediante cromatografía de gases, identificando dieciséis ácidos grasos, siendo los componentes principales del aceite el ácido oleico, palmítico y linoleico. Además, evaluaron la actividad antimicrobiana del aceite contra *Staphylococcus aureus, Klebsiella pneumoniae y Candida albicans*, así como la actividad antinflamatoria mediante administración oral y tópica, utilizando un modelo de ratón con dermatitis de contacto aguda inducida por aceite de crotón, encontrando que la actividad óptima del aceite contra las bacterias y los hongos se obtuvo con un 15% y un 6% (p/v) respectivamente y no observó selectividad significativa contra las especies bacterianas. Los ensayos antiinflamatorios mostraron una actividad óptima a las 3 horas después de la administración oral de aceite (60.8 ± 5.5%) y a las 12 horas después de la aplicación tópica (57.5 ± 5.9%). Así mismo, Li, et al. (2012), evaluaron la eficacia del aceite de *Crocodylus siamensis* en la curación de heridas profundas de segundo grado en un modelo de rata Wistar, encontrando que el aceite aceleró el proceso de cicatrización de la herida como lo indica la disminución significativa en el tiempo de cierre, en comparación con los grupos de control de quemaduras y tratamiento con sulfadiazina de plata. Así mismo, los resultados histológicos mostraron una estructura de la piel bien organizada, distribuida y deposición de colágeno en los animales tratados con aceite de cocodrilo. Telanie Venter, et al. (2016), estudiaron la estabilidad y los efectos antienvejecimiento, hidratación de la piel y anti-eritema de loción de aceite de *Crocodylus niloticu*. La loción demostró buena estabilidad durante 6 meses bajo condiciones controladas. Para los estudios de eficacia clínica, la loción se aplicó en la piel del antebrazo de voluntarias y se comparó con un producto de referencia líquido que contiene parafina. El producto de referencia aumentó la hidratación de la piel y disminuyó las arrugas en mayor medida que la loción de *C. niloticus* después de una sola aplicación, mientras que la loción de *C. niloticus* disminuyó la descamación de la piel mejor que el producto de referencia. Durante el estudio a largo plazo, el producto de referencia aumentó la hidratación de la piel en mayor medida, mientras que la loción de *C. niloticus* aumentó la elasticidad. En comparación con la piel irritada no tratada, la loción de *C. niloticus* demostró algunas características antiinflamatorias potenciales. Además, el aceite de cocodrilo es popularmente usado como auxiliar alimenticio con propiedades para casos de asma, enfisema y bronquitis (Morales-Mavil y Villa-Cañedo, 1998; Shaharabany et al., 1999). A pesar de ello, se carecen de estudios relacionados con la

caracterización y la evaluación de los efectos a la salud para la especie *Crocodylus moreletii*.

En relación a esto, en México el 19% de la población de 30 a 69 años muere de enfermedades cardiovasculares y se estima que para el año 2020, las muertes aumentarán hasta un 20% (Sánchez-Arias et al. 2016). Como enfermedad crónica que afecta a un grupo de población numeroso y creciente, podemos considerar la insuficiencia cardiaca como un problema epidemiológico, atribuible al envejecimiento de la población y a los avances en el tratamiento y supervivencia a los infartos de miocardio (Echeverri-Rico et al., 2014), así como a la elevada exposición a factores de riesgo como la hipertensión arterial y la obesidad, estrechamente relacionados con los hábitos de consumo de alimentos. Afecta casi al 4% de los mayores de 55 años y al 13% de los mayores de 75 años de edad. Es la principal causa de hospitalización y conduce a la muerte en cerca del 20% de los casos (Orea et al., 2004). Las tres principales causas de insuficiencia cardiaca son: cardiopatía hipertensiva, cardiopatía isquémica asociada con un infarto previo y miocardiopatía dilatada. Otras causas relacionadas son: arritmias, valvulopatías, infecciones, alcoholismo, endocrinopatías y enfermedades genéticas (Swynghedauw, 2006). Estructuralmente, provoca una disminución de la función contráctil del ventrículo izquierdo. Cuando es por disfunción diastólica, indica una alteración de la relajación mecánica del ventrículo izquierdo, debido a una disfunción a nivel celular (Pereira-Rodríguez et al., 2016). Desde el punto de vista fisiopatológico las alteraciones de los miocitos ocasionan la insuficiencia cardiaca, estos pierden su capacidad de contracción normal debido a cambios bioquímicos o a la disminución en la liberación de oxígeno para el miocardio, lo que altera el funcionamiento celular (Argüero y Magaña, 2008). El tratamiento farmacológico de la insuficiencia cardiaca busca disminuir la presión venosa central con diuréticos, reducir la poscarga con vasodilatadores periféricos y aumentar la contractilidad cardíaca con agentes inotrópicos (Ulate-Montero y Ulate-Campos, 2008). Aunado a esto, existe evidencia de que tanto la calidad, como la cantidad de las grasas consumidas en la dieta habitual mexicana, considerada desequilibrada, con un exceso de consumo de alimentos ricos en calorías y poca fibra, es factor determinante de riesgo cardiovascular (Sánchez-Contreras et al., 2009; Castro-Juárez et al., 2018).

La ingesta diaria recomendada por la Organización Mundial de la Salud y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (OMS/FAO) de ácidos grasos poliinsaturados es de 250 mg en adultos. La ingesta media de esto ácidos grasos es insuficiente en el 50% de la población mexicana, teniendo una ingesta promedio de 30 mg/d (Ramírez-Silva et al., 2011). En relación a esto, diversas investigaciones señalan que los ácidos grasos poliinsaturados ejercen actividad inotrópica en el sistema cardiovascular, muchas de estas se han realizado utilizando diferentes especies marinas (Fernández, 2010; Valenzuela et al., 2011; Castro et al., 2013; Piñeiro-Corrales et al., 2013). Las fuentes más ricas son los aceites de pescado y el pescado azul, consecuencia del consumo de fitoplancton (rico en ácidos grasos poliinsaturados omega-3) y el contenido varía en función de la especie de pescado, su localización, la estación del año y la disponibilidad de fitoplancton (Carrero et al., 2005). Las primeras observaciones sobre los beneficios cardiovasculares del consumo de pescado proceden de Hugh Sinclair quien, analizando la dieta de esquimales en la década de 1940, encontró que, aunque estos consumían grandes cantidades de grasa proveniente de focas y pescados, apenas presentaban problemas cardiacos, concluyendo que la causa de esta ausencia radica en efectos cardioprotectores en estas grasas. Por lo que décadas después se sabe que, el consumo de pescado una o dos veces a la semana, influye positivamente en el número de muertes por enfermedades cardiovasculares, principalmente la muerte súbita en casos de infarto agudo de miocardio (Gómez de Berrazueta y de Berrazueta, 2007). Estos ácidos grasos se relacionan además con diferentes funciones neuronales y su ausencia se asocia a procesos inflamatorios diversos (Coronado et al., 2006). Su efecto antiinflamatorio se realiza a partir de la producción de protectinas y resolvinas, mediante una serie de reacciones de elongación y desaturación por parte de las enzimas D6 desaturasa y D5 desaturasa, reduciendo el número de neutrófilos y citoquinas proinflamatorias (Castellanos y Rodríguez, 2015).

En relación al modelo de insuficiencia cardiaca a utilizar en esta investigación, existen estudios como los reportados por Jordan et al. (2004), en un meta-análisis dónde se identificaron 39 estudios que examinaron los efectos antiarrítmicos de los ácidos grasos omega-3 en órganos aislados (modelos de isquemia/reperfusión). Encontrando que los efectos benéficos en el manejo de arritmias se dan mediante el control de los canales de calcio. Ejemplo de esto son los cultivos celulares de corazón de rata, donde se ha observado la disminución de la actividad eléctrica, haciéndolas menos propensas a las arritmias, al mantener más estables eléctricamente las células del corazón (Bover et al., 2006). Otros mecanismos de acción involucrados incluyen la regulación de moléculas vaso activas, la inhibición de la

agregación plaquetaria, la reducción de la homocisteína, los triglicéridos y el colesterol (Gómez de Berrazueta y de Berrazueta, 2007). En la búsqueda de nuevas alternativas terapéuticas, este estudio tuvo como objetivo evaluar la actividad biológica del aceite de cocodrilo de la especie Crocodylus moreletii.

Metodología

Obtención de la muestra

Se obtuvo la porción grasa de la carne de cocodrilo (*Crocodylus moreletii)* en la granja de cocodrilos Wotoch Aayin, ubicada en Isla Arena en el municipio de Calkiní dentro de la Reserva de la Biosfera de Celestún, en el estado de Campeche. La muestra se colocó en un transportador térmico y se llevó al laboratorio, donde se almacenó a 4±1 °C para su posterior análisis.

Caracterización del aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*)

La composición química del aceite de cocodrilo (metilado con diazometano) se analizó mediante cromatografía de gases–espectrometría de masas (CG–EM) en un equipo Polaris Q Finnnigan Trace GC Ultra® provisto con un detector de masas Polaris Q y con impacto electrónico de 70 eV. Se empleó una columna RTX–5MX, difenil–dimetilpolisiloxano (5:95) de 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm. El inyector y el detector se establecieron a 250 y 300 °C. La temperatura del horno se inició en 70 °C, se mantuvo así 1 min y se programó para alcanzar 250 °C a una tasa de 20°/min. Como gas acarreador se usó helio, a una velocidad de flujo de 1 mL min–1. Finalmente, se inyectaron manualmente muestras diluidas (1/100 en cloruro de metileno, v/v) de 1 µL, en modo "split" (dispositivo para diluir).

Prueba de protección cardiaca preliminar

La determinación de la protección cardiaca del aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*) se llevó a cabo en un modelo de corazón aislado y perfundido de rata macho de la cepa Wistar, de acuerdo al método de Langendorff reportado por Figueroa-Valverde et al. (2014).

Se indujo insuficiencia cardiaca mediante daño por isquemia reperfusión para posteriormente perfundir el corazón con aceite de cocodrilo durante 20min. Al mismo tiempo se cuantificaban los cambios en la presión de perfusión inducidos por la aplicación del aceite, cuantificados mediante una derivación de la cánula (conectado a un transductor de presión Statham®) que, a su vez, está acoplado a un sistema de captura de datos computarizado (Biopac®). Cabe mencionar que la presión de perfusión intraórtica descrita por otros investigadores es de 30/40 mmHg en ratas (Neely et al. 1967).

Finalmente, mediante disecciones realizadas al corazón perfundido con el aceite de cocodrilo y al control perfundido con solución de Krebs-Henseleit, se observaron los cambios.

Resultados y discusión

Caracterización del aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*)

El perfil de ácidos grasos reporta la presencia de 15 ácidos grasos, siendo un 25% grasa saturada, 54.4% grasa insaturada y 20.6% de otros compuestos grasos (Tabla 1).

Tabla 1. Perfil de ácidos grasos de aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*).

Compuesto (Ester metílico)		Porcentaje (%)
Undecanoato	C11:0	1.3
Tridecanoato	C13:0	0.7
Miristato	C14:0	1.6
Pentadecanoato	C15:0	0.2
Palmitato	C16:0	13.4
Heptadecanoato	C17:0	0.5
Estearato	C18:0	4.1
Araquidato	C20:0	3.2
Palmitoleato	C16:1	1.4
Linoleato	C16:2	6.2
Oleato	C18:1 (cis)	20.3
Elaidato	C18:1 (trans) C9	1.3
Linolilaidato	C18:2 (trans) C9,12	23.3
Eicosenoato	C20:1, C11	0.4
Erucato	C22:1 C13	1.5
Acetato de tetradecilo [1]	C14:0	12.3
Acetato de hexadecilo [1]	C16:0	5.1
Acetato de dodecilo [1]	C12:0	3.2
C15H27[2]	-	1.2

[1]Acetato de alcohol graso
[2]Compuesto graso desconocido

Encontrándose relación con lo reportado por Buthelezi, et al. (2012) quienes determinaron el contenido de ácidos grasos del aceite de cocodrilo del Nilo (*Crocodylus niloticus*) mediante cromatografía de gases, identificando

dieciséis ácidos grasos, siendo los componentes principales el ácido oleico, palmítico y linoleico.

Es importante mencionar que el contenido de ácidos grasos puede presentar variaciones dependiendo de la alimentación del animal, tanto en cautiverio como en su habitad.

En este caso, *Crocodylus moreletii* es un reptil monogástrico y es capaz de hacer llegar los componentes de la dieta hasta el tejido muscular y graso, sin modificaciones (Jiménez, 2007). Además, llevan a cabo un proceso denominado elaidización (transformación de un ácido graso cis a trans) (Camacho, 2003), que explicaría la presencia de los ácidos grasos trans reportados.

Prueba de protección cardiaca preliminar

Se evaluó el efecto del aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*) sobre la presión ventricular izquierda, mostrando que este tiene la capacidad de aumentar la presión de perfusión (Figura 1).

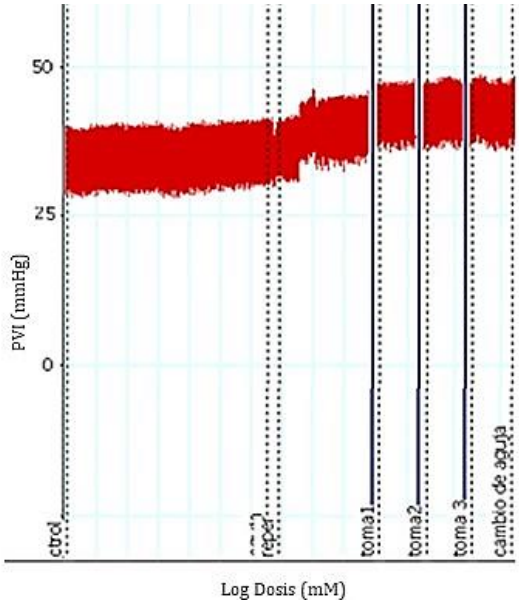


Figura 1. Efecto ejercido por el aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*). PVI=Presión ventricular izquierda.

El corazón perfundido con el aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*) se observa con una disminución en el tamaño de los coágulos, consecuencias del daño por isquemia-reperfusión (Figura 2).

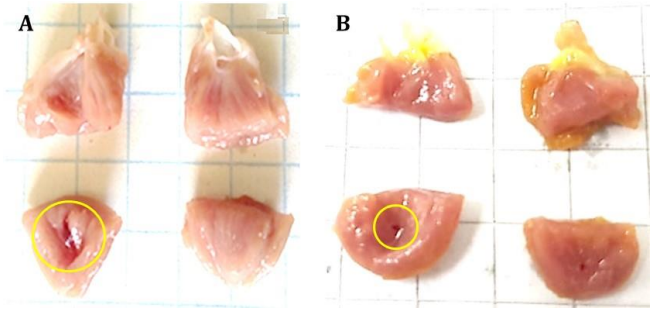


Figura 2. A. Corazón control, **B.** Corazón perfundido con aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii).*

Conclusiones

El aceite de cocodrilo (*Crocodylus moreletii*) tiene la capacidad de aumentar la presión de perfusión y un visible efecto cardioprotector. Además, contar con un perfil de ácidos grasos para el cocodrilo de pantano (*Crocodylus moreletii),* especie endémica de México, sirve como base para llevar a cabo futuras investigaciones asociadas a diversas patologías, en las cuales las propiedades antiinflamatorias y cardioprotectoras de los ácidos grasos insaturados juegan un papel importante. Así mismo, esta información lleva a seleccionar otra especie de importancia comercial con valioso contenido de ácidos grasos para sustituir el empleo del aceite de pescado, mediante la búsqueda de métodos que permitan su extracción y purificación, representando así una alternativa de desarrollo para nuevos productos a nivel nacional, además de contribuir a la reproducción, conservación e investigación de la especie.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Nutrición y a la Maestría en Seguridad Alimentaria y Nutricional de la Universidad Veracruzana, al Departamento de Química Orgánica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional, al Laboratorio de Investigación en Ciencias Biológicas y Fármaco-Química de la Universidad Autónoma de Campeche y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su contribución al desarrollo de este trabajo.

Referencias

Argüero, R. y Magaña, J. (2008). Insuficiencia Cardiaca. En: Seminario El Ejercicio Actual de la Medicina. Facultad de Medicina UNAM. Recuperado el 02 de julio del 2019, http://www.facmed.unam.mx/sms/seam2k1/2008/feb_01_ponencia.html

Barrios-Quiroz, G. y Casas-Andreu, G. (2010). Crecimiento con diferentes dietas en crías de Crocodylus

moreletii Dumeril Bibron & Dumeril 1851 (Crocodylia: Crocodylidae) en cautiverio, Tabasco, México. *Revista Latinoamericana de Conservación*. 104-11.

Barrios, G. y Cremieux, J. (2018). Protocolo de rancheo para cocodrilo de pantano (Crocodylus moreletii) en México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO), México.

Bover, R., Villacastín, J., Pérez-Castellano, N., Moreno, J., Morales, R. y Macaya, C. (2006). Supresión de arritmias supraventriculares y ventriculares. ¿Qué papel pueden desempeñar los ácidos grasos omega-3? *Rev Esp Cardiol*; 6:38-51.

Buthelezi, S., Southway, C., Govinden, U., Bodenstein, J. y Toit, K. (2012). An investigation of the antimicrobial and anti-inflammatory activities of crocodile oil. *Journal of Ethnopharmacology.* 143. 325–330.

Camacho, L. 2003 Contenido en ácidos grasos *trans* en alimentos, niveles da ingesta e influencia sobre la salud. Vox Paediatrics, 11,1.43-45. pp.

Carrero, J., Martín-Bautista, E., Baró, L., Fonollá, J., Jiménez, J., Boza, J. y López-Huertas, E. (2005). Efectos cardiovasculares de los ácidos grasos Omega-3 y alternativas para incrementar su ingesta. Nutr. Hosp. 20(1): 63-9.

Castellanos T. y Rodríguez D. (2015). El efecto de omega 3 en la salud humana y consideraciones en la ingesta. *Revista Chilena de Nutrición*, 42 (1), 90-95.

Castro, M., Maafs, A. y Gómez, C. (2013). Perfil de ácidos grasos de diversas especies de pescados consumidos en México. *Rev. Biol. Trop.* Vol. 61 (4): 1981-1998.

Coronado, M., Vega y Leon, S., Gutierrez, R., Garcia, B. y Diaz, G. (2006). Los acidos grasos omega-3 y omega-6: nutricion, bioquimica y salud. *Revista de Educación Bioquímica, 25*(3), 72-79.

Echeverri-Rico, J., Aceves-Millán, R., Amezcua-Gómez, L., Ixcamparij-Rosales, C., Ruiz-Rivero, A., Torres, A. y Majluf-Cruz, A. (2014). Insuficiencia cardiaca. Trascendencia y utilidad de la evaluación ecocardiográfica. *Rev Med Inst Mex Seguro Soc.* 52(2):188-91.

Fernández, J. (2010). Ácidos grasos omega-3 y prevención cardiovascular. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, vol. 41, núm. 1, pp. 3-15.

Figueroa-Valverde, L., Díaz-Cedillo, F., García-Cervera, E., Pool-Gómez, E., Rosas-Nexticapa, M. y López-Ramos, M. (2014). Efecto inotrópico positivo ejercido por el derivado de brucina en un modelo de corazón aislado de rata. *Acta Bioquím Clín Latinoam*. 48 (2): 203-11.

Gómez de Berrazueta, J. y de Berrazueta, J. (2007). Consumo de pescado, omega- 3 y factores de riesgo cardiovascular. *Revista Med,* 15 (2), 218-224.

Jiménez, M. G. 2007. Características de la canal y calidad de la carne, composición mineral y lipídica del cerdo Chato Murciano su cruce con Ibérico. Efecto del sistema de manejo. Tesis Doctoral. Universidad De Murcia, España. 235pp.

Jordan, H., Matthan, N., Chung, M., Balk, E., Chew, P., Kupelnick, B., DeVine, D., Lawrence, A., Lichtenstein, A. y Lau. J. (2004). Effects of Omega-3 Fatty Acids on Arrhythmogenic Mechanisms in Animal and Isolated Organ/Cell Culture Studies. Agency for Healthcare Research and Quality, Rockville, MD. 04-E011-1.

Li, Hua-Liang., Chen, Li-Ping., Hu, Yong-Hua., Yan Qin, Ge Liang, Xiong, You-Xiong y Chen, Qing-Xi. (2012). Crocodile oil enhances cutaneous burn wound healing and reduces scar formation in rats. *Academic Emergency Medicine*. March 2012, Vol. 19, No. 3.

Morales-Mavil, J. y Villa-Cañedo, J. (1998). Notas sobre el uso de la fauna silvestre en Catemaco, Veracruz, México. *Acta Zool. Mex*. 73,127–143.

Neely, J., Liebermeister, H., Battersby, E. y Morgan, H. (1967). Effect of pressure development on oxygen consumption by isolated rat heart. *Am J Physiol*. 212:804-14.

NOM-059-SEMARNAT-2010, Protección ambiental-Especies nativas de México de flora y fauna silvestres-Categorías de riesgo y especificaciones para su inclusión, exclusión o cambio-Lista de especies en riesgo.

Orea, A., Castillo, L., Férez, S. y Ortega, A. (2004). Programa Nacional de Registro de Insuficiencia Cardiaca. Resultados de un estudio multicéntrico mexicano. *Med Int Mex*; 20: 243-52.

Pereira-Rodríguez, J., Rincón-González, G. y Niño-Serrato, D. (2016). Insuficiencia cardíaca: Aspectos básicos de una epidemia en aumento. *CorSalud, 8*(1), 58-70.

Piñeiro-Corrales, G., Lago, N. y Culebras-Fernández, J. (2013). Papel de los ácidos grasos omega-3 en la prevención de enfermedades cardiovasculares. *Nutr Hosp*;28(1):1-5.

Platt, S.G., Sigler, L. y Rainwater T.R. (2010). Morelet's Crocodile *Crocodylus moreletii*. En: *Crocodiles. Status Survey and Conservation Action Plan. 3ed.* S.C. Manolis y C.

Stevenson (eds.). Crocodile Specialist Group, Darwin, pp. 79-83.

Ramírez-Silva, I., Villalpando, S., Moreno-Saracho, J. y Bernal-Medina, D. (2011). Fatty acids intake in the Mexican population. Results of the National Nutrition Survey 2006. *Nutr Metab (Lond)*; 8: 33.

Sánchez-Arias, A., Bobadilla-Serrano, M., Dimas-Altamirano, B., Gómez-Ortega, M. y González-González, G. (2016). Enfermedad cardiovascular: primera causa de morbilidad en un hospital de tercer nivel. *Rev Mex Cardiol*; 27 (s3): s98-s102.

Sánchez-Contreras, M., Moreno-Gómez, G., Marín-Grisales, M. y García-Ortiz, L. (2009). Factores de Riesgo Cardiovascular en Poblaciones Jóvenes. *Rev. salud pública*. 11 (1): 110-122.

Shaharabany, M., Gollp, N., Ravin, S., Golomb, E., De Marco, L., Ferreira, P., Boson, W. y Friedman, E. (1999). Natural occurring antibacterial activities of avian and crocodile tissues. *J. Antimicrob. Chemother*. 44, 416–418.

Sigler, L. y Gallegos, M. (2017). El conocimiento sobre el cocodrilo de Morelet *Crocodylus moreletii* (Duméril y Duméril 1851) en México, Belice y Guatemala. México, D.F. 216pp.

Swynghedauw, B. (2006). Phenotypic plasticity of adult myocardium: molecular mechanisms. *J Exp Biol*. 209:2320-7.

Telanie Ventera, Lizelle Triféna Foxa, Minja Gerbera, Jan L. du Preeza, Sterna van Zylb, Banie Boneschansb y Jeanetta du Plessis. (2016). Physical stability and clinical efficacy of Crocodylus niloticus oil lotion. *Revista Brasileira de Farmacognosia* 26. 521–529.

Ulate-Montero, G., y Ulate-Campos, A. (2008). Actualización en los mecanismos fisiopatológicos de la insuficiencia cardiaca. *Acata Médica Costarricense*, 50 (1), 5-12.

Valenzuela, R., Tapia, G., González, M. y Valenzuela, A. (2011). Ácidos grasos omega-3 (EPA Y DHA) y su aplicación en diversas situaciones clínicas. *Rev Chil Nutr*. Vol. 38, No. 3.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Formulación y caracterización de sistemas autoemulsionables para mejorar la solubilidad y absorción de Prazicuantel

Santiago Villarreal Oscar [1], Miranda Calderón Jorge Esteban [2], Rojas González Lucia[2]

[1] Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, México.

[2] Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Departamento de Sistemas Biológicos. Calzada del Hueso 1100, Coyoacán, Ciudad de México 04960, México.

Autor para correspondencia: jorgestmc@gmail.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
28/octubre/2019

Palabras clave:
Sistemas autoemulsionables, solubilidad, Prazicuantel

Keywords:
Self-emulsifying systems, solubility, Praziquantel

RESUMEN

Los sistemas de administración de fármacos autoemulsionantes (SEDDS) se dispersan espontáneamente en los fluidos gastrointestinales bajo la acción de los movimientos peristálticos formando estructuras micro y nanométricas que conforman el medicamento. El objetivo de este trabajo es desarrollar y caracterizar una formulación que permita aumentar la solubilidad del Prazicuantel mediante un SEDDS. La zona de autoemulsificación se evaluó con 10 puntos dentro de un área de trabajo establecida. Las mezclas óptimas fueron sometidas a perfiles de disolución y evaluación de la permeación. Los sistemas presentaron un incremento de solubilidad del Prazicuantel de 70 - 175 veces comparadas con el agua, se obtuvieron tamaños de partícula inferiores a 350 nm y potenciales zeta de -1.4 a -32.2 mV, con tiempos de autoemulsificación menores a 60 segundos. Los perfiles de disolución y los estudios de permeación demuestran que la formulación del prazicuantel incrementa la solubilidad, velocidad de disolución y mejora la absorción.

ABSTRACT

Self-emulsifying drug delivery systems (SEDDS) spontaneously disperse in the gastrointestinal fluids under the action of peristaltic movements forming micro and nanometric structures that make up the medication. The objective of this work is to develop and characterize a formulation that increases the solubility of Praziquantel by means of a SEDDS. The self-emulsification zone was evaluated with 10 points within an established work area. The optimal mixtures were subjected to dissolution profiles and permeation evaluation. The systems showed an increase in Praziquantel solubility of 70-175 times compared to water, particle sizes below 350 nm and zeta potentials from -1.4 to -32.2 mV were obtained, with self-emulsification times less than 60 seconds. Dissolution profiles and permeation studies show that the formulation of praziquantel increases solubility, dissolution rate and improves absorption.

Introducción

Hasta el 41% de entidades químicas farmacológicas recientemente descubiertas, siguen siendo un desafío en el proceso de desarrollo de fármacos debido a su escasa solubilidad en agua (Venkata et al., 2013). La mayoría de estas nuevas moléculas de fármaco tienen la característica de ser lipófilas, y tienen una baja solubilidad en agua, lo que da lugar a una baja biodisponibilidad (Robinson, 1996). La solubilidad limitada en agua representa un reto para desarrollar una forma de dosificación sólida oral óptima en términos de diseño de formulación, biodisponibilidad y comercialización de nuevos productos farmacéuticos (Qureshi et al., 2015). Una baja solubilidad acuosa puede terminar en una absorción incompleta de fármacos administrados oralmente trayendo consigo un efecto terapéutico nulo o disminuido (Venkata et al., 2013).

Existen diferentes rutas tecnológicas para mejorar la solubilidad de fármacos mediante, la modificación de algunas propiedades fisicoquímicas como la formación de sales, aumento de la velocidad de disolución de los fármacos mediante la reducción de su tamaño de partícula. Como se muestra en la figura 1, se representan diferentes estrategias para mejorar la solubilidad y aumentar la velocidad de disolución de los fármacos (Czajkowska et al., 2015). En los últimos años se han empleado muchas estrategias de formulaciones basadas en lípidos para mejorar la disolución y la biodisponibilidad de fármacos poco solubles (Venkata et al., 2013).

Las formulaciones basadas en lípidos (LBF) tienen como objetivo mejorar la biodisponibilidad de un fármaco poco soluble en agua en un grado mayor que el que se puede conseguir con una forma de dosificación sólida oral convencional. El mecanismo principal por el cual las formulaciones basadas en lípidos mejoran la biodisponibilidad es a través de la solubilización del fármaco (Hauss, 2007). Para que las formulaciones basadas en lípidos tengan éxito, los fármacos deben permanecer en un estado solubilizado durante la digestión y durante el proceso de formulación, ya que la precipitación de este puede ser perjudicial para el rendimiento de la formulación (Feeney et al., 2016).

Los sistemas de administración de fármacos autoemulsionantes (SEDDS), han sido utilizados como una estrategia para aumentar la solubilidad de fármacos, estos sistemas se forman a base de lípidos. Estas formulaciones son emulsiones, y son una mezcla de aceites y surfactantes en proporción adecuada que tienen la capacidad de formar rápidamente una microemulsión aceite en agua (o/w) (Atef, 2008). Además, estas formulaciones son física y termodinámicamente estables, ya que se forman de manera rápida y espontánea; sus propiedades auto emulsionantes se deben a un requisito de energía libre negativo o bajo lo que da como resultado la formación de la emulsión, por lo cual se dispersan fácilmente en el tracto gastrointestinal, donde la motilidad del estómago y del intestino delgado proporciona la agitación necesaria para la emulsificación (Hauss, 2007).

La formación rápida de la emulsión ayuda a mantener el fármaco en una forma disuelta; sin embargo, es el tamaño de gota pequeño la que ofrece un área superficial interfacial considerablemente mayor, la cual acelera aún más la velocidad de absorción de fármacos que tienen una solubilidad limitada (Quneshi et al., 2015).

El PC (Prazicuantel) es un fármaco antihelmíntico ampliamente utilizado para el tratamiento de la esquistosomiasis. Es altamente efectivo contra todas las especies de Schistosomas y contra cestodos. Por lo general, se administra en una sola dosis oral, lo que no solo facilita el cumplimiento, sino que también tiene pocos efectos secundarios a corto y largo plazo (Passerini et al., 2006). El PC está incluido en la Lista Modelo de Medicamentos Esenciales de la OMS para el tratamiento de adultos y niños (WHO, 2015). Este es un medicamento bien tolerado y seguro; sin embargo, de acuerdo al sistema de clasificación biofarmacéutica (BCS), es de clase II, por lo que se caracteriza por alta permeabilidad, y baja solubilidad (Lindenberg et al., 2004 ; Kanchan et al., 2010). Este fármaco tiene algunas desventajas, entre las que se encuentran: un sabor desagradable, una baja solubilidad y por tanto una baja biodisponibilidad oral que pudiera afectar su efecto terapéutico (Ferreira et al., 2018).

Metodología

Materiales

Principio activo: Prazicuantel materia prima. Medicamento de referencia: Cisticid Praziquantel tabletas 600 mg – MERCK (Lote: M81735).

Vehículos orgánicos: Metanol, Etanol, Propanol y Butanol. Aceites: Capryol 90, Maisine CC y Labrafac lipophile. Surfactantes: Labrasol, Tween 80, Tween 40 y Labrafil M 2125 CS. Cosurfactantes: Transcutol HP, PEG 200 Y Propilenglicol.

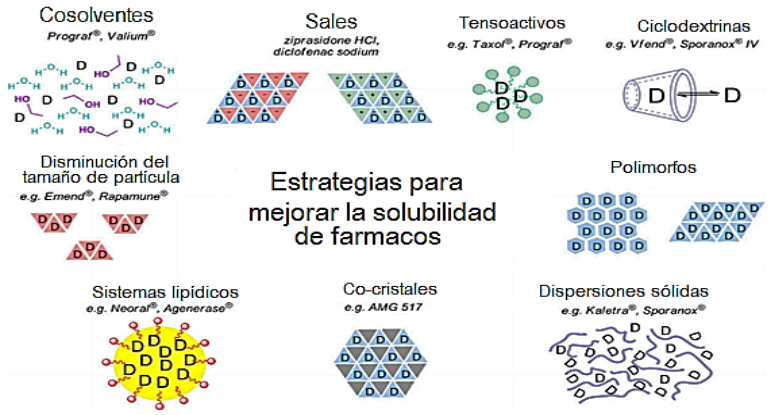


Figura 1. Estrategias para mejorar la solubilidad de Fármacos poco solubles (Tomado de Williams et al., 2013)

Medio de disolución: HCl al 37% y Lauril sulfato de sodio.

Solución de lavado de tejido intestinal: NaCl, KCl, $CaCl_2$ $2H_2O$ y NaH_2PO_4 $2H_2O$. Solución para conservación de tejido intestinal: NaCl, NaH_2PO_4 $2H_2O$, Na_2HPO_4 y Benzoato de sodio. Solución de trabajo para perfiles de permeación: NaCl, NaH_2PO_4 $2H_2O$, Na_2HPO_4.

Métodos

Determinación de tamaño de partícula de Prazicuantel en polvo

A partir de una masa total de 3 g de PC se determinó por triplicado el tamaño de partícula del polvo utilizando el equipo HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950.

Curva patrón de Prazicuantel

Se preparó por triplicado una disolución stock de 800 µg/mL de PC, se realizó un barrido de absorbancia de 200 a 400 nm, se realizaron diluciones hasta una concentración de 4 µg/mL utilizando Metanol QP como disolvente, se prepararon tres curvas con 7 puntos cada una y se realizó la cuantificación en un espectrofotómetro UV-Vis utilizando una celda de cuarzo.

Interacción de excipientes en cuantificación del Prazicuantel

Se prepararon diluciones de cada excipiente en metanol considerando la concentración más elevada en la que se presenta dentro de las mezclas ternarias, a estas preparaciones se les realizo un barrido de 200 – 400 nm.

Solubilidad al equilibrio en diferentes vehículos puros

Se agregó un exceso de PC a un volumen de 3 mL de cada vehículo por triplicado, la mezcla resultante se agitó de manera vigorosa con un vórtex hasta alcanzar la dispersión completa del principio activo. Los tubos se colocaron en un baño de agua a 25°C y agitación de 180 rpm durante un periodo de 48 h, el ensayo se replico modificando la temperatura para obtener resultados a 25, 37 y 40 °C.

Al término del tiempo establecido las mezclas fueron filtradas utilizando filtros PVDF 0.45 µm para obtener sistemas traslucidos, se realizaron las diluciones necesarias con metanol QP y se cuantificó la cantidad de PC disuelta con la ayuda de la curva patrón descrita anteriormente.

Construcción de diagramas de fase ternarios

Se establecieron 4 diagramas de fase ternarios empleando los vehículos oleosos seleccionados en la prueba de solubilidad al equilibrio y realizando un mapeo de 10 puntos distribuidos dentro de un área de trabajo caracterizada por tener concentraciones de aceite de 5-45%, surfactante de 50-90% y cosurfactante de 5-45%. Cada punto se preparó por triplicado para cada uno de los 4 diagramas establecidos (Tabla 1).

Tabla 1. Composición en % para cada punto dentro del área de trabajo seleccionada.

Diagrama (A-D)	Composición (%)		
PUNTO	Aceite	Surfactante	Co-surfactante
1	5	50	45
2	5	70	25
3	5	90	5
4	15	55	30
5	15	65	20
6	15	75	10
7	25	50	25
8	25	60	15
9	25	70	5
10	45	50	5

Máxima capacidad de carga para mezclas lipídicas

Para cada mezcla preparada se agregó un exceso de PC, se mezclaron con un vórtex hasta obtener una mezcla completamente turbia, los sistemas obtenidos se resguardaron en un baño con agitación en condiciones de 25°C y 100 rpm durante un periodo de 48 h. Al término del tiempo establecido las mezclas fueron filtradas utilizando filtros PVDF 0.45 µm para obtener sistemas traslucidos, se realizaron las diluciones necesarias con metanol QP y se cuantifico la cantidad de PC disuelta.

Emulsificación in vitro

Una vez obtenida la mezcla lipídica cargada con PC se tomo una alícuota de 1 mL y se agregó a un vaso de precipitados con 250 mL de agua desionizada y se mantuvo una agitación de 100 rpm para simular el movimiento peristáltico, se determino el tiempo de emulsificación (tiempo de dispersión completa de la fase lipídica) y los sistemas fueron clasificados de acuerdo al grado de turbidez presentado con una escala de 0-4.

Determinación de tamaño de partícula y potencial zeta

Para los sistemas que presentaron una emulsificación espontánea *in vitro* satisfactoria se tomo una alícuota de 10 mL y se analizó utilizando el equipo Zetasizer modelo Nano-series utilizando una celda capilar DTS1060. Las determinaciones se realizaron por triplicado

Perfiles de disolución.

La evaluación de los perfiles de disolución se llevó a cabo conforme a la metodología descrita en la FEUM 11a ed para tabletas de Prazicuantel. Los tiempos de muestreo para determinar el porcentaje disuelto fueron a los 5, 10, 15, 25, 40 y 60 minutos. La cuantificación del PC se realizó mediante espectroscopia de UV con la ayuda de la curva patrón descrita anteriormente.

Perfiles de permeación en sistema ex-vivo

Utilizando la primera porción de intestino delgado de lechón de 3 meses, se realizaron cortes de 7 cm eliminando todos los restos de timo con solución de lavado de tejido intestinal, las porciones intestinales fueron conservadas en refrigeración. Se realizo un amarre en ambos extremos del tejido, se agrego al interior del saco intestinal 4 mL de solución de trabajo conteniendo la dosis de cada muestra con ayuda de una cánula. Se depositó el saco intestinal en un vaso enchaquetado con 150 mL de solución de trabajo a 37 °C y agitación constante. Se realizaron 12 muestreos durante un periodo de 4 horas con reposición del medio de ensayo.

Resultados y discusión

Determinación de tamaño de partícula de Prazicuantel en polvo

Tabla 2. Valores de tamaño de partícula de PC.

Muestra	Mediana (µm)	Media (µm)	D.E. (µm)
1	15.96	25.15	26.51
2	5.58	5.84	1.68
3	17.19	39.21	56.59
Prom.	12.91 ± 3.68	23.40 ± 9.67	28.26 ± 15.87

Las determinaciones muestran que el polvo presenta un tamaño de partícula muy fino (Figura 2) lo cual favorece su incorporación en las mezclas lipídicas preparadas y de esta manera asegurar que se encuentre solubilizado dentro de las estructuras lipídicas al momento de realizar la emulsificación en medio acuoso y de esta manera evitar problemas de precipitación del principio activo durante el proceso de emulsificación (Feeney et al., 2016).

Barrido de absorbancia y Curva patrón de Prazicuantel

PC presenta dos picos de absorbancia máxima, uno a 237 nm y otro a 265 nm. Se observa que para una misma concentración se mantiene el patrón característico de picos; sin embargo, se decidió realizar un barrido de absorbancia máxima a todas las concentraciones de PC a las que se trabajaría en la curva patrón, se decidió trabajar con la longitud de onda de 265 nm para realizar todas las cuantificaciones necesarias durante la realización del protocolo experimental, ya que el pico que aparece a 237 nm se ve influenciado por la concentración de PC como se muestra en la figura 3.

Se realizó por triplicado la preparación de una curva patrón de PC. Para cada una de las concentraciones se obtuvo un %CV < 2% y un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9983 para los datos representados de manera gráfica.

Interacción de excipientes en cuantificación del Prazicuantel

Realizando el barrido de absorbancia máxima para los excipientes lipídicos y comparándolo con el espectro de absorbancia de PC a una concentración de 24.1 mg/mL en una matriz lipídica, se puede observar en la Figura 5 que a 265 nm que es la longitud de onda a la cual se realizan todas las determinaciones los excipientes que presentan una posible interferencia son Tween 80, Maisine CC y Transcutol HP, la contribución en

porcentaje de cada uno de estos respecto a la señal del PC es de 8.3, 2.4 y 3.4 % respectivamente considerando que se trata de la concentración más elevada de cada excipiente comparada con la más baja de PC.

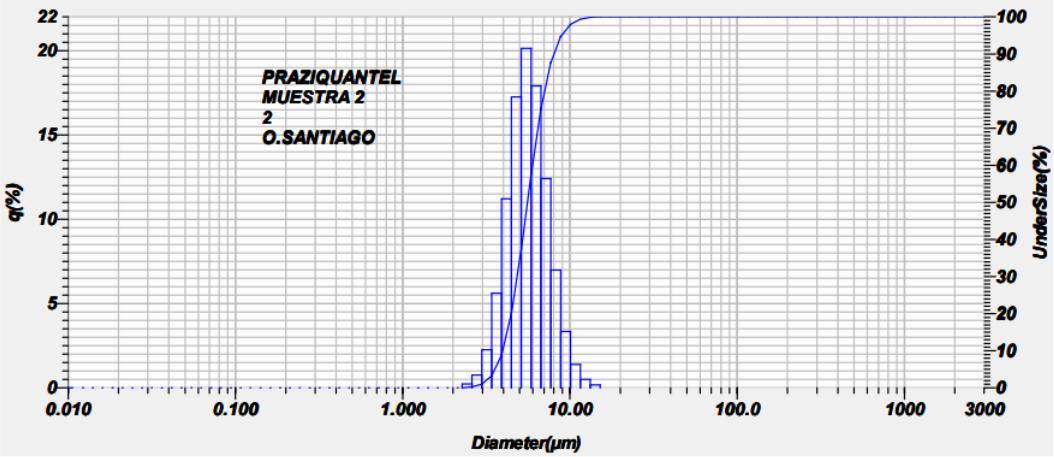


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de polvo de Prazicuantel.

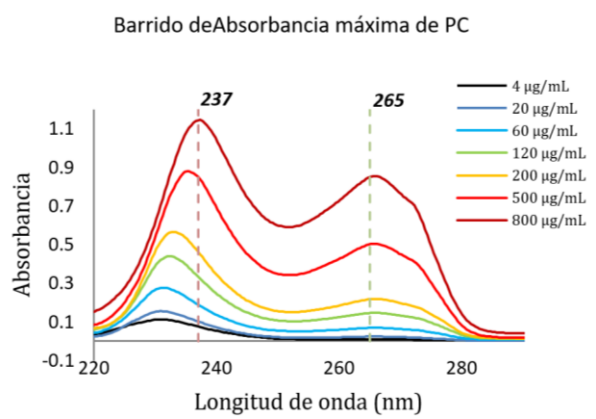


Figura 3. Barrido de absorbancia de PC e influencia de la concentración sobre el patrón de picos de absorbancia máxima.

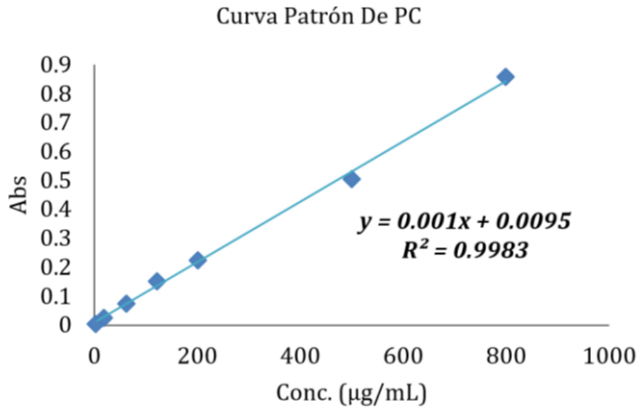


Figura 4. Curva patrón preparada como referencia para la cuantificación de PC.

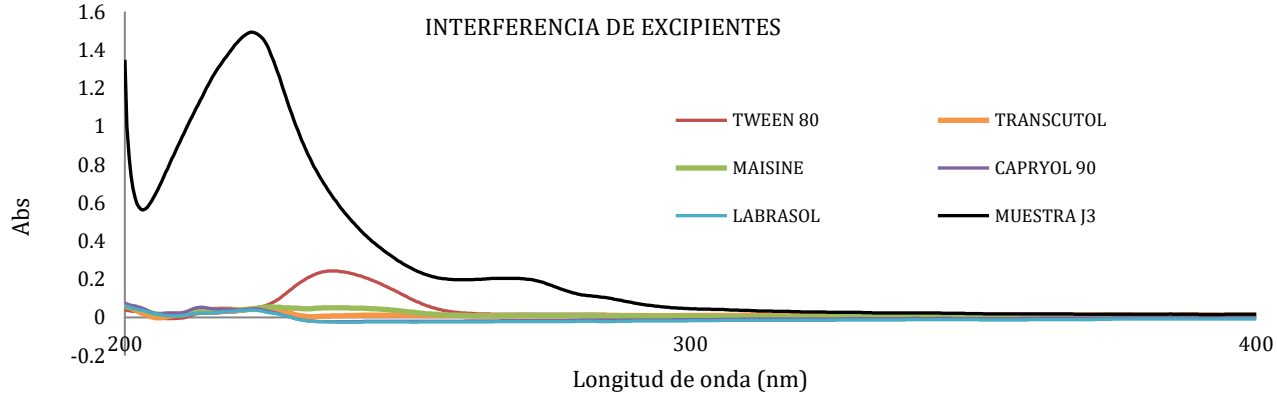


Figura 5. Interferencia de excipientes lipídicos comparada con el barrido de absorbancia para la muestra que presento la menor carga de PC. Todas las muestras fueron preparadas con el mismo factor de dilución.

Solubilidad al equilibrio en diferentes vehículos puros

Los resultados de solubilidad en disolventes orgánicos muestran un aumento de solubilidad conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada de los alcoholes primarios, para los aceites empleados los dos que presentan un mayor aumento de solubilidad del PC son Capryol 90 (Monocaprilato de propilenglicol (tipo II)) y Maisine CC (Monolinoleato de glicerilo), en el caso de los surfactantes tween 80 y Labrasol (Glicéridos de Caprylocaproyl macrogol-8) presentan el mayor aumento de solubilidad, al igual que Transcutol HP (Éter monoetílico de dietilenglicol) para el caso de los co-surfactantes. La selección de estos 5 vehículos oleosos permitirá realizar la construcción de diferentes diagramas de fase ternarios como parte de una estrategia de pre formulación de los sistemas tipo SEDDS que se desean obtener.

Tabla 3. Solubilidad al equilibrio en diferentes vehículos de carácter lipofílicos, así como para diferentes disolventes orgánicos.

Vehículos	Solubilidad [mg/mL]		
	25 °C	37 °C	40 °C
Agua	0.44 ± 0.01	----------	----------
Metanol	118.24 ± 4.22	135.49 ± 2.02	156.95 ± 2.20
Etanol	29.21 ± 0.80	31.50 ± 0.92	33.11 ± 0.34
Propanol	43.26 ± 0.40	48.93 ± 1.49	51.57 ± 0.69
Butanol	58.39 ± 0.63	71.45 ± 0.73	76.95 ± 1.47
Capryol 90	38.26 ± 0.52	76.96 ± 0.69	96.74 ± 1.20
Maisine CC	13.84 ± 0.58	17.39 ± 0.14	19.83 ± 0.45
Labrafac lipophile	12.98 ± 1.10	16.46 ± 0.38	18.25 ± 0.24
Labrasol	28.74 ± 0.41	34.35 ± 0.38	39.30 ± 0.92
Tween 80	26.54 ± 0.69	35.14 ± 0.76	37.64 ± 1.09
Tween 40	23.96 ± 0.38	32.35 ± 0.45	34.83 ± 0.46
Labrafil M 2125 CS	16.22 ± 0.76	20.45 ± 0.52	26.06 ± 0.41
Transcutol HP	31.53 ± 1.07	39.24 ± 0.97	47.27 ± 0.97
PEG 200	20.45 ± 0.31	25.85 ± 0.48	28.12 ± 0.34
Propilenglicol	10.64 ± 1.24	14.05 ± 0.52	16.94 ± 0.31

Construcción de diagramas de fase ternarios

Se establecieron 4 diagramas de fase ternarios empleando los 5 vehículos oleosos seleccionados:

Capryol90/Labrasol/Transcutol,

Capryol90/Tween80/Transcutol,

MaisineCC/Labrasol/Transcutol,

MaisineCC/Tween80/Transcutol.

Se realizó un mapeo seleccionando 10 puntos aleatorios de manera que éstos cubrieran la mayor área posible de la zona de trabajo establecida mostrada en la Figura 6.

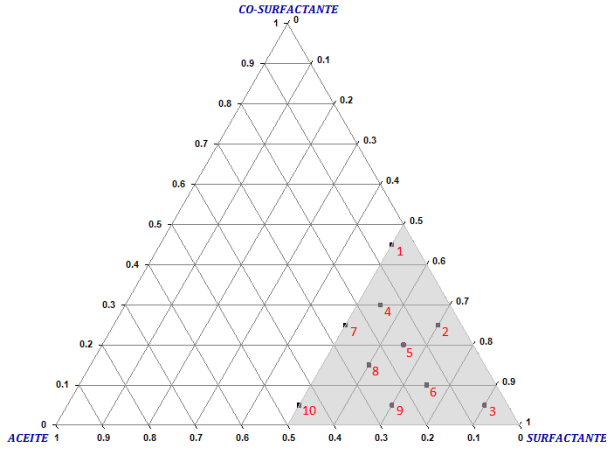


Figura 6. Área de trabajo seleccionada, caracterizada por una concentración de surfactante de 50- 90%, mientras que el aceite y co-surfactante se encuentran en concentraciones de 5-45 %.

Prueba de emulsificación *in vitro*

Los resultados de la prueba de emulsificación *in vitro* sirven como parámetro comparativo de lo que pudiera suceder en un sistema vivo, por lo que esta caracterización es de vital importancia como prueba de aceptación o rechazo de los sistemas preparados.

Los SEDDS forman una emulsión lechosa con un tamaño de gota de 5 a 100 µm; los SNEDDS forman nanoemulsiones con un tamaño de gota de 50 a 300 nm; y los SMEDDS pueden formar microemulsiones muy finas de 5 a 100 nm. Esta característica física es una herramienta de utilidad para conocer si los sistemas formados corresponden a los esperados.

Los sistemas fueron clasificados en una escala de 0-4 según su característica física de opacidad o formación de precipitado al momento de incorporar la fase lipídica a la acuosa según se muestra en la Figura 7.

Los sistemas clasificados de 0-3 según la escala propuesta y que presentaron un proceso de emulsificación en un tiempo menor a 60 segundos fueron seleccionados para seguir con las pruebas de caracterización detamaño de partícula y potencial zeta, mientras que los sistemas que presentaron problemas para dispersar la fase lipídica, generaban fenómenos de separación de fases o daban lugar a la precipitación del principio activo fueron descartadas.

Determinación de tamaño de partícula y potencial zeta

Las formulaciones que presentaron un proceso de emulsificación espontánea en un tiempo menor a 60 segundos fueron caracterizadas para conocer el tamaño de las estructuras formadas en disolución, así como su potencial zeta, uno de los parámetros de mayor importancia a considerar es el PDI (Índice de polidispersidad), ya que dependiendo de su valor da información de la calidad de la muestra, es decir qué tan homogénea es respecto a las poblaciones que la representan.

Un valor de PDI igual o menor a 0.3 se considera aceptable por parte del equipo; por lo tanto las muestras que presentaron un valor de PDI mayor a 0.300 fueron descartadas.

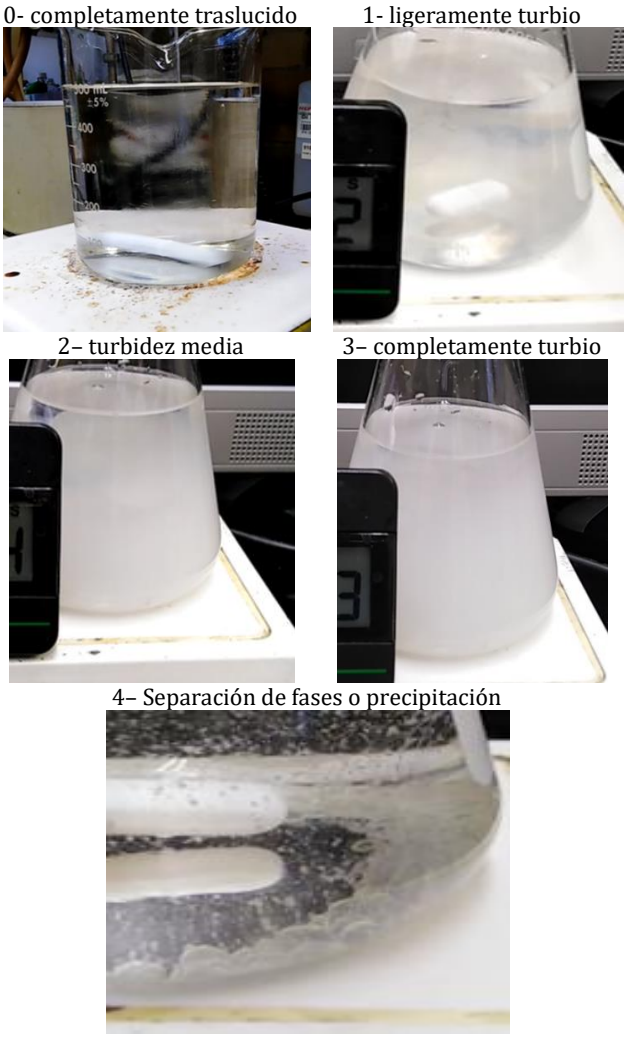


Figura 7. Apariencia de cada uno de los niveles de turbidez según la escala de 0 – 4 que se utilizó para la clasificación de los sistemas preparados.

Las formulaciones seleccionadas mostradas en la tabla 4 presentaron tamaños de partícula inferiores a 350 nm con un PDI menor a 0.300 y potencial zeta variable para las distintas formulaciones.

Perfiles de disolución y permeación en sistema ex-vivo

Se realizó la metodología para las 12 formulaciones presentadas en la tabla 4, de las cuales B1, B4, CI y C2 presentaron un % disuelto menor a la referencia. De las formulaciones que si presentaron un aumento considerable se seleccionaron las que presentaron un mayor aumento para cada uno de los diagramas establecidos. En la Figura 9 se presentan los perfiles de disolución de las formulaciones A2, B2, C3 y D2 al ser las

que presentaron un mayor aumento de % disuelto a un tiempo de 60 minutos.

Tabla 4. Resumen de caracterización fisicoquímica de formulaciones con capacidad de realizar un proceso de emulsificación espontánea, y con potencial para ser vehículos de entrega de PC.

Formulación	T. Emulsif (s)	Apariencia (o-4)	Carga (mg/mL)	Tamaño (nm)	PDI	Potencial Zeta (mV)
A1	9.5 ± 0.8	1	40.1 ± 2.2	337.6 ± 34.1	0.297	-32.2 ±0.3
A2	9.7 ± 1.6	2	35.8 ± 2.4	215.6 ± 4.0	0.288	-22.7 ±0.1
A3	11.8 ± 1.0	2	28.3 ± 0.7	185.4 ± 2.9	0.192	-21.8 ±1.2
B1	28.1 ± 0.5	0	68.6 ± 4.4	113.0 ± 32.4	0.111	-3.6 ± 1.1
B2	34.3 ± 2.1	0	62.4 ± 0.8	51.9 ± 11.2	0.136	-1.4 ± 0.7
B3	44.8 ± 0.2	0	61.5 ± 0.6	75.0 ± 32.3	0.102	-8.1 ± 0.7
B4	26.5 ± 1.9	0	68.0 ± 0.2	55.8 ± 7.5	0.203	-2.3 ± 0.3
C1	11.6 ± 0.2	3	48.6 ± 2.0	188.7 ± 6.0	0.166	-19.8 ± 1.4
C2	7.8 ± 0.8	3	37.9 ± 2.0	168.6 ± 0.2	0.153	-22.7 ± 0.2
C3	7.3 ± 0.1	3	34.8 ± 1.1	161.2 ± 4.5	0.186	-21.2 ± 0.7
D1	35.9 ± 2.2	0	65.4 ± 4.1	123.2 ± 25.8	0.106	-6.1 ± 1.7
D2	31.2 ± 4.8	0	59.1 ± 1.1	113.1 ±1.7	0.136	-10.1 ± 4.3

Estas formulaciones seleccionadas tienen en común una baja cantidad de aceite y proporciones elevadas de agente surfactante y cosurfactante lo que favorece la formación de estructuras micro y nanométricas en tiempos menores a 60 segundos, con lo cual el PC se encuentra disuelto en medios acuosos a tiempos menores que una forma de dosificación convencional como lo son las tabletas, ya que estas últimas deben pasar por un proceso de humectación y disgregación para posteriormente tener al fármaco disuelto en el medio. Es por esto que en intervalos de tiempo de 0 a 10 minutos los sistemas SEDDS alcanzan porcentajes de disolución mayores a la referencia, lo cual es indicativo de una mayor eficiencia y un mayor aumento de la biodisponibilidad del PC para ser absorbido en el tracto gastrointestinal.

Para el protocolo de permeación en un sistema ex-vivo utilizando la primera porción de intestino delgado porcino de establecieron 4 sistemas de estudio los cuales fueron un Control sin Prazicuantel, Prazicuantel como materia prima, Tabletas de Prazicuantel (Cisticid 600 mg) y la formulación B2 para observar el comportamiento del proceso de permeación en los sistemas tipo SEDDS, para los tres sistemas con PC se establecieron cantidades de muestra diferentes para que dentro del saco intestinal estuviera presente la misma cantidad de PC a tiempo cero y pudieran ser comparables los tres sistemas, evitando diferencias en la saturación de los sistemas considerando la concentración del fármaco. Para cada muestra se realizo el protocolo por triplicado monitoreando la concentración de PC en el medio externo del saco intestinal, los resultados se muestran en la Figura 9.

Analizando los resultados se puede notar que, de los tres sistemas de estudio, la formulación B2 es la que presenta el mayor porcentaje de permeación al término del tiempo de estudio, seguida del medicamento de referencia y por último el Prazicuantel como materia prima. Durante los primeros 10 minutos no se observa una diferencia significativa, a tiempos posteriores la formulación B2 muestra una ventaja sobre la forma de dosificación convencional.

Esta diferencia se debe a la capacidad de los sistemas SEDDS para aumentar la capacidad de solubilización del PC en el medio acuoso y de esta manera se encuentre disponible para ser transportado del interior del saco intestinal hacia el medio exterior. Con lo cual queda evidenciada la ventaja de los sistemas desarrollados para aumentar la solubilidad y biodisponibilidad oral del Prazicuantel.

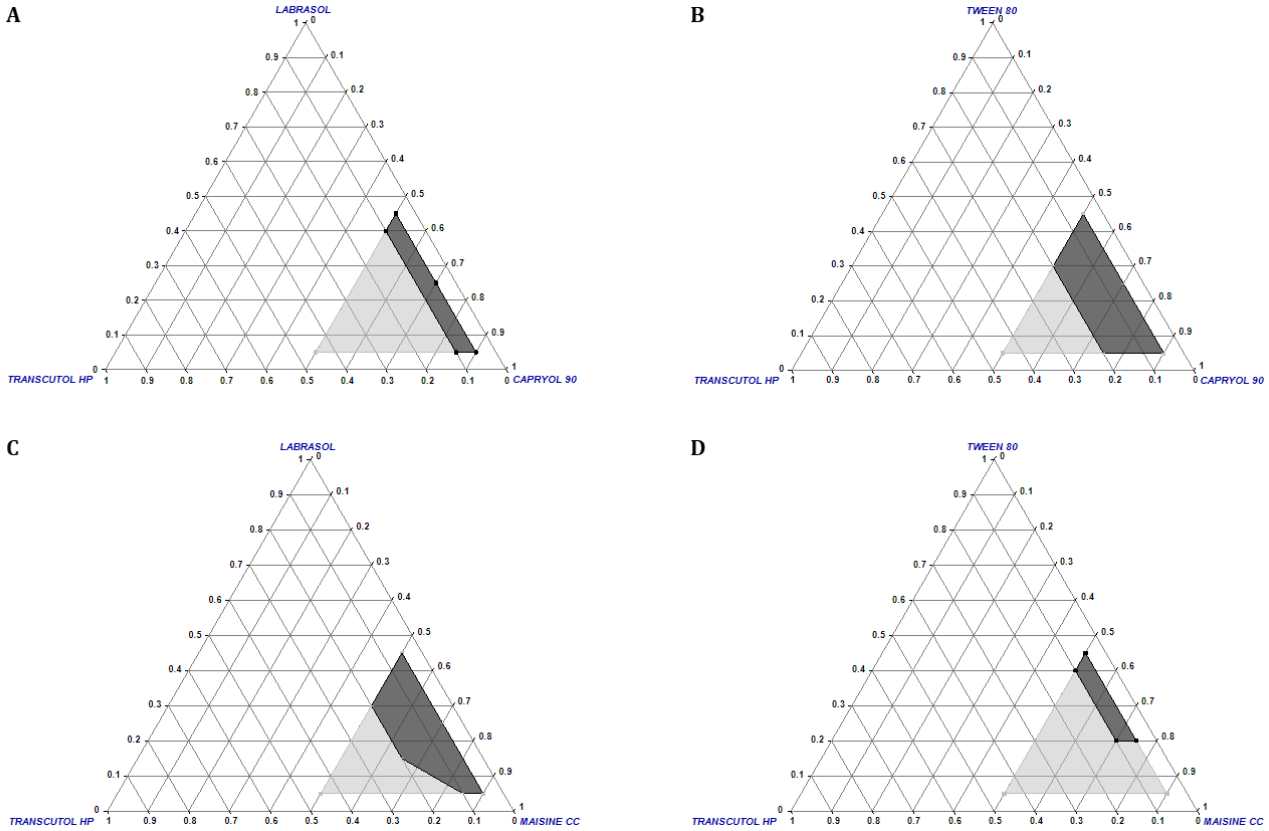


Figura 8. Zonas de autoemulsificación para los 4 diagramas construidos representadas por la zona de color negro, donde:

A) Capryol90 / Labraso l/ Transcutol HP, **B)** Capryol90 / Tween80 / Transcutol HP, **C)** MaisineCC / Labrasol / Transcutol HP y **D)** MaisineCC/Tween80/Transcutol HP.

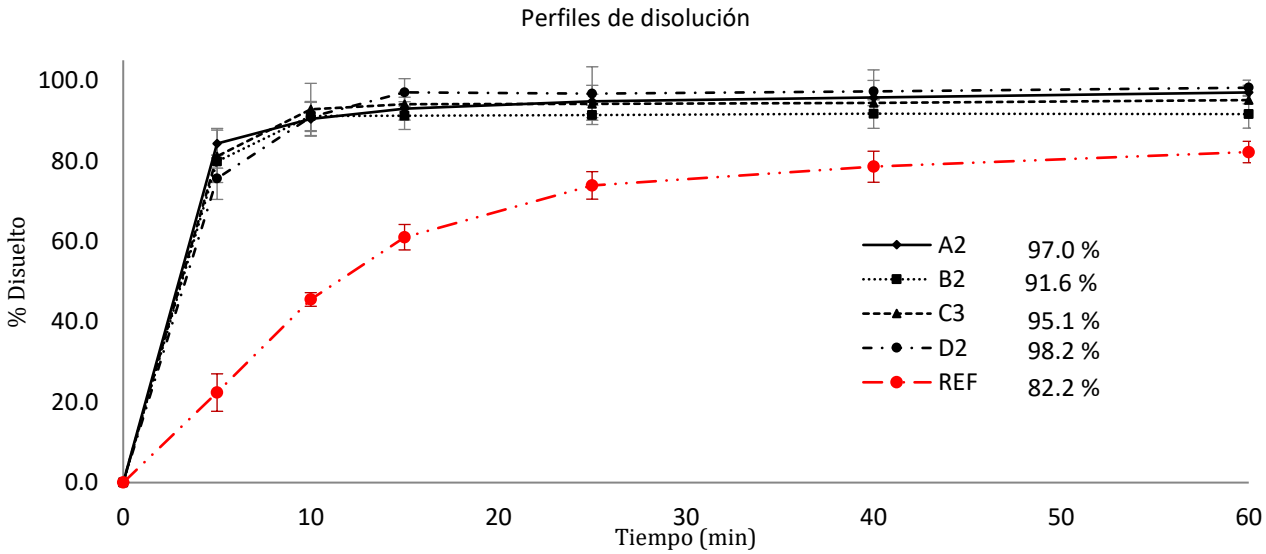


Figura 9. Perfiles de disolución de las formulaciones que presentaron el mayor aumento de % disuelto comparadas con la referencia comercial.

Conclusiones

Se establecieron cuatro zonas en los diagramas de fase ternarios en las cuales las mezclas presentan un proceso de emulsificación espontánea en tiempos menores a los 60 segundos, se establecieron 12 formulaciones con tamaños de partícula inferiores a 350 nm y potenciales zeta de -1.4 a -32.2 mV. Los sistemas obtenidos presentaron un incremento de solubilidad del Prazicuantel de 70 a 175 veces comparadas con el agua. Las formulaciones A2, B2, C3 y D2 presentaron un aumento de porcentaje disuelto comparadas con el medicamento de referencia Cisticid tabletas 600 mg. Los perfiles de permeación demostraron que existe un incremento de la biodisponibilidad por parte de los sistemas SEDDS desarrollados para un fármaco clase II.

Referencias

Atef E, Belmonte A. (2008). Formulation and in vitro and in vivo characterization of a phenytoin self-emulsifying drug delivery system (SEDDS). *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 35, 4:257-263.

Czajkowska-Kośnik A., Szekalska M., Amelian A., Szymańska E. and Winnicka K. (2015). Development and Evaluation of Liquid and Solid Self-Emulsifying Drug Delivery Systems for Atorvastatin. *Molecules*, 20(12).

Feeney OM, Crum MF, McEvoy CL, Trevaskis NL, Hywel D.Williams ColinW. Pouton William N.(2016). 50 years of oral lipid-based formulations: Provenance, progress and future perspectives. *Advanced Drug Delivery Reviews* 101, 167–194.

Ferreira CS, Rezende P, Luciana N, Tiago M.F, Silmara M, Bani C, Vinicius M. (2018). Solid dispersion of praziquantel enhanced solubility and improve the efficacy of the schistosomiasis treatment. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 45, 124–134.

Hauss, D. J. (2007). Oral lipid-based formulations. *Advanced drug delivery reviews*, 59, 107- 123, 667–676.

Kanchan K, Sunny C, Deepika D, Saurabh A, Roop K (2010). Self-Micro Emulsifying Drug Delivery Systems: A Strategy to Improve Oral Bioavailability. *Drug Discovery Today* 15.

M. Lindenberg, S. Kopp, J.B. Dressman. (2004). Classification of orally administered drugs on the World Health Organization Model list of essential medicines according to the biopharmaceutics classification system. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 58,2: 265–278.

Passerini, N., Albertini, B., Perissutti, B., Rodriguez, L. (2006). Evaluation of melt granulation and ultrasonic spray congealing as techniques to enhance the dissolution of praziquantel. *Int. J. Pharm*. 318, 92–102.

Qureshi MJ, Mallikarjun C, Kian WG. (2015). Enhancement of solubility and therapeutic potential of poorly soluble lovastatin by SMEDDS formulation adsorbed on directly compressed spray dried magnesium aluminometasilicate liquid loadable tablets: A study in diet induced hyperlipidemic rabbits. *Asian journal of pharmaceutical sciences*10, 40-56.

Robinson JR. (1996). Introduction: semi-solid formulations for oral drug delivery. *Bull TechGattefosse* 89, 11-13.

Shakel F., Haq N., Alanazi F. and Alsarra I. (2013). Impact of various nonionic surfactants on self-nanoemulsification efficiency of two grades of Capryol (Capryol90 and Capryol-PGMC). *Journal of Molecular Liquids*, 182, 57-63

Venkata R, Basanth B, Raju J, Ram K, Suresh B. (2013). Gelucire 44/14 and labrasol based solid self-emulsifying drug delivery system: formulation and evaluation. *Journal of Pharmaceutical Investigation* 43, 185–196.

WHO model list of essential medicines, 19 ed. (April 2015-Revised June 2015)

Williams H., Trevaskis N., Charman S., Shanker R., Charman W., Pouton C. and Porter C. (2013). Strategies to Address Low Drug Solubility in Discovery and Development. *Pharmacological Reviews*, 65(1), 315–499.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Embrioprotección del suero de leche en desarrollo embrionario de *Gallus gallus domesticus* expuestos a diclofenaco

Arellano Flores José Alberto, Grande García Jocelyne Nayelli, Aguilar Amezcua Claudia Veronica, Chirino Galindo Gladys*.

Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Morfología y Función, Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus. Av. De los Barrios Número 1, Tlalnepantla de Baz, Estado de México. C.P. 54090. México.

* Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:
05/agosto/2019

Aceptado:
07/noviembre/2019

Palabras clave:
Teratogénesis, diclofenaco, embrioprotector.

Keywords:
Teratogenesis, diclofenac, embryoprotector.

RESUMEN

En México, gran parte de los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) son de libre venta, como es el caso del diclofenaco, que provoca malformaciones durante el desarrollo embrionario. El presente trabajo muestra los efectos del diclofenaco como teratógeno y del suero de leche bovino ácido (SL) como embrioprotector en *Gallus gallus domesticus*. Se utilizaron huevos fértiles, tratados con 25 µL de diclofenaco + 25 µL de SL y con 25µL de diclofenaco, evaluados en dos periodos de incubación (7 y 14 días). Los factores considerados fueron: talla, peso y malformaciones anatómicas e histológicas. Los embriones tratados con diclofenaco presentaron sangrado, baja significativa en peso y talla, microcefalia, gastrosquisis y anoftalmia; mientras que con la presencia de SL, se presentó sangrado ligero. Se concluye que el SL es una alternativa embrioprotectora, de bajo costo, para la teratogénesis por efecto del diclofenaco.

ABSTRACT

In Mexico, most of the nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are free sale, as in the case of diclofenac, that causes malformations during embryonic development. This manuscript describes the effects of the diclofenac as teratogen and of the bovine acid whey (W) as embryo protector in *Gallus gallus domesticus*, They were used fertilized eggs, treaties with 25 µL of diclofenac + 25 µL of W and with 25µL of diclofenac, evaluated in two incubation periods (7 and 14 days). The factors considered were: size, weight and malformations (anatomical and histological). The embryos treaties with diclofenac presented bleeding, significate decrease in size and weight, microcephaly, gastroschisis and anophthalmia; meanwhile with W, presented a slight bleeding. It is conclude that W is an alternative as low-cost embryo protector for the teratogenesis by diclofenac effects.

Introducción

El desarrollo embrionario es una etapa muy susceptible a variaciones; la administración de fármacos en este periodo, puede causar daños severos (Sánchez-Rodríguez *et al*., 2013). Numerosos estudios han demostrado que existe una alta ingesta de medicamentos durante el embarazo; en una encuesta realizada por la Organización Mundial de la Salud se concluyó que aproximadamente el 86% de las gestantes consumen algún tipo de medicina (Lerman, 2014).

La sintomatología materna resultante de algunas enfermedades, se relaciona con el índice de malformaciones en el desarrollo embrionario, esto se debe a que algunos medicamentos de control, son considerados sustancias teratogénicas, es decir, producen alguna alteración morfológica, bioquímica o funcional en el embrión, produciendo focomelia en cambios mayores o, retraso en el desarrollo del comportamiento en casos menores (Pérez *et al.*, 2002), particularmente durante la primera semana (periodo de implantación) y en semanas continuas hasta la culminación del periodo de organogénesis (Orueta, 2007). En México, alrededor del 65% de las deformaciones están indefinidas, por lo que faltan investigaciones concentradas en la detección de malformaciones congénitas y sus respectivas variables (Rodríguez *et al.*, 2000).

El potencial teratogénico se clasifica en cinco categorías otorgadas por la FDA (por su siglas en inglés; Food and Drugs Administration). Los pertenecientes al rango A no cuentan con evidencia de riesgo para el feto durante el primer trimestre en estudios con humanos; en el B los estudios en animales no indican riesgo, pero aún no se prueba en mujeres, o bien, hay adversidades animales que aún no son demostradas en nuestra especie. Los del grupo C refieren efectos teratogénicos o embriocidas en animales pero no cuentan con la comprobación humana, o carecen de estudios en ambas ramas. Los medicamentos de la categoría D son aceptables en situaciones graves, a pesar del riesgo fetal humano que conllevan; mientras que en los X, las anormalidades superan los posibles beneficios ante cualquier situación (FDA, 2012).

Por lo mismo en el embarazo, es un grave riesgo de salud, la fácil adquisición de antiinflamatorios no esteroideos (AINEs) con actividades analgésicas y antipiréticas como el diclofenaco, que si bien pertenece a la categoría teratogénica C, aumenta a D en el tercer trimestre de embarazo (FDA, 2012); este fármaco es suministrado para inflamación postraumática o postoperatoria, migraña, enfermedades reumáticas, artritis entre otras (AEMyPS, 2016).

Geverek *et al*., en 2014, realizaron estudios experimentales en fetos de rata demostrando que el tratamiento con antinflamatorios no esteroideos, como el diclofenaco, provocan el cierre del conducto arterioso, hipertensión arterial pulmonar, pérdida de células de Purkinje en el cerebelo, disminución del número de células piramidales y granulares en la formación del hipocampo, supresión de nuevas células y gastrosquisis.

Ertekin *et al*., en 2018, administraron diferentes dosis de diclofenaco en un modelo de pollo para ver afectaciones en tubo neural, observando un crecimiento lento del mismo, además del poco desarrollo del número de somitas.

En los últimos años, la investigación de la dismorfogénesis, pretende proteger e incluso revertir el daño embrionario por la interacción con teratógenos. Como alternativa para contrarrestar la oxidación se han usado suplementos alimenticios (Comhair y Erzurum, 2001; Lin *et al.*, 2013), destacando los productos naturales y económicos como el suero de leche bovino, considerado producto de desecho en la industria láctea, pero estudiado por sus grandes propiedades proteicas y nutricionales, e implementado para la prevención del cáncer de mama, colon y próstata, en el aumento de vulnerabilidad de células tumorales, tratamientos de VIH, además, posee efectos inmunomoduladores, prebióticos, antivirales, antimicrobianos, antioxidantes, asimismo incrementa la saciedad debido al nivel de aminoácidos, vitaminas y minerales, aumentando la absorción de calcio, agua y sodio en el intestino y estimulando el crecimiento y diferenciación ósea (Hernández y Vélez, 2014; Poveda, 2013*)*.

En el desarrollo embrionario hay diversos modelos de estudio: la rata y el ratón, en mamíferos; las lagartijas en reptiles; y el pollo en aves; este último ha sido muy estudiado debido a su rápido crecimiento para la obtención de embriones (se pueden observar desde el día 4 al día 21); además el embrión de pollo es similar al de humano, en etapas tempranas, y es económico (Palomar *et al*., 2016).

Por lo cual la finalidad del presente trabajo fue determinar el efecto embrioprotector del suero de leche bovino en el desarrollo embrionario *in vivo* de *Gallus gallus domesticus* tratado con diclofenaco.

Metodología

Obtención de fármaco y material biológico

Se utilizó diclofenaco inyectable de AMSA Laboratorios; suero de leche bovino ácido que fue adquirido en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo Cuatro, UNAM, y se obtuvieron 68 huevos de *G. gallus domesticus* fértiles adquiridos en la granja ALPES.

Distribución de los huevos fértiles

Los huevos, se enumeraron, se pesaron en una balanza semianalítica, se midieron con un Vernier y se les marcó la zona de cámara de aire con un lápiz. Posteriormente, se distribuyeron en cuatro grupos al azar y empleando una campana de flujo laminar de la marca Veco, se realizó un pequeño orificio en la zona antes marcada, con ayuda de una aguja de disección; consecutivamente, con una microjeringa de 250 µL se administraron los tratamientos correspondientes a cada grupo (Tabla 1) y los orificios se sellaron con cinta adhesiva. Los sujetos experimentales se mantuvieron en una incubadora bajo condiciones controladas de luz (12x12hrs), humedad (60%) y temperatura (37°C).

Tabla 1. Descripción del diseño experimental implementado en huevos de *Gallus gallus domesticus*.

Tratamiento	Sujetos experimentales	Descripción
Grupo control	16	-Se incubaron sin añadir alguna sustancia.
Grupo diclofenaco	18	-Se administraron 25 µL de diclofenaco inyectable a las 48 hrs de incubación.
Grupo suero de leche	16	-Se administraron 25µL de suero de leche bovino ácido a las 24 hrs de incubación.
Grupo diclofenaco con suero de leche bovino ácido	18	-Se administraron 25µL de suero de leche bovino ácido a las 24 hrs de incubación, y 24 hrs después se administraron 25 µL de diclofenaco inyectable.

Tratamientos experimentales

A su vez, cada grupo o tratamiento de huevos, se dividieron en dos partes iguales al azar; el primer grupo de huevos, tuvo un periodo de incubación de siete días, correspondientes al estadio embrionario 31 con base a la clasificación que desarrollaron en 1951 Hamburger y Hamilton, mientras que el otro grupo o la otra mitad, tuvo una incubación interrumpida al día 14, correspondiente al estadio 40.

Una vez interrumpida la incubación, se registró el peso y la longitud ápico-caudal de los embriones con una balanza semianalítica y un vernier, subsiguientemente, se evaluaron los caracteres anatómicos macroscópicos con un microscopio estereoscópico Leica MZ6.

Los sujetos experimentales provenientes del estadio 31 fueron fijados con formol al 5% y tratados de acuerdo a la técnica histológica de rutina, utilizando un microtomo Leica RM2125 RTS y bálsamo de Canadá. Las fotografías de los cortes histológicos fueron adquiridas con una cámara Leica EC 3 adaptada a un microscopio Leica DM 500.

Por otra parte, los organismos provenientes del estadio 40 fueron fijados con solución de Bouin (formol, ácido pícrico y ácido acético) y tomados para realizar cortes anatómicos por el método de Hashizume *et al.,* (1993), los cuales fueron evaluados y fotografiados en un microscopio estereoscópico Leica MZ6.

Análisis estadístico

Se compararon los resultados visual y estadísticamente por ANOVA simple y LSD $p<0.05$.

Resultados y discusión

En los embriones interrumpidos en el día 7 de incubación, bajo el tratamiento con diclofenaco, un sujeto experimental presentó anoftalmia y otro, una abundante hemorragia (Figura 1.B); en el tercer tratamiento se presenta una hemorragia no severa (Figura 1.C).

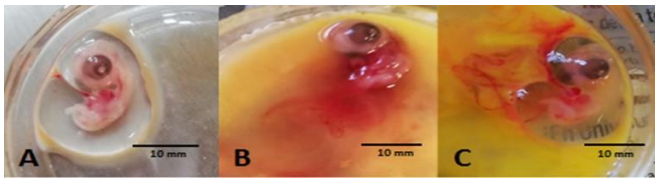


Figura 1. Embrión de *Gallus gallus domesticus* al día 7 de incubación (A), tratado con diclofenaco (B), y con suero de leche bovino y diclofenaco (C).

Los embriones en estadio 40, tratados con diclofenaco presentaron gastrosquisis y hemorragia (Figura 2.B), en cambio, el tercer grupo experimental (Figura 2.C) no muestra diferencias significativas con respecto al grupo control (Figura 2.A).

Si bien no se conocen fehacientemente los factores que ocasionan gastrosquisis, la teoría más aceptada dice que se debe a la ruptura de una hernia fisiológica (Beaudoin, 2018) posiblemente ocasionada por una exposición teratogénica durante la embriogénesis (Duhamel, 1963); además, Hernández (2010) señala que la gastrosquisis está asociada a la baja cantidad de antioxidantes.

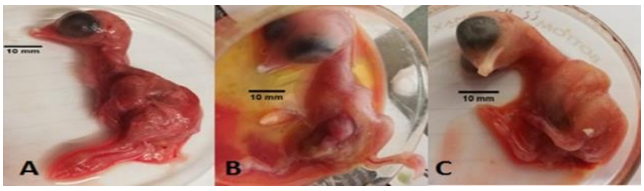


Figura 2. Embrión de *Gallus gallus domesticus* al día 14 (A), tratado con diclofenaco (B), y con suero de leche y diclofenaco (C).

En los embriones a día 7, hubo una diferencia significativa en peso (Figura 3.A) y talla (Figura 3.B) contrastado con el control y al tratamiento con suero de leche bovino, mientras que en los embriones al día 14 se mantuvo la baja significativa en peso (Figura 3.C) y talla (Figura 3.D) entre el tratamiento con diclofenaco y el control, al igual que con el tratamiento con diclofenaco y el tratamiento suero de leche bovino con diclofenaco.

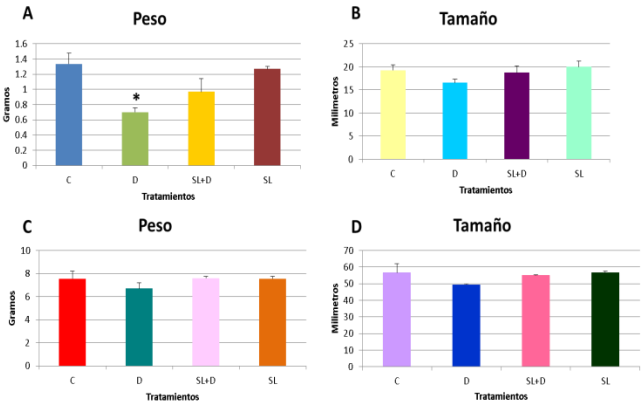


Figura 3. Morfometría corporal en embriones de *Gallus gallus domesticus,* peso (A) y talla (B) a día 7 de incubación; peso (C) y talla (D) a día 14 de incubación.

En los cortes histológicos realizados con los sujetos experimentales incubados hasta el estadio 31, el tratamiento de suero de leche con diclofenaco mostró un retraso en el desarrollo del ojo, que podría culminar en un ojo saludable, o bien, producir microftalmia (Figura 4.C). Por otra parte, el embrión tratado con diclofenaco presenta ausencia completa del globo ocular, es decir, anoftalmia (Figura 4.B).

La anoftalmia y microftalmia adquiridas están directamente relacionadas con la exposición de teratógenos en el desarrollo embrionario, debido al hipodesarrollo en el glóbulo ocular (Navas y Hernández, 2008; Rojas et al., 2016).

Figura 4. Corte sagital de ojo de embrión de *Gallus gallus domesticus* al día 7 de incubación (A), tratado con diclofenaco (B) y tratado con suero de leche y diclofenaco (C).

Los cortes sagitales de mesencéfalo señalan una posible apoptosis neuronal, principalmente en el tratamiento con diclofenaco (Figura 5.B, Figura 6.B), si bien en el tratamiento de suero de leche con diclofenaco, también hay baja cantidad neuronal, no representa una malformación mortal (Figura 5.C, Figura 6.C).

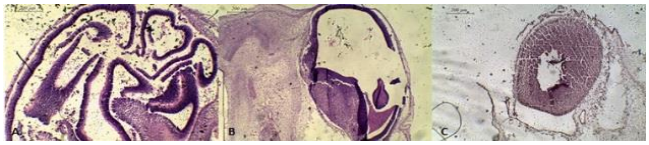


Figura 5. Corte sagital de mesencéfalo de embrión de *Gallus gallus domesticus* al día 7 de incubación (A), tratado con diclofenaco (B) y tratado con suero de leche y diclofenaco (C).

De acuerdo con Tood y Sorkin (1988), el diclofenaco provoca sangrado e induce estrés oxidativo al inhibir la síntesis de prostaglandinas, causando daño celular y apoptosis (Singh et al. 2013), explicando el bajo contenido neuronal (Figura 6.B).

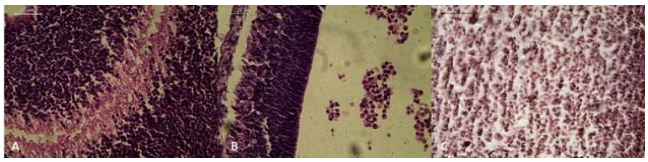


Figura 6. Corte sagital de neuronas de embrión de *Gallus gallus domesticus* al día 7 de incubación (A), tratado con diclofenaco (B) y tratado con suero de leche y diclofenaco (C).

El corazón en el tratamiento con suero de leche bovino y diclofenaco se presentó en posición adecuada con retraso en el desarrollo (Figura 7.C), sin embargo, en el

tratamiento de diclofenaco, este se encontró en la región ventral (Figura 7.B).

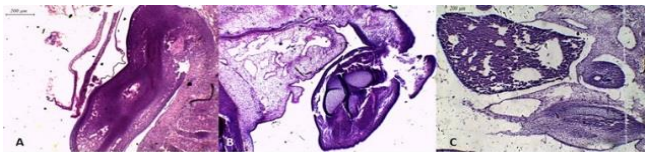


Figura 7. Corte sagital de corazón de embrión de *Gallus gallus domesticus* al día 7 de incubación (A), tratado con diclofenaco (B) y tratado con suero de leche y diclofenaco (C).

En los cortes transversales de cabeza no hubo diferencias notables entre el grupo control y el tratamiento de suero de leche bovino con diclofenaco, sin embargo en el tratamiento de diclofenaco se notó atresia esofágica (Figura 8.C).

La atresia esofágica no tiene una epidemiología concreta, pero se ha sugerido que se debe a una exposición teratógena en la embriogénesis, provocando la alteración endodérmica por falla en la migración de los pliegues laterales o por una detención del crecimiento en el momento de la evaginación (García y Gutiérrez, 2011).

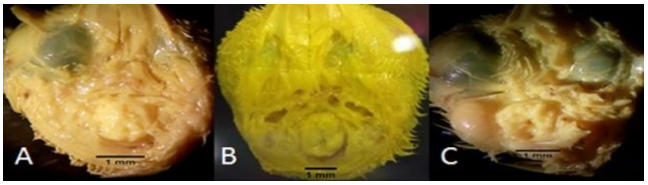


Figura 8. Corte transversal de cabeza en embriones de *Gallus gallus domesticus* en estadio 40 de incubación (A), en tratamiento con diclofenaco (B) y tratamiento con suero de leche bovino y diclofenaco (C).

Por último, el tratamiento con diclofenaco disminuyó significativamente la longitud (Figura 10.A) y anchura del cerebro (Figura 10.B), indicando microcefalia (Figura 9.C).

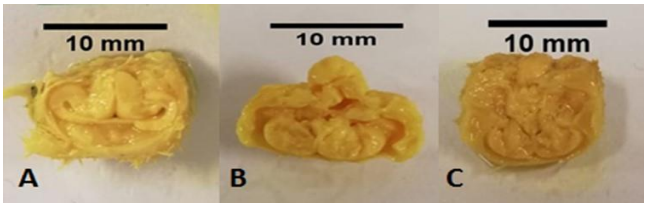


Figura 9. Corte coronal de cerebro en embriones de *Gallus gallus domesticus* en estadio 40 de incubación (A), en tratamiento con diclofenaco (B) y tratamiento con suero de leche bovino y diclofenaco (C). Microcefalia observable en tratamiento con diclofenaco (B).

Macedo (2012) dicta que las EROs modulan la producción de hormonas del crecimiento, por ende al existir un exceso de las mismas en un cuerpo no desarrollado puede desencadenar baja significativa en talla y peso, así como una desnutrición severa que puede culminar con afecciones como microcefalia, como se presenta en los resultados también obtenidos por Singh et al. (2013) y Cardoso et al. (2017).

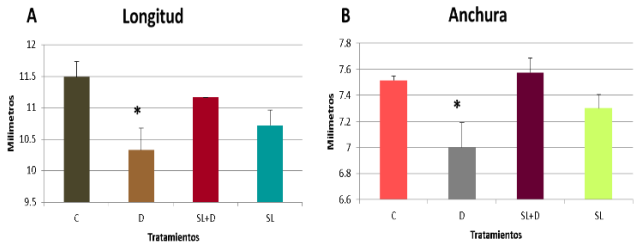


Figura 10. Morfometría cerebral en embriones de *Gallus gallus domesticus*, longitud (A) y anchura (B) en estadio embrionario 40.

Por lo tanto, los resultados obtenidos en el desarrollo embrionario del tercer grupo experimental, se explica por el efecto del suero de leche bovino ácido, que presenta alta cantidad de nutrientes, entre los que destacan la lactoperoxidasa, lactoferrina, albúminas, inmunoglobulinas y glicomacropéptidos, que previenen el daño por EROs, manteniendo altos los niveles intracelulares de glutatión y supliendo la lactoferrina por actividad antioxidante adicional (Marshall, 2004; Hernández y Vélez, 2014) logrando sesgar los efectos perjudiciales del diclofenaco, que resulta ser teratogénico desde las primeras etapas del desarrollo embrionario.

Conclusiones

El efecto teratogénico del diclofenaco se presenta desde los primeros estadios del desarrollo embrionario de *Gallus gallus domesticus*, causando sangrado abundante en pared abdominal, baja significativa en talla y peso, anoftalmia, microftalmia, atresia esofágica, gastrosquisis, microcefalia, y apoptosis neuronal. El suero de leche bovino ácido demostró un efecto embrioprotector, ya que reduce e inhibe los efectos del agente teratogénico.

Debido a las características metodológicas del presente trabajo, es necesario incursionar en los efectos del diclofenaco con diferentes sujetos experimentales, así mismo resulta imprescindible ahondar en las cualidades embrioprotectoras del suero de leche bovino para inhibir los efectos de otros agentes teratógenos.

Agradecimientos

Al Dr. Martin Palomar Morales por la disponibilidad, paciencia y enseñanza. A Javier Grande García por la facilitación de material.

Referencias

Agencia española de medicamentos y productos sanitarios [AEMyPS]. (2016). Ficha técnica de Diclofenaco. Ministerio de sanidad, política social e igualdad. Laboratorio Stada. España. Recuperado el 20 de septiembre del 2018, de https://cima.aemps.es/cima/pdfs/es/ft/63750/63750_ft.pdf

Beaudoin S. (2018). Insights into the etiology and embryology of gastroschisis. *Seminars in Pediatric Surgery,* 27: 283-288.

Cardoso J., Islas H., SanJuan N., Montero E., Galar M., García S., Elizalde A., Dublán O., Gómez L. (2017). Comparative study of diclofenac-induced embryotoxicity and teratogenesis in Xenopus laevis and Lithobates catesbeianus, using the frog embryo teratogenesis assay: Xenopus (FETAX). *Science of the Total Environment,* 574: 467-475.

Comhair S., Erzurum S. (2001). Antioxidant responses to oxidant-mediated lung diseases. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physioloy,* 283: 246-255.

Duhamel B. (1963). Embryology of exomphalos and allied malformations. *Arch. Dis. Child.*, 38:142-147.

Ertekin, T., Bilir, A., Aslan, E., Koca, B., Turamanlar, O., Ertekin, A., & Albay, S. (2018). The effect of diclofenac sodium on neural tube development in the early stage of chick embryos. *Folia Morphol*. 2019; 78 (2): 307-313. DOI: 105603

FDA. (2012). Guía de clasificación teratogénica FDA. International Medical Texts, 15 pp. Chile. Recuperado el 23 de agosto del 2018, de https://www.doctoraugustopereira.com/app/download/5787150225/fda.pdf

García H., Gutiérrez M. (2011). Manejo multidisciplinario de los pacientes con atresia de esófago. *Bol. Med. Hosp. Infant. Mex.,* 68(6):467-475.

Geverek, F., Kara, M., Ragbetli, M., Aslan, H. (2014). Effects of prenatally exposed diclofenac sodium on rat heart tissue: a stereological and histological study. Turk J Med Sci(45), 474-480.

Hamburger, V & Hamilton H.L. (1992). A series of normal stages in the development of the chick embryo. 1951. *Dev. Dyn., 195*, 231-72. DOI. 1304821.

Hazhisume R., Noda A., Itoh Y., Masui S., Oka M. (1993). A Method for detecting malformations in chicken embryos. *Research Institute for Animal Science in Biochemistry and Toxicology*, 30: 298-305.

Hernández D., Elizondo G., Barrón C., Martínez L., Villarreal L. (2010). Aumento de la incidencia de gastrosquisis en un hospital de alta especialidad al norte de México. *Revista Medicina Universitaria,* 12(48): 159-164.

Hernández M., Vélez, J. (2014). Suero de leche y su aplicación en la elaboración de alimentos funcionales. *Temas selectos de ingeniería de alimentos,* 8: 13-22.

Lin C., Yon J., Young A., Geol J., Young K., Jun B., Won Y., Nam S. (2013). Antiteratogenic effects of B-Carotene in cultured mouse embryos exposed to nicotine. *Evidence-based complementary and alternative medicine.* 2013: 1-11.

Lerman D. (2014). Uso de fármacos durante el embarazo. *Syllabus*, 31(3): 23-26.

López V., Castro C., Venegas V. (2011) Nuevas hipótesis embriológicas, genética y epidemiología de la gastrosquisis. *Bol. Med. Hosp. Infant. Mex.,* 68(3): 245-252.

Macedo-Márquez A. (2012). La producción de especies reactivas de oxígeno (EROs) en las mitocondrias de Saccharomyces cerevisiae. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*. 15(2):97-103.

Marshall K. (2004). Therapeutic Applications of Whey Protein. *Alternative Medicine Review,* 9(2): 136-156.

Navas M. C., Hernández S. J. (2008). Anoftalmia y microftalmia: descripción, diagnóstico y conducta de tratamiento. *Rev. Mex. Oftalmol.,* 82(4): 205-209.

Orueta R. (2007). Empleo de fármacos en embarazo y lactancia, 13 pp. España. Recuperado el 2 de diciembre del 2018, de https://www.paho.org/els/index.php?option=com_docman&view=download&alias=497-2011-3-3-2-farmacos-en-embarazo-y-lactancia&category_slug=isan&Itemid=364.

Palomar, M.M., Chirino, G.G., Álvarez, R.C., Villanueva, S.M. (2016). *Embriología y Teratología: Manual de animales de laboratorio*. México: FES, Iztacala.

Pérez L., Allende M., Agustin F., Palomo P., (2002) Teratogénesis: clasificaciones. *Farmacia Hospitalaria,* 26(3): 135-198.

Poveda E. (2013). Suero lácteo, generalidades y potencial uso como fuente de calcio de alta biodisponibilidad. *Revista Chilena de Nutrición,* 40(4):397-403.

Rodríguez M., Tamayo M., Rivadeneira F. (2000). Agentes teratogénicos y teratogenicidad. Derecho a vivir en desventaja, 30 pp. Colombia. Recuperado el 1 de diciembre del 2018, de http://www.javeriana.edu.co/documents/5782625/5901279/10+-+Teratogeno.pdf/8d22feb3-096b-4ddf-b31c-94a9bba1357c

Rojas I., Turiño H., Ramírez L., Duperet D., Carrazana Y. M., Rodríguez S. (2016). Manejo clinicoquirúrgico de la anoftalmia y de la microftalmia congénitas. *Revista Cubana de Oftalmología,* 29(4): 663-673.

Sánchez-Rodríguez , G., Luévanos-Gurrola, K., Ramírez-Cázares , A., Rodríguez-Bonito , R., & Rodríguez-Balderrama, I. (2013). Malformaciones congénitas asociadas al uso de misoprostol: Reporte de dos casos. *Rev Mex Neuroci*, 14(1), 50-53.

Singh G., Maurya R., Kumar A., Sinha N., (2013). Role of apoptosis in mediating diclofenac-inducer teratogenesis: An in vitro approach. *Toxicol. Ind. Health,* 31(7):614-23.

Tood P. A., Sorkin E. M. (1988). Diclofenac sodium. A reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and theraputic effecacy. *Drugs,* 35: 244 – 285.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Toxicidad de malatión en gónada y alevines de *Poecilia reticulata* hembra

Lopez Duran Abigail, Sa nchez Pastrana Brandon Levicarim, Chirino Galindo Gladys, Palomar Morales Martín*

UNAM. Departamento de Biologı a, FES Iztacala; Avenida de los Barrios no. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, C.P. 54090, Estado de Mexico, Mexico.

* Autor para correspondencia: palomarmoralesmartin@gmail.com

Recibido:
04/agosto/2019

Aceptado:
05/noviembre/2019

Palabras clave:
Poecilia reticulata, malatión, daño gonadal

Keywords:
Poecilia reticulata, malathion, gonadal damage

RESUMEN

El malatión es un pesticida muy tóxico, se sabe que daña diferentes órganos y procesos biológicos de los organismos acuáticos; particularmente puede causar daño hepático, cardiaco y reproductivo. El propósito de éste trabajo fue demostrar que la aplicación de malatión a hembras de *Poecilia reticulata* afecta la histología normal de gónada y alevines, para lo cual el malatión fue aplicado en las peceras con hembras de *P. reticulata*, y se evaluó la mortalidad diaria durante los primeros cuatro días. Al término del estudio, de los organismos se obtuvieron los ovarios, que se sometieron a histología de rutina, y los cortes histológicos fueron observados al microscopio. Se encontró daño profundo en la histología del ovario, la infraestructura folicular y celular en general. En conclusión, la letalidad por malatión muestra un efecto dosis-respuesta, y se demostró que el pesticida causa alteraciones profundas de la histología del ovario.

ABSTRACT

Malathion is a very toxic pesticide, it is known that affect different organs and biological processes of mainly aquatic organisms; particularly, malathion can cause hepatic, cardiac and reproductive injury. The purpose of this work was to demonstrate that the application of malathion to females of *Poecilia reticulata* affects the normal histology of ovaries and alevins. Malathion was applied at low concentrations to fish tanks containing females of *P. reticulata*, and daily mortality was assessed during the first four days; the ovaries were obtained from the organism, and subjected to routine histology and the histological sections were observed under a microscope. It was found a profound damage in ovary histology, follicle and cellular ultraestructure. In conclusion, a dose-response effect of malathion in terms of lethality was determined, and it was shown that the pesticide to cause profound changes in the histology of the ovary.

Introducción

La contaminación se define como: la administración, adherencia, aplicación o emisión de compuestos y microorganismos que interactúan en el medio como un factor de acción negativa para la diversidad biológica (Atland y Bjerknes, 2009). Los contaminantes pueden ser de tres tipos: biológicos, físicos y químicos. Estos últimos se encuentran dependiendo de su estado de agregación, como: materia particulada ambiental o materia gaseosa ambiental. La primera se refiere a partículas sólidas o líquidas, sobre las que actúan una serie de fuerzas en correlación a sus propiedades estructurales dando lugar a diferentes mecanismos de depositación (Abarca y Mora, 2007; Arciniégas, 2012).

Los productos químicos son generalmente utilizados en la industria farmacéutica (catalizadores), en la industria metalurgia y minería (sedimentadores de materia), en la industria agronómica y en actividades agrícolas. Los pesticidas e insecticidas son empleados en estas dos últimas actividades para el tratamiento de plagas que afecten las cosechas, y en general están compuestos de elementos artificiales por su gran efectividad. Cole et al. (1988) comprobaron que pueden causar mucho daño interno a humanos u organismos que lo ingieren, de manera que los más estudiados por dicha actividad pesticida o plaguicida son los derivados de compuestos organofosforados (OP) (Mendoza et al., 2015).

Los OP son un grupo de sustancias orgánicas derivadas de la estructura química del fósforo, dentro de sus variantes, los más usuales son Dimetoato, Forate, Demetón y Malatión; este último es sintético, con un peso molecular de 330.36 g/mol, su fórmula química es $C_{10}H_{19}O_6P_2$, su solubilidad en agua es de 145 partes por millón (ppm) a 20 °C y en estado libre reacciona violentamente con agentes oxidantes (INECC, 2013; AEP, 2015).

Generalmente la forma técnica contiene un 90% de malatión y un 10% de impurezas (ATSDR, 2003). El agua es fuertemente afectada debido a que los residuos frecuentemente son transportados por la lluvia, la neblina, viento, y mediante la filtración se provoca que se depositen en los mantos acuíferos (Fernández et al., 2010), lo que presenta un impacto negativo sobre la salud pública como intoxicación indirecta por consumo de residuos en alimentos tratados con agua contaminada; daño ecológico, como disrupción del equilibrio ecosistémico; y el económico, pues afecta principalmente la acuicultura.

Osuna-Flores y Riva (2004) comprobaron la toxicidad que se presentaba en peces que fueron expuestos a diversos compuestos organofosforados como Azinfosmetílico, Diazinon, Paratión, Fenitrotión y Malatión; los cuales provocan daños, que principalmente se ven reflejados en su ciclo reproductivo. Cook et al. (2005) encontraron que el Malatión reduce las tasas de sobrevivencia y desarrollo embrionario de peces, efecto que está relacionado con aparición de malformaciones, la dosis y el tiempo de exposición. Naserabad (2015) reportó que en *Carassius aureatus*, la exposición a malatión causa alteraciones de locomoción, hiperexcitabilidad y pérdida del equilibrio que puede causar daño irreversible.

La acuicultura es una de las actividades económicas más importantes en países en desarrollo, así mismo, de manera indirecta esta actividad es una de las que se ve más afectada por el uso de compuestos organofosforados, tales como el Malatión, en los procesos de producción. La acuicultura contribuye en gran medida a la producción de organismos acuáticos, enfocados principalmente a la alimentación u ornamentación. Esto es importante debido a que el consumo mundial per cápita de pescado va al alza y debido al intenso crecimiento de la acuicultura en la actualidad, proporciona la mitad de todo el pescado destinado al consumo humano. Más de la mitad del valor de las exportaciones pesqueras procede de países en desarrollo (Luchini y Panné, 2008), México entre ellos, posicionado en el lugar número 17 a nivel global, equivalente a un 0.95%(FAO, 2011; 2016).

Por otro lado, la producción pesquera nacional total produjo 1,660,475 toneladas de peso vivo (1,397,620 de captura y 262,855 de la acuicultura), con un valor total de 17,785,719 millones de pesos (10,740,567 por captura y 7,045,152 por acuicultura). Del volumen total, 1,212,082 toneladas fueron para el consumo humano directo, 441,389 toneladas para consumo humano indirecto y 7,004 toneladas para uso industrial, entre ellos peces de ornato, como el *Betta*, "Coi" y "Guppy" (*Poecilia reticulata*)(SAGARPA, 2011).

Debido a esto, es de vital importancia averiguar los efectos tóxicos y de mortalidad en peces, así como determinar las dosis en las que es afectada de manera nociva, y aquellas en las que su ciclo de vida es alterado.

El objetivo de éste trabajo fue investigar el efecto de la exposición del malatión sobre la mortalidad de peces hembra, y sobre etapas tempranas del desarrollo, para lo cual se decidió utilizar *P. reticulata*, un pez de ornato económico, de fácil manejo y obtención, cuya adquisición y alimentación son económicas, y que puede ser mantenido en instalaciones que no son costosas o

elaboradas, además de que es un excelente modelo para estudios básicos de toxicidad de compuestos naturales o artificiales.

Metodología

Obtención de organismos

Se obtuvieron los peces (*P. reticulata*) con un proveedor local, y se seleccionaron las hembras, estuvieran éstas preñadas o no. Se colocaron aproximadamente 25 organismos por pecera, cada una de éstas con capacidad de 20 L.

Previamente, las peceras fueron acondicionadas. Para este fin, se diluyeron 0.5 g de sal para acuario (Gal aquarium®) en cada pecera, y se añadieron 20 gotas de anticloro (Cloricill®), posteriormente se utilizó una bomba de oxígeno Silenta®, que proveía a cada pecera de oxígeno con la misma frecuencia. Una vez colocados los peces en las peceras, se permitió la aclimatación de los organismos, y diariamente durante los siguientes 8 días se les cambio el agua, se les alimentó con hojuelas Wardley®, y se tomaron lecturas de pH y temperatura diariamente.

Aplicación de tratamientos

Una vez aclimatados los organismos, el malatión se administró a dosis de 3.12, 6.25 y 12.5 mg/L (Molina, 2007), por aplicación de pequeños volúmenes de malatión comercial (MALATION 500®) a tres de las cuatro peceras, mientras que a la restante no se le agregó el pesticida, y se consideró como el control; de ésta manera, cada grupo, incluso el control, quedó conformado por 24-26 organismos, en una sola pecera. Se registró diariamente la mortandad durante los primeros cuatro días. Al quinto día, se sacrificaron los organismos que aún estaban vivos, mediante congelamiento.

Histología

Todos los organismos se colocaron en frascos de vidrio etiquetados y se fijaron con formol al 4%, se diseccionaron al menos dos peces de cada concentración para extraer las gónadas, que posteriormente fueron deshidratadas con concentraciones crecientes de alcohol etílico; aclaradas con alcohol amílico; embebidas en parafina; e incluidas. Los cubos fueron cortados en un micrótomo de rotación Leica RT2125 RTS a 5 µm, y las secciones obtenidas fueron colocadas en portaobjetos gelatinizados. Las laminillas fueron teñidas mediante la técnica de histología de rutina H y E y, por último, se tomaron fotografías en el microscopio óptico Leica, modelo DM500 con cámara digital Leica EC3. Algunas laminillas se tiñeron por el método de aloxan-Schift, para detectar proteínas, en especial vitelogenina.

Adicionalmente, durante el estudio, se detectó que algunas de las hembras tuvieron alevines, los cuales, al detectarse su muerte, fueron sometidos al procedimiento histológico estándar (deshidratación, aclaramiento, imbibición e inclusión; corte en microtomo; tinción H y E; observación y fotografía).

Resultados y discusión

Mortalidad

Los organismos del grupo control tuvieron una tasa de sobrevida del 100% (mortalidad 0.0%) durante los cuatro días posteriores al tratamiento, mientras que los sometidos a la dosis de 3.12 mg/L tuvieron una mortalidad acumulada del 70%; y los peces sometidos a la dosis de 6.25 y 12.5 alcanzaron una mortalidad del 100%, aunque en el grupo de concentración intermedia, el último organismo con vida llegó a las 96 h, y en la pecera con la dosis más alta, la mortalidad total se alcanzó a las 24 h. Se obtuvo una CL_{50} de 2.20 mg/L, que se determinó a partir de una regla de proporción, con el uso como referentes de los datos de concentración y porcentaje de mortalidad del tratamiento más bajo.

Se puede establecer que hubo un comportamiento tóxico del malatión sobre *P. reticulata*, puesto que los tres grupos experimentales hubo una tasa de mortalidad mayor al 50%, además de que los organismos sometidos a la dosis más elevada (12.5 mg/L) murieron horas después de la aplicación del tratamiento, siendo también que no fue un sistema abierto, si no que fue un sistema cerrado. En las grupos sometidos a las concentraciones de malatión de 3.12 y 6.25 mg/L, se obtuvieron alevines, aunque la mayoría murieron. Estos resultados muestran una similitud con en el trabajo realizado en 2004 por Silva y Samayawardhena, quienes encontraron en los peces adultos de *P. reticulata* expuestos a clorpirifos una disminución en la tasa de supervivencia de los alevines, debido al daño hepático causado por el pesticida en la pez madre, lo que causa una menor calidad del huevo, y un mal desarrollo embrionario.

Daño morfológico y ultraestructural

El malatión mostró daños a nivel reproductivo en *P. reticulata*, tal como se muestra en los cortes histológicos obtenidos, en los que se puede ver que existen cambios en la estructura de las gónadas, donde se observan folículos en diversos estadios. En las gónadas de los individuos control se observa la estructura histológica normal: Primeramente, se encuentran folículos

previtelogénicos o perinucleares tempranos y tardíos (FNTar y FNTem), conformados por un mesotelio (m) que rodea la estructura folicular correspondiente a la zona folicular (Zf), compuesta por un epitelio plano simple con límites difusos entre cada célula. Dispuestos internamente al folículo en posición central, se observan placas vitelogénicas (PV) de color morado, y adyacentes de manera periférica vesículas proteicas en formación (vp); ambas estructuras presentan una basofilia condensada generalizada. También hay folículos vitelogénico, temprano y tardío (FVTem, FVTar). En la parte más externa y delimitando a los folículos se encuentra una capa de epitelio plano simple (mesotelio (m) con límites difusos; como parte de la zona radiada y la zona folicular (Zf). Interno a los folículos en posición central se observan placas vitelogénicas (PV) y respecto a estas en posición periférica se observan vesículas proteicas en formación (vp), como se observa en la imagen superior de la Figura 1.

El tratamiento con malatión arrojó resultados muy diferentes al testigo, pero muy parecidos entre sí; se pueden describir con diversos folículos en diversos estadios: Folículo previtelogénico o perinuclear temprano (FNTem), conformado por un mesotelio (m) rodeando la estructura folicular correspondiente a la zona folicular (Zf), compuesta por un epitelio plano simple con límites difusos entre cada célula. Internamente al folículo en posición central se observan en coloración morada al núcleo (N), así como la presencia de corpúsculos basófilos (cb); folículo perinuclear tardío (FNTar). En la parte más externa y delimitando a los folículos se encuentra una capa de epitelio plano simple (mesotelio (m) con límites difusos; como parte de la zona radiada y la zona folicular (Zf). Interno a los folículos en posición central se observan placas vitelogénicas (PV) y respecto a estas en posición periférica se observan vesículas proteicas en formación (vp); folículo vitelogénico temprano (FVTem), es posible distinguir la zona folicular la cual delimita al folículo, compuesta por un mesotelio (m), en la parte interna al folículo se encuentran placas de vitelo (PV), así como en las zonas periféricas algunas vacuolas proteicas en formación (vp); folículo vitelogénico tardío (FVTar). En las regiones más externas al folículo se pueden observar ciertos espacios huecos que no se observan en el grupo control, lo que indica daño ultraestructural causado por el malatión, ya que no hay presencia de folículos vitelogénicos tardíos, así como folículos maduros; una fotografía representativa se observa en la imagen inferior de la figura 1 (Wojciech y Ross, 2015).

Con respecto a la tinción de aloxan-Schift (figura 2), en los individuos del grupo testigo (imagen superior) se aprecian folículos en distintos estadios de la foliculogénesis: folículos vitelogénicos y previtelogénicos, en los que hay una capa de epitelio germinal que rodea y limita a cada célula folicular. Pueden observarse placas de vitelogenina. En la foto de en medio se observan folículos en diversos estadios: folículo previtelogenico o perinuclear temprano y tardíos (FNTar y FNTem), conformado por un mesotelio, compuesto por un epitelio plano simple (m) correspondiente a la zona folicular (Zf), internos al folículo y centrales de coloración color magenta se observan placas vitelogénicas (PV) y adyacentes de manera periférica vesículas proteicas en formación (vp); folículo vitelogénico, temprano y tardío (FVTar y FVTem), en la parte más externa delimita a los folículos un mesotelio (m); como parte de la zona folicular (Zf), en el centro de los folículos hay placas vitelogénicas (PV) y de manera periférica vesículas proteicas en formación (vp), pero no hay folículos maduros lo que indica que el malatión afecta las gónadas de los peces. Por último, en la imagen inferior, se notan folículos en diversos estadios: Folículo previtelogénico o perinucleares tempranos y tardíos (FNTar y FNTem), conformado por un mesotelio (m), correspondiente a la zona folicular (Zf) y la zona radiada, internos al folículo y centrales de coloración magenta placas vitelogénicas (PV) y adyacentes de manera periférica vesículas proteicas en formación (vp); folículo vitelogénico, temprano y tardío (FVTar y FVTem). En la parte más externa delimitando a los folículos, un mesotelio (m); como parte de la zona folicular (Zf). En el centro de los folículos hay placas vitelogenicas (PV) y de manera periférica vesículas proteicas en formación (vp). No hay presencia de folículos en estadio maduro, lo que representa daño reproductivo causado por malatión.

Se sabe que el malatión puede inhibir el metabolismo de la síntesis de proteínas, lo que tiene un impacto sobre el metabolismo de lípidos en pez *Clarias batrachus,* durante su fase de vitelogénesis, en su ciclo reproductivo (Saxena et al., 1989). Además, el malatión inhibe la movilización de fosfolípidos hepáticos a gónadas (Lal y Singh, 1987), por lo cual, en este estudio, a mayor concentración de las dosis, se ve un efecto perjudicial tanto los alevines como en las gónadas de las madres expuestas a malatión.

Para el caso de alevines expuestos a malation a dosis de 6.25 mg/L, en la imagen inferior izquierda se puede apreciar la parte interna del organismo, como es el estómago (E), además hay incluso materia orgánica ingerida por el organismo; se ven costillas (Cs), en la parte caudal hay presencia de musculatura (M), de igual manera se puede apreciar, el corazón e hígado, así de la región cerebral; pero no son estructuras normales sino

amorfas por efecto de malatión. Por último, y con respecto a la dosis de 12.5 mg/L, se observa en la región cefálica el ojo (Ao), con las estructuras correspondientes al cristalino, el cual presenta una basofilia condensada generalizada y el epitelio de la retina, el cual presenta en su estructura una acidofilia homogénea generalizada en el epitelio pigmentario, así como en la capa nuclear externa. Asímismo, se observa en la región cefálica, una alteración en la estructura morfológica; producto del malatión; también se observa tejido muscular de carácter esquelético (Tme), el cual presenta una acidofilia homogénea generalizada. En posición dorsal se observa la columna vertebral (V), conformada por médula, la cual presenta una curvatura amorfa; y tejido óseo alrededor (To), el cual muestra una coloración más picnótica, también hay presencia de hígado (H), y estómago (E).

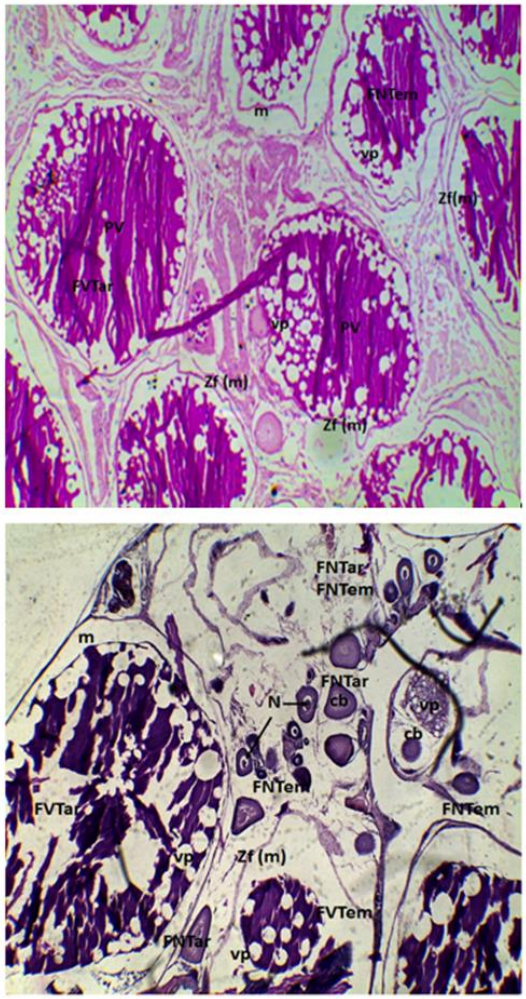


Figura 1. Efecto de malatión sobre gónada de hembra de *P. reticulata.* Tinción con H-E, 4x. Arriba: Gónada femenina de grupo control, corte transversal. Abajo: Gónada ovárica de pez sometido a malatión 6.25 mg/L. Se observan folículos en diversos estadios.

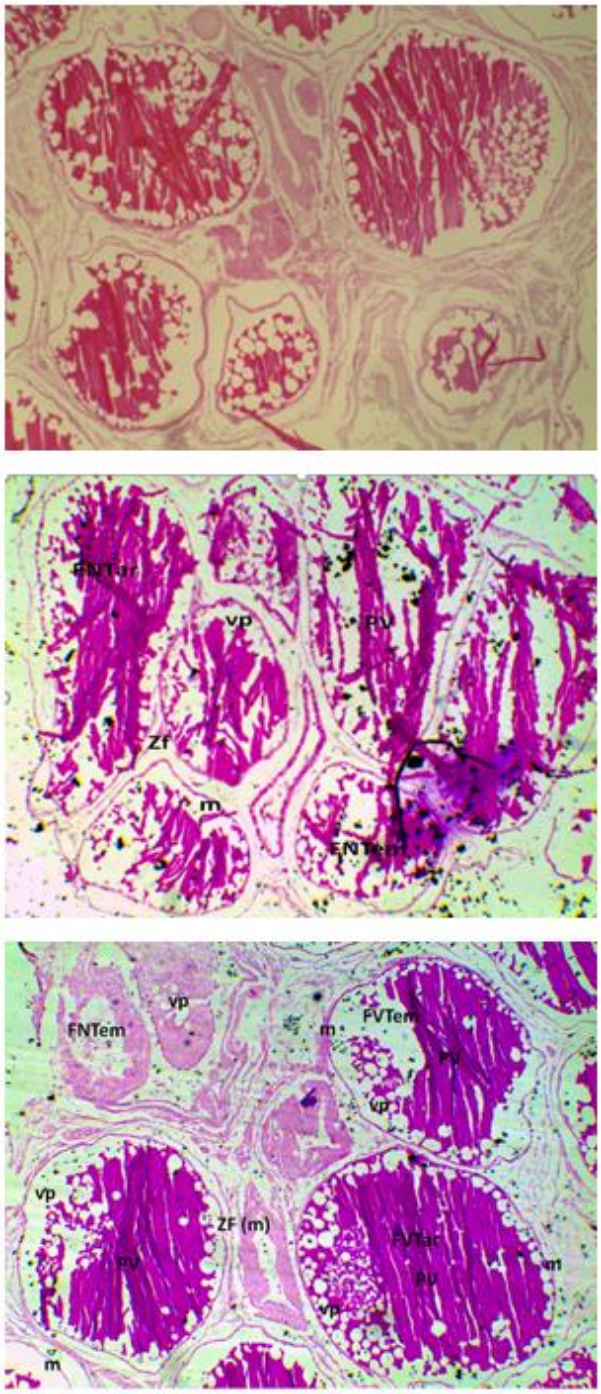


Figura 2. Ovario de *P. reticulata*; tinción por aloxan-Schift. Arriba: control. Corte transversal. 4x de ovario de pez En medio Ovario de pez sometido a Malatión 3.12 mg/L, corte transversal 4x. Abajo: Ovario de pez sometido a malatión 12.5 mg/L, corte transversal 4x.

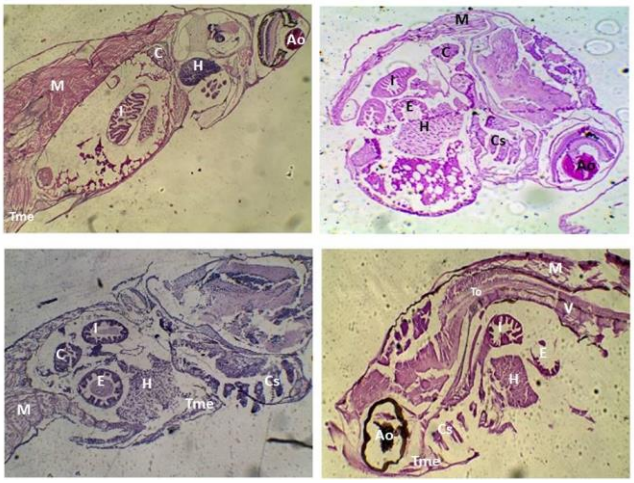


Figura 3. Daño en alevines por malatión. Tinción por H y E, 4 x. Arriba, izquierda: Alevín de grupo control. Arriba derecha: Alevín de pez sometido a malatión 3.12 mg/L, 4x. Abajo, izquierda, alevín de pez con 6.25 mg/L de malatión, 4x. Abajo, derecha, alevín de pez sometida a 12.5 mg/L, 4x.

El malatión es agente muy oxidante, su efecto es principalmente sobre las células somáticas de cualquier organismo que esté en contacto con él; sin embargo, no hay estudios suficientes que demuestren que afecte a las células germinales de vertebrados marinos, aunque se conoce que en mamíferos si causa daño en las células germinales (Espinoza et al, 2015; UAM 2018). Los estudios realizados indican que se pueden afectar células somáticas en riñón, corazón e hígado de peces.

Conclusión

El malatión mostró daños a nivel reproductivo en *P. reticulata*, tal como se muestra en los cortes histológicos obtenidos, ya que existen cambios en la estructura de las gónadas, al no tener presencia de folículos vitelogénicos tardíos, así como folículos maduros; resultados parecidos a los de Ferrero et al., (2001). La estructura tisular interna de alevines expuestos al pesticida, contrastadas con una anatomía estructural en condiciones normales, reportada por Sullivan-Brown et al. (2010) sufrieron cambios significativos (figura 3), así como daños estructurales en la anatomía cardiaca de los organismos expuestos a los tratamientos, coincidiendo con lo reportado por Powell et al., (2006), se comprobó que sí hubo efecto negativo por parte del pesticida; sin embargo, dicho efecto no es posible de definir con exactitud pese a que la cantidad de repeticiones en este trabajo fueron pocas, no obstante resultó útil para recalcar el efecto contra la salud, por lo que se debe implementar el uso de productos alternos, como pesticidas orgánicos, cultivos aislados o pesticidas con menos impacto en el organismo.

Agradecimientos

Se agradece al Biól. Omar Ángeles, jefe del Acuario de la FES Iztacala, por su apoyo con material y espacio para colocar las peceras; y al ajolotario de la FES Iztacala, por el préstamo generoso de las peceras utilizadas en este trabajo.

Referencias

Abarca M.S., Mora B.M. (2007). Contaminación del agua. *Biocenosis*, 20(1-2): 137-139.

AEP (Asociación Española de Pediatría), Malatión, (2015). Accesado en 19 de agosto del 2018. http://pediamecum.es/wp-content/farmacos/Malation.pdf

Arciniégas S.C. (2012). Diagnóstico y control de material particulado: partículas suspendidas totales y fracción respirable pm_{10}. *Luna Azul.* 34: 195-213.

Atland A., Bjerknes V. (2009). Calidad de agua para el cultivo de smolts en Chile. Norwegian Institute for Water Research (NIVA) Chile S.A., 139 pp.

ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry), Malathion, (2003). Recuperado el 20 de agosto del 2018 en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts154.pdf

Cole D.C., McConnell R., Murray D.L., Pacheco A.F. (1988). Pesticide illness surveillance: The nicaraguan experience. *PAHO Bulletin*. 22 (2): 119-132.

Cook L. W., Paradise C.J., Lom, B. (2005). The pesticide malathion reduces survival and growth in developing zebrafish. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(7): 1745-1750.

Espinoza N.O., Rodriguez B.H., Kemble M.H., Arriaza O.C. (2015). Efecto del insecticida malathion sobre el epitelio germinativo de testículo de ratón CF1. *Interciencia*, 40(8): 560-563.

FAO. (2011). Desarrollo de la acuicultura. En Enfoque ecosistémico a la acuicultura 4; 75 pp. Roma, Italia: FAO.

FAO. (2016). El estado mundial de la pesca y la acuicultura. Contribución a la seguridad alimentaria y la nutrición para todos. Roma. 224 pp.

Fernández D. G., Mancipe L. C., Fernández, D. C. (2010). Intoxicación por organofosforados. *Revista Med*. 18(1): 84-92.

Ferrero A. A., Gutiérrez M. M., Cervellini P. M. (2001). Evaluación en laboratorio de la toxicidad aguda de los insecticidas malatión y deltametrina en *Chasmagnathus granulata* Dana (Crustacea, Brachyura, Grapsidae). *Investig. Mar.* 29(1): 107-111.

INECC (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático), ficha técnica del malatión (2013). Accesado el 19 de agosto del 2018. http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/malation.pdf

Lal B. T. P., Singh T. P. (1987). Impact of pesticides on lipid metabolism in the freshwater catfish *Clarias batrochus*, during the vitellogenic phase of its annual reproductive cycle. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 13(1): 13-23.

Luchini L., Panné H. S. (2008). Perspectivas en acuicultura: nivel mundial, regional y local. Argentina: SAGPyA. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/276266845_PERSPECTIVAS_EN_ACUICULTURA_NIVEL_MUNDIAL_REGIONAL_Y_LOCAL

Mendoza E., González-Ramírez C., Martínez-Saldaña M., Avelar-González F., Valdivia-Flore, A., Aldana-Madrid M., Rodríguez-Olibarría G., Jaramillo-Juárez F. (2015). Estudio de exposición a malatión y cipermetrina y su relación con el riesgo de daño renal en habitantes del municipio de Calvillo Aguascalientes, México. *Rev. Mex. Cienc. Farm.* 46 (3): 62-72.

Molina S.J. (2007). Función hepática y actividad fagocítica de células de tilapia (*Orechromis niloticus*) expuesta a diazinón. Tesis de licenciatura, Universidad de Guadalajara.

Naserabad S.S., Mirvaghefi A., Gerami M.H., Farsani H.G. (2015). Acute toxicity and behavioral changes of the Gold Fish (*Carassius auratus*) exposed to malathion and minosan. *Ir. J. Toxicol.* 8 (27): 1203-1208.

Osuna-Flores, I., Riva, M. C. (2004). Plaguicidas organofosforados en camarones, sedimento y agua superficial de la Bahía de Ohuira, Topolobampo, Sinaloa, México. *Afinidad* 61(513): 387-392.

Powell R, Bubenshchikova E., Fukuyo Y., Hsu C., Lakiza O., Nomura H, Renfrew E., Garrity D., Obara T. (2016). Wtip is required for proepicardial organ specification and cardiac left/right asymmetry in zebrafish. *Mol. Med. Rep.* 14(3): 2665-2678.

Saxena P.K., Singh V.P., Kondal J.K., Soni G.L. (1989). Effects of some pesticides on in vitro lipid and protein synthesis by the liver of the freshwater telcost *Channa punctatus* (BL). *Environ. Polut.* 58(4): 273-280.

Silva P.M.C.S, Samayawardhena L.A. (2004).Effects of chlorpyrifos on reproductive performance of guppy (Poecilia reticulata). *Chemosphere* 58(9): 1293-1299.

Sullivan-Brown J., Bisher M. E., Burdine R.D. (2010). Embedding, serial sectioning and staining of zebrafish embryos using JB-4 resin. *Nat. Protoc.* 6(1): 46-55.

UAM: http://bindani.izt.uam.mx. Consultada el 5 de diciembre del 2018.

Wojciech P, Ross M. (2015). Ross. Histología: Texto y atlas. Correlación con biología molecular y celular. 7 ed. Lippincott Williams & Wilkins. Philadelphia.

Química de productos naturales

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Actividad antimicrobiana y antioxidante de extractos etanólicos de hoja de *Arbutus xalapensis Kunt, Mimosa malacophylla Gray* y *Teucrium cubense Jacquin*

Pérez Narváez Oscar Alberto, Leos Rivas Catalina, Rivas Morales Catalina, Villarreal Treviño Licet, Barrón González María Porfiria, Sánchez García Eduardo*

Universidad Autónoma de Nuevo León, Departamento de Química Analítica. Av. Los Rectores s/n, San Nicolás de los Garza, Nuevo León. C.P. 66455. México.
* Autor para correspondencia: esgarcia26@yahoo.com

Recibido:
15/julio/2019

Aceptado:
07/noviembre/2019

Palabras clave:
Extractos, antimicrobiano, antioxidante

Keywords:
Extracts, antimicrobial, antioxidant.

RESUMEN

Se ha reportado un incremento en la emergencia de microorganismos resistentes a antibióticos, por lo que se busca desarrollar terapias para tratar dichas enfermedades. A este respecto se destaca el uso de productos naturales con propiedades antimicrobianas y antioxidantes. En la presente investigación se obtuvieron extractos etanólicos de hoja de *Arbutus xalapensis, Mimosa malacophylla* y *Teucrium cubense* las cuales fueron colectadas en la Localidad de Potrero Redondo, Santiago, Nuevo León, México para la determinación de dichas actividades. Estos extractos fueron probados contra cepas de importancia médica siendo la hoja de *A. xalapensis* quien manifestó la mayor actividad antimicrobiana (CMB = 2.9 ± 0.5 mg mL^{-1}) en contra de *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 que fue la cepa más sensible en el estudio. Además, este extracto obtuvo la mayor actividad antioxidante mediante los métodos de DPPH (1,206.6 ± 68.6 µmoles ET g^{-1}) y $ABTS^{\bullet+}$ (1,750.7 ± 110.1 µmoles ET g^{-1}).

ABSTRACT

There has been a dramatic increase in the emergence of antibiotic resistant bacterial strains, because indiscriminate use of antibiotics. Therefore, it is vital to develop new therapies to treat these resistant pathogens. In recent years, interest in natural products has increased due to their biological activities, including, antimicrobial and antioxidant properties. In the present investigation, ethanolic leaf extracts of *Arbutus xalapensis*, *Mimosa malacophylla* and *Teucrum cubense* were obtained from plants collected in Potrero Redondo locality, Santiago Nuevo León, Mexico for determining the biological activities mentioned above. Extracts were tested against strains of medical importance being the *A. xalapensis* stem which had the best antimicrobial activity (CMB = 2.9 ± 0.5 mg mL^{-1}) against *Staphylococcus aureus*. Furthermore, this extract obtained the highest antioxidant activity by DPPH assay (1,206.6 ± 68.6 µmol ET g^{-1}) and $ABTS^{\bullet+}$ (1,750.7 ± 110.1 µmol ET g^{-1}).

Introducción

En recientes décadas se ha incrementado el interés hacia los productos naturales y sus posibles usos en la industria farmacéutica (Contreras, 2015) debido a la resistencia que diversos microorganismos han presentado hacia los antibióticos, lo cual hace difícil combatir las enfermedades que causan (Weckesser et al., 2007) aparte del costo y de los efectos secundarios generados por los tratamientos convencionales (Radhapiyari, 2017).

Por otro lado, los antioxidantes que se encuentran en las plantas tienen la propiedad de participar en el control del estrés oxidativo que afecta a sistemas biológicos que han sido sometidos a una prolongada exposición a agentes oxidantes como: la radiación, la alimentación, diversos contaminantes, drogas, toxinas, productos del metabolismo, y procesos isquémicos entre otros. Estudios e investigadores están de acuerdo en que los efectos anticancerosos de las plantas se debe parcialmente a su capacidad de contrarrestar, reducir y también reparar el daño causado por el estrés oxidativo y la inflamación (Kohen y Nyska 2002; Contreras 2015).

Los efectos benéficos mencionados anteriormente pueden atribuirse a la presencia de compuestos químicos biológicamente activos llamados fitoquímicos. Muchos de los metabolitos secundarios obtenidos para su estudio no presentan efectos secundarios sobre el organismo y en la mayoría de los casos no son tóxicos. Es por esto y por la gran diversidad de plantas con las que cuenta México, que los metabolitos secundarios con actividad antimicrobiana y antioxidante son un campo relevante de investigación (García et al., 2010).

En el presente estudio se determinaron las propiedades antimicrobianas y antioxidantes de los extractos etanólicos de hoja de las plantas: *Arbutus xalapensis*, cuyo uso tradicional de sus ramas ha sido empleada para tratar problemas de circulación, cardiovasculares, fiebre y enfermedades gastrointestinales (Dimayuga et al., 1998; Sharma et al., 2017); *Mimosa malacophylla*, utilizada como diurética y para cálculos renales (Alvarado et al., 2010); y *Teucrum cubense*, utilizada extensivamente en la medicina tradicional mexicana para tratar diabetes tipo 2 (Román et al. 1991), afecciones de garganta, edemas e hinchazón de piernas (Godínez y Valpato, 2008), cólicos, amibiasis y otros trastornos estomacales (Alvarado et al., 2010).

Metodología

Material vegetal

Las plantas A. xalapensis (Ax), M. malacophylla (Mm) y T. cubense (Tc) fueron colectadas en la Localidad de Potrero Redondo, Santiago, N. L., México [25.388239,-100.143886]. Parte de los especímenes colectados fueron colocados en prensas botánicas para ser depositados en el herbario de la Facultad de Ciencias Biológicas, UANL, para su posterior identificación. Otra parte de las plantas se dejaron secar a temperatura ambiente y a la sombra, posteriormente fueron separadas las hojas de cada una de las plantas para después ser trituradas y pulverizadas en una licuadora; por último, fueron almacenadas en sobres de papel manila, a temperatura ambiente en un lugar fresco y seco, hasta su utilización.

Extracción por maceración etanólica

Para la obtención de los extractos, se pesaron 100 g de la hoja seca y triturada en un matraz Erlenmeyer, utilizando una balanza (NIMBUS® NBL-214e), a los cuales se le agregaron 500 mL de etanol. La extracción del material vegetal se llevó a cabo por maceración en agitación constante a temperatura ambiente por un periodo de 24 h. Posteriormente, el extracto obtenido se filtró con la ayuda de papel filtro (WHATMAN No.1). Después se procedió a evaporar el solvente a presión reducida utilizando un rotavapor (YAMATO BM 100). Finalmente, el extracto seco se almacenó en frascos de vidrio resguardados de la luz hasta su utilización y el solvente recuperado fue utilizado para realizar una nueva extracción de donde fue utilizado, esto se realizó dos veces más.

Cepas bacterianas y condiciones de cultivo

Las cepas que se utilizaron en este estudio fueron aislados clínicos del Hospital Universitario de la Universidad Autónoma de Nuevo León: *Pseudomonas aeruginosa* 12940 y *Stenotrophomonas maltophilia* 17-0174, y *Staphylococcus aureus* ATCC 29213. Estas se mantuvieron en tubos con Agar Mueller-Hinton (MH; DIFCO) a 4°C. Para la activación de cada una de las cepas se tomó una asada del medio de reserva y se sembró en 5 mL de caldo MH. Los tubos activados fueron incubados en una incubadora (FELISA® FE-291) durante 18 h a 37 °C para *S. aureus* 29213 y *P. aeruginosa* 12940, y *S. maltophilia* por 48 h a 35 °C en una incubadora (FELISA® FE-291).

Actividad antimicrobiana

Método de difusión en pozo

El método de difusión en pozo en agar (Das et al., 2010), consistió en sembrar por extensión con un asa de Driglasky, las cepas obtenidas de lesiones dermatológicas previamente activadas en caldo MH, sobre placas de Petri con agar MH. Posteriormente se realizaron pozos en el agar, mediante tubo estéril invertido (Ø = 8 mm de diámetro) y en cada pozo se agregaron 100 µL de los extractos a evaluar; como blanco se utilizó etanol absoluto que fue el solvente en el cual fueron resuspendidos los extractos. Este ensayo se realizó por triplicado en tres ocasiones.

Concentración mínima inhibitoria y Concentración mínima bactericida

Se utilizó el método de dilución en microplaca de 96 pozos, donde fueron añadidas las diferentes concentraciones de los extractos, así como los volúmenes correspondientes de caldo MH inoculado al 1 % para cada bacteria. Como controles se utilizaron: caldo MH, caldo MH con el microorganismo y caldo MH con el microorganismo y la cantidad de etanol absoluto correspondiente a cada una de las concentraciones evaluadas. La microplaca fue incubada a 37 °C por 24 h para *P. aeruginosa* 12940 y *S. aureus* 29213, y por 48 h a 35 °C para *S. maltophilia* 17-0174. La Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) fue interpretada como la concentración en la cual se inhibe el crecimiento visible de la bacteria.

Para determinar la Concentración Mínima Bactericida (CMB) se tomaron 20 µL de cada pozo donde no se observó crecimiento aparente, los cuales fueron sembrados mediante la técnica de goteo de Miles y Mishra, en placas Petri con agar MH, debidamente rotuladas con la concentración correspondiente. Las placas fueron incubadas de acuerdo con los requerimientos descritos anteriormente para cada bacteria. La CMB fue definida como la concentración de los extractos que eliminó al 99.9 % de los microorganismos evaluados.

Actividad antioxidante

Técnica de DPPH

Para la medición antioxidante se utilizó el método de 1,1-difenil 2-picrilhidrazil (DPPH) con ligeras modificaciones. Se prepararon soluciones de trabajo de DPPH (0.13 mM) y Trolox (1 mM). Todo el procedimiento se llevó a cabo en condiciones de penumbra con muestras frescas. Las curvas de calibración se generaron con las soluciones previamente preparadas, de 0 a 250 µL de la solución diluida de Trolox con metanol absoluto a un volumen final de 1 mL, en tubos Eppendorf, posteriormente se agregó la solución DPPH ajustado a 1±0.1 de absorbancia a 515 nm. Para las muestras biológicas, se colocaron diferentes concentraciones de los extractos en tubos Eppendorf completando con metanol absoluto, así como la adición de la solución de DPPH. Posteriormente los tubos se taparon y mezclaron por rotación para luego ser incubados durante 20 min en oscuridad total a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, todos los tubos fueron leídos a 515 nm en un espectrofotómetro (Thermo Spectronic GENESIS 20) calibrado a cero de absorbancia con metanol absoluto. Tanto las curvas de calibración como el análisis de las muestras se realizaron por triplicado. Los datos obtenidos fueron graficados para obtener la ecuación de la recta "y = mx + b" con la que se calculó la cantidad (nmol) de equivalentes de Trolox de la alícuota de la muestra problema. Se reportó la capacidad antioxidante equivalente a Trolox (TEAC) como µmoles equivalentes de Trolox de la muestra por gramo de peso seco (µmoles ET g^{-1}) (Blois, 1958; Brand et al., 1995; Frankel y Meyer, 2000; Fukumoto y Mazza, 2000).

Método de ABTS

Adicionalmente, la determinación de la actividad antioxidante se realizó con el método 2,2-Azino-bi-3-etilbenzotiazolino-6-ácido sulfónico ($ABTS^{\bullet+}$), descrito por Re et al., 1999, con ligeras modificaciones. La solución de $ABTS^{\bullet+}$ fue preparada en partes iguales (1:1) de dos soluciones previamente elaboradas en agua destilada: ABTS (7 mM) y solución de persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) a 2.45 mM. La mezcla se dejó reposar por 16 h en oscuridad a temperatura ambiente. Además, se preparó una solución diluida de Trolox (1 mM). El procedimiento se llevó a cabo en condiciones de penumbra, todo el mismo día y en muestras frescas. Se preparó la solución del radical catiónico con metanol absoluto (1:50 v/v) y se ajustó a una absorbancia de 1±0.1 a 734 nm. Se generaron curvas de calibración colocando la solución de trabajo previamente preparadas, de 0 a 350 µL de la solución diluida de Trolox con metanol absoluto a un volumen final de 1.5 mL en tubos Eppendorf, posteriormente se agregó la solución $ABTS^{\bullet+}$ a cada tubo los cuales fueron tapados y mezclados por rotación. Para las muestras biológicas se agregó el reactivo previamente preparado, los cuales se mezclaron con las diferentes concentraciones de los extractos activos obtenidos. Tanto las curvas de calibración como el análisis de las muestras se realizaron por triplicado. Los tubos fueron incubados durante 30 min, protegidos y en oscuridad. Transcurrido este tiempo fueron leídos a

734 nm en un espectrofotómetro (Thermo Spectronic GENESIS 20) habiendo calibrado a cero de absorbancia con metanol absoluto. Tanto las curvas de calibración como el análisis de las muestras se realizaron por triplicado. Los datos obtenidos fueron graficados y procesados de la forma previamente descrita, reportando el resultado final del análisis como µmoles ET g^{-1} (Re et al., 1999; Tawaha et al., 2007).

Resultados y discusión

Actividad antimicrobiana

Difusión en pozo

En la prueba de difusión del pozo en agar los resultados muestran que los extractos probados presentaron actividad contra las bacterias seleccionadas de importancia médica, obteniendo halos de inhibición de entre 10.8 mm y 16.4 mm, dependiendo del extracto y de la cepa.

El extracto que presentó mayor zona de inhibición (IZ) contra *S. aureus* 29213 y *P. aeruginosa* 12940 fue el de hoja de *A. xalapensis* (Ax-h) con IZ= 16.4 ± 0.5 mm y 16.3 ± 0.5 mm respectivamente, y para *S. maltophilia* 17-0174 fue el de hoja de *T. cubense* (Tc-h) con IZ=13.1 ± 1.0 mm (Tabla 1).

Tabla 1. Actividad antimicrobiana representada en halos de inhibición (mm) generados por los extractos obtenidos contra las bacteria de estudio.

Extracto	*S. aureus* 29213	*P. aeruginosa* 12940	*S. maltophilia* 17-0174
Ax-h	16.4 ± 0.5	16.3 ± 0.5	12.4 ± 0.5
Mm-h	12.6 ± 0.5	10.8 ± 1.0*	12.3 ± 0.6
Tc-h	13.3 ± 0.6	11.7 ± 1.4	13.1 ± 1.0

* Promedio ± DS.

En un estudio, Orak et al., 2011 mediante la técnica de difusión en pozo, observaron que el extracto acuoso de *Arbutus unedo* generó halos de inhibición similares a los reportados para *A. xalapensis* en un rango entre 10.5 mm a 21.1 mm, siendo poco mayor (1.28 veces) éste último resultado al observado en el presente estudio contra estos estafilococos pero no observaron actividad contra Gram negativas como *Escherichia coli* y *Salmonella enteritidis*; sin embargo, Jurica et al., 2017 reportaron que el extracto acuoso y metanólico de la hoja *A. unedo* mostraron halos de inhibición contra *P. aeruginosa* de 10 mm y de entre 12.4 mm y 14 mm respectivamente, siendo poco menores a los observados en este estudio contra *P. aeruginosa* 12940. En lo que respecta a la planta *T. cubense*, nuestros resultados son comparables con los que obtuvieron Vlase et al., 2014 con el extracto etanólico de *Teucrium chamaedrys* (20 mm) y con los reportados por Chedia et al., 2013 con el extracto metanólico de *Teucrium polium* contra *P. aeruginosa* (15-16 mm) y *S. aureus* (10-13 mm) mediante el método de difusión en papel filtro. Así mismo, son comparables con los reportados por Sarac y Ugur 2007 donde probaron varios extractos etanólicos del género *Teucrium* tales como *T. chamaedrys, T. polium*, *T. divaricatum spp. villosum* mediante la técnica de difusión en papel filtro contra *S. maltophilia* ya que ninguno tuvo actividad contra esta Gram negativa, aunque mediante la misma técnica, Zampini et al., 2005 utilizando el extracto etanólico de *Zuccagnia punctata* de la familia Fabaceae, a la que pertenece *M. malacophylla*, si observaron actividad antimicrobiana contra *S. maltophilia* obteniendo halos de inhibición entre 15 mm a 25 mm. En el caso de la planta *M. malacophylla* no se han reportado estudios previos pese a que es utilizada la parte aérea (hojas) como medicinal (Alvarado et al., 2010). La actividad antimicrobiana del género *Mimosa* ha sido reportada por Tamilarasi y Ananthi en 2012, donde evaluaron la actividad de *Mimosa pudica* mediante el método de difusión en pozo reportando halos de inhibición en un intervalo entre 13 mm y 17 mm utilizando el extracto etanólico de su hoja contra *P. aeruginosa*; estos resultados son mayores a los reportados contra *P. aeruginosa* 12940 utilizando el extracto de hoja de *M. malacophylla* en este estudio.

Concentración mínima inhibitoria y concentración mínima bactericida

Los resultados obtenidos del ensayo de CMI/CMB indican que el extracto Ax-h fue el que presentó la mayor actividad antimicrobiana con CMI = 2.6 ± 0.5 mg mL^{-1} y CMB = 2.6 ± 0.3 mg mL^{-1} contra *S. aureus*, seguido del extracto Tc-h (Tabla 2 y 3).

Tabla 2. CMI (mg mL^{-1}) de los extractos de hoja de *A. xalapensis*, *M. malacophylla* y *T. cubense* contra bacterias de relevancia clínica.

Extracto*	*S. aureus* 29213	*P. aeruginosa* 12940	*S. maltophilia* 17-0174
Ax-H^{abc}	2.6 ± 0.5	>16 ± 0.0	>16 ± 0.0
Mm-h^{d}	>30 ± 0.0	>30 ± 0.0	>30 ± 0.0
Tc-h^{bc}	7.3 ± 0.3	>16 ± 0.0	>16 ± 0.0

*Promedio ± DS. ANOVA con Prueba de Tukey. Diferencia significativa p≤0.05. Promedio del inóculo inicial y final fue de 5.4 x 10^{8} y 9.7 x 10^{10} UFC mL^{-1} respectivamente.

En nuestro estudio, la cepa más sensible a los extractos fue *S. aureus* 29213 obteniendo intervalos de CMI de 2.6 mg mL^{-1} a >30 mg mL^{-1} y de CMB de 2.9 mg mL^{-1} a >30 mg mL^{-1} de acuerdo con el extracto probado. Cabe mencionar que no se determinó la CMI/CMB de las cepas

P. aeruginosa 12940 y *S. maltophilia* 17-0174 debido a que la concentración requerida para inhibir a dichos microorganismos superó los 16 mg mL^{-1} y 30 mg mL^{-1} de acuerdo con la cepa probada.

Resultados similares de la actividad antimicrobiana del extracto etanólico de *A. unedo* fueron reportados por Bouyahya et al., 2016, quienes obtuvieron CMI/CMB de 1 mg mL^{-1} y 4 mg mL^{-1} contra *S. aureus* y 8 mg mL^{-1} y >8 mg mL^{-1} contra *P. aeruginosa*; por su parte, Chedia et al., 2013, utilizando el extracto metanólico de *T. polium* obtuvieron CMI/CMB de 25 mg/mL y 50 mg/mL contra *S. aureus*, siendo mayores a las reportadas en nuestro trabajo; sin embargo, similares contra *P. aeruginosa* con valores de 12.5 mg/mL y 25 mg/mL respectivamente.

Tabla 3. CMB (mg mL^{-1}) de los extractos contra bacterias de importancia médica.

Extracto*	*S. aureus* 29213	*P. aeruginosa* 12940	*S. maltophilia* 17-0174
Ax-h^{abc}	2.9 ± 0.5	>16 ± 0.0	>16 ± 0.0
Mm-h^{d}	>30 ± 0.0	>30 ± 0.0	>30 ± 0.0
Tc-h^{bc}	7.4 ± 0.4	>16 ± 0.0	>16 ± 0.0

*Promedio ± DS. ANOVA con Prueba de Tukey. Diferencia significativa p≤0.05. Promedio del inóculo inicial y final fue de 5.4 x 10^{8} y 9.7 x 10^{10} UFC mL^{-1} respectivamente.

Con respecto a los resultados obtenidos en esta investigación, la poca actividad de los extractos contra *P. aeruginosa* 12940 y *S. maltophilia* 17-0174 seguramente es debida al tipo de envoltura celular que poseen dichos microorganismos. Estas bacterias pertenecen al grupo de Gram negativas y tienen como límite una membrana externa que les confiere resistencia a la mayoría de los compuestos antimicrobianos tanto de origen químico/sintético como de origen natural; ésta estructura rodea la pared celular y restringe la difusión de compuestos hidrófobos a través del lipopolisacárido, es decir, la hace impermeable a los solutos lipófilos. También poseen unas proteínas llamadas porinas que producen poros o canales inespecíficos a través de la membrana externa por lo que constituyen una barrera selectiva ya que permiten el paso a solutos hidrofílicos <600 daltons (Nikaido y Vaara 1985). Además, presentan otra estructura denominada espacio periplásmico la cual contiene enzimas que son capaces de descomponer moléculas extrañas introducidas desde el exterior por lo que las hace más insensibles al efecto antimicrobiano (Duffy y Power 2001; Laciar et al., 2009; Bouyahya et al., 2016).

Por otra parte, concordando con Akrout et al., 2010 y Chedia et al., 2013 existen bacterias que muestran zonas de inhibición importantes por el método de difusión pero no siempre son las que presentan CMI y CMB más bajos, como se observó en el caso de *P. aeruginosa* y *S. maltophilia*, en el presente estudio; esto puede ser debido a la solubilidad del extracto, el intervalo de difusión en agar, la evaporación, la dosis, entre otros.

Es importante mencionar por lo anterior que el efecto antimicrobiano reportado en esta investigación puede deberse a la presencia de diferentes tipos de compuestos fenólicos. Se sabe que una amplia variedad de fenoles y flavonoides poseen propiedades antimicrobianas y, en muchos casos, esta actividad se debe a la presencia de constituyentes activos (Bouyahya et al., 2016) como los polifenoles. Las actividades biológicas de estos componentes están relacionadas con las estructuras de las moléculas; por sus grupos hidroxilo o por los anillos fenólicos que contienen, los compuestos fenólicos tienen la capacidad de unirse con las proteínas y la membrana bacteriana para formar complejos (Zongo et al., 2011).

Capacidad antioxidante

En los últimos años se ha adoptado una amplia variedad de ensayos espectrofotométricos para medir la capacidad antioxidante de los alimentos, muestras biológicas y extractos vegetales. Usualmente, los ensayos antioxidantes *in vitro* utilizan un captador de radicales libres y son relativamente sencillos de realizar. Entre los ensayos de captación de radicales libres, el método DPPH es el más rápido, es simple (no incluye muchos pasos) y de menor costo en comparación con otros modelos. Por otro lado, el ensayo de decoloración $ABTS^{\bullet+}$ se puede aplicar a antioxidantes hidrofílicos y lipofílicos (Alam et al., 2013). Por lo anterior, estos dos métodos son los más utilizados (Tovar 2013).

Captación del radical DPPH

Mediante el método DPPH, los resultados obtenidos de la curva de calibración promedio (y= -0.0305x + 1.27, R^2= 0.9978), mostraron que el extracto Ax-h presentó mayor capacidad de captar al radical DPPH con valor de 1,206.6 ± 68.6 µmoles ET g^{-1}). Por otra parte, la actividad antioxidante de los demás extractos resultó ser mucho menor presentando valores de 136.0 ± 3.0 µmoles ET g^{-1} y 201.2 ± 8.0 µmoles ET g^{-1} dependiendo el extracto analizado (Figura 1).

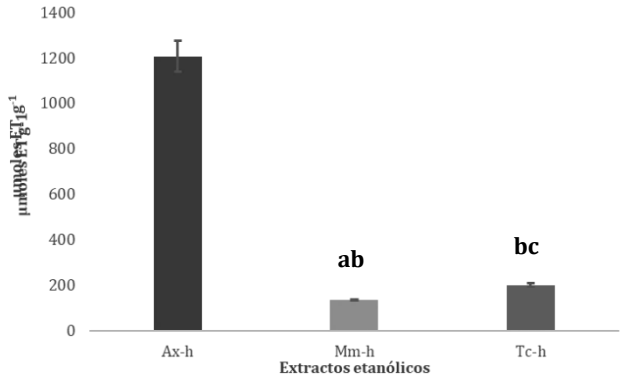


Figura 1. Capacidad antioxidante de los extractos frente al radical DPPH. Promedio ± DS (n = 6). ANOVA con Tukey. Significancia p ≤ 0.05.

Secuestro del radical ABTS•+

Con respecto al bioensayo de actividad antioxidante con el reactivo ABTS•+, los resultados obtenidos de acuerdo a la curva de calibración promedio (y = -0.02x + 0.964 R^2 = 0.999) confirman la capacidad antioxidante del extracto Ax-h de captar el radical ABTS•+ con valor de 1,750.7 ± 110.1 µmoles ET g^{-1}, así mismo la actividad de los demás extractos fue similar a la reportada con el radical DPPH con valores 191.8 ± 10.2 µmoles ET g-1 y 239.7± 9.9 µmoles ET g^{-1} del extracto Mm-h y Tc-h respectivamente (Figura 2).

El radical DPPH es conocido como un radical libre estable debido a la deslocalización de un electrón desapareado sobre la molécula completa, no se dimeriza como en el caso de la mayoría de los radicales libres (Mishra et al., 2012); además, es un radical del nitrógeno de larga vida, lo cual no guarda similitud con los radicales peroxilo altamente reactivos y transitorios involucrados en la peroxidación lipídica (Tovar 2013). La prueba con DPPH mide la capacidad de una sustancia para donar radicales de hidrógeno a este radical, por lo tanto, cuanto mayor sea el número de hidroxilos presentes en la muestra, mayor será su actividad antioxidante (Duarte et al., 2006; Pieroni et al., 2011); también el mecanismo de reacción del DPPH con los antioxidantes está directamente relacionado con la conformación estructural de los mismos; es decir un antioxidante pequeño con mayor acceso al radical mostrará mejora actividad antioxidante, teniendo presente que el DPPH está impedido estéricamente (Beserra et al., 2011). Por lo anterior, es probable que algunos componentes presentes en el extracto no hayan captado al radical DPPH pero si al radical ABTS•+, ya que este último es captado por los electrones transferidos de los diferentes compuestos antioxidantes presentes en los extractos (Wootton et al., 2011) lo que hace que se pueda medir una mayor capacidad antioxidante como lo observado en los resultados obtenidos (Figura 1 y 2).

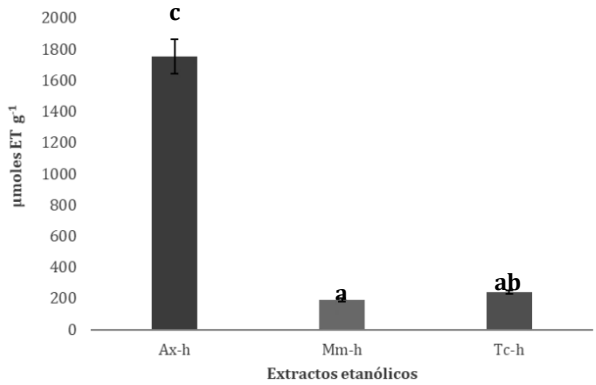


Figura 2. Capacidad antioxidante de los extractos frente al radical ABTS•+. Promedio ± DS (n = 6). ANOVA con Tukey. Significancia p ≤ 0.05.

El extracto de hoja de *A. xalapensis* presentó mayor capacidad para captar tanto el radical DPPH como el radical ABTS•+, siendo el de menor capacidad antioxidante el extracto de hoja de *M. malacophylla* en este estudio (Figura 1 y 2). Cabe mencionar que fue mayor la captación del radical ABTS•+ con respecto al del radical DPPH en todos los extractos, lo cual concuerda con los resultados reportados por Floegel et al., 2011, donde compararon los métodos ABTS•+ y DPPH probando 50 frutas, vegetales y bebidas ricas en antioxidantes de la dieta de los Estados Unidos de Norteamérica, reportando que en el extracto metanólico de la espinaca encontraron hasta 2.06 veces más capacidad antioxidante con el reactivo ABTS•+ con respecto al DPPH, esto también concuerda con el trabajo hecho por Tovar 2013 donde determinó la actividad antioxidante mediante los reactivos DPPH y ABTS•+ de 30 plantas recolectadas en la Ecorregión Cafetera de Colombia, en este estudio se reportó que para el extracto metanólico de *Alchornea grandis* se encontró hasta 19.57 veces más la captación del radical ABTS•+ con respecto al DPPH.

Con respecto a esto, en el presente trabajo se determinó que la captación del radical ABTS•+ fue de 1.45 veces mayor a la del DPPH, para el extracto de hoja de *A. xalapensis*, lo cual se puede explicar debido a que este método se basa en la transferencia de electrones; por lo que los diferentes compuestos antioxidantes presentes en los extractos, donan uno o dos electrones para reducir el radical catión, dando una medida precisa de la capacidad antioxidante total en el punto final de reacción (Wootton et al., 2011; Tovar 2013) y además a que puede medir la actividad de compuestos antioxidantes tanto de naturaleza lipofílica como hidrofílica (Madrigal et al., 2013) o a que la actividad antioxidante fenólica como el

ácido cumárico y el ácido isoferúlico, posiblemente presentes en el extracto, se encuentran inactivos hacia el DPPH y se pueden encontrar de manera significativa activos hacia $ABTS^{\bullet+}$ e incluso más activos que ciertos homólogos difenólicos (Nenadis et al., 2004).

Nuestros resultados también son comparables con los de Borchardt et al., 2008 donde evaluaron, mediante el método de DPPH, la capacidad antioxidante de semillas (trituradas y algunas diluidas en polvo de celulosa) de 150 especies de plantas diferentes de la cuenca del río Mississippi pertenecientes a 45 familias entre las que incluyen Lamiaceae y Fabaceae reportando resultados desde 85.91 µmoles ET g^{-1} hasta 257.89 µmoles ET g^{-1} para la primera y desde 32.80 µmoles ET g^{-1} hasta 584.48 µmoles ET g^{-1} para la segunda familia. Legssyer et al., 2004 mencionaron que la actividad antioxidante es debida a la presencia de compuestos polifenólicos como los taninos condensados y galatos de catequina, los cuales ya han sido reportados en el género *Arbutus*. En este estudio se confirma que dicho género tiene muy buena capacidad antioxidante debido a los altos niveles de captación del radical $ABTS^{\bullet+}$ presentados por *A. xalapensis*, fueron casi 3 veces mayores que los reportados por Legssyer et al., 2004 en la planta *A. andrachne*. También obtuvieron resultados del extracto acuoso y metanólico del género *Teucrium*, reportando la capacidad antioxidante de *T. polium* frente al radical $ABTS^{\bullet+}$, con valores de 42.3 ± 1.5 µmoles ET g^{-1} y 84.4 ± 2.8 µmoles ET g^{-1} respectivamente; mientras que en este trabajo se reporta que el extracto etanólicos de hoja, del mismo género, pero de la especie *T. cubense*, presenta valores 5 a 10 veces mayores.

Conclusiones

Con base a los resultados obtenidos en los extractos etanólicos de las plantas en estudio en la presente investigación se concluye que:

El extracto de hoja de *A. xalapensis* fue el que presentó mayor inhibición contra *S. aureus* 29213 y *P. aeruginosa* 12940 con un diámetro de inhibición de 16.4 ± 0.5 mm y 16.3 ± 0.5 mm respectivamente y para *S. maltophilia* 17-0174 fue el extracto de hoja de *T. cubense* con 13.1 ± 1.0 mm.

El extracto de hoja de *A. xalapensis* mostró la mayor actividad antimicrobiana contra la cepa de *S. aureus* 29213 con CMI y CMB de 2.6 ± 0.5 mg/mL y 2.9 ± 0.3 mg/mL respectivamente.

El extracto de hoja de *A. xalapensis* fue el de mayor capacidad antioxidante frente al radical DPPH y $ABTS^{\bullet+}$ con valor de 1,206.6 ± 68.6 µmoles ET g^{-1} y 1,750.7 ± 110.1 µmoles ET g-1 respectivamente.

Los extractos etanólicos de hoja de las plantas *A. xalapensis* y *T. cubense* mostraron resultados prometedores antimicrobianos y antioxidantes como posibles tratamientos y/o coadyuvantes para el control de enfermedades infecciosas causadas por estos microorganismos.

Por lo anterior, se recomienda continuar con el estudio de la actividad antimicrobiana de los extractos de las plantas de *A. xalapensis* y *T. cubense* para otras bacterias Gram positivas y Gram negativas, así como para otros microorganismos tales como levaduras, hongos y parásitos de importancia médica.

Se sugieren realizar análisis químicos cuantitativos de los extractos con mayor capacidad antioxidante para determinar el contenido de fenoles totales, flavonoides, taninos y cumarinas principalmente.

Es importante que se pueda llevar a cabo la separación y fraccionamiento de las plantas de estudio para un posible aislamiento e identificación de los compuestos bioactivos.

Los extractos de hoja de *A. xalapensis* y de *T. cubense* por sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes son sugeridos para posteriores estudios en líneas celulares, modelos animales, y con fines farmacológicos.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Nuevo León en particular a la Facultad de Ciencias Biológicas por permitirme continuar con mis estudios para prepararme de la mejor manera gracias al trabajo y esfuerzo de sus doctores, profesores y académicos, así como de sus instalaciones y laboratorios.

Al Sistema Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado con la beca No. 745689 para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Eduardo Sánchez García por la oportunidad de trabajar y desarrollarme en el laboratorio, por la guía, los consejos, apoyo, tiempo, y por el equipo y material conseguido por su dedicación y esfuerzo. A la Dra. Catalina Leos Rivas y a la Dra. Catalina Rivas Morales por su confianza al permitirme trabajar con toda libertad y respeto en mis actividades en el laboratorio de Química Analítica; por su gran apoyo y consejos. A la Dra. Licet Villarreal Treviño y Dra. María Porfiria Barrón González por su apoyo, consejos, correcciones, ayuda y disponibilidad.

Al M.C. Sergio García González por su enseñanza, apoyo, consejos, experiencia y confianza.

Referencias

Akrout A., El J., Amouri S., Neffati M. (2010). Screening of antiradical and antibacterial activities of essential oils of *Artemisia campestris* L., *Artemisia herba alba* Asso. Recent Research in Science and Technology 2, 29-39.

Alam N., Bristi N., Rafiquzzaman. (2013). Review on in vivo and in vitro methods evaluation of antioxidant activity. *Saudi Pharmaceutical Journal*, *21*(2), 143–152.

Alvarado M., Rocha A., Moreno S. (2010). De la Lechuguilla a las Biopelículas Vegetales. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, p. 20-583.

Beserra Almeida M., Machacado de Sousa P., Campos Arriaga Â., do Prado G., de Carvalho C., Arraes G., Gomes de Lemos T. (2011). Bioactive compounds and antioxidant activity of fresh exotic fruits from northeastern Brazil. *Food Research International*, *44*(7), 2155–2159.

Blois M. (1958). Antioxidant determination by the use of stable radical. *Nature*, *4617*, 1199–1200.

Borchardt J., Wyse D., Sheaffer C., Kauppi K., Fulcher R., Ehlke N., Biesboer D., Bey R. (2008). Antioxidant and antimicrobial activity of seed from plants of the Mississippi river basin. Journal of Medicinal Plants Research 2, 81-93.

Bouyahya A., Moussaoui N., Abrini J., Bakri Y., Dakka N. (2016). Determination of phenolic contents, antioxidant and antibacterial activities of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) leaf extracts. *British Biotechnology Journal*, *14*(3), 1–10.

Brand-Williams W., Cuvelier M., Berset C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Science and Technology*, *28*, 25–30.

Chedia A., Ghazghazi H., Brahim H., Abderrazak M. (2013). Secondary Metabolite, antioxidant and Antibacterial Activities of *Teucrium polium* L Methanolic Extract. *International Journal of Agronomy and Plant Production*, *4*(8), 1790–1797.

Contreras P. (2015). Evaluación de la actividad antioxidante y el efecto citotóxico de los extractos etanólicos, etéreos y fracciones de las inflorescencias y hojas de *Achyrocline bogotensis* (Kunth) DC (Asteraceae). Tesis de Licenciatura en Química. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales U.D.C.A. Facultad de Ciencias y Educación. Colombia. p. 1-50.

Das K., Tiwari R., Shrivastava D. (2010). Techniques for evaluation of medicinal plant products as antimicrobial agents: current methods and future trends. *Journal of Medicinal Plants Research*, *4*(2), 104–111.

Dimayuga R., Virgen M, Ochoa N. (1998). Antimicrobial screening of medicinal plants from Baja California Sur, México. *Journal of Ethnopharmacology 36*, 1: 33-43.

Duarte-Almeida J., dos Santos R., Genovese M., Lajolo F. (2006). Avaliaço da atividade antioxidante utilizando sistema β-caroteno/acido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, *26*(2), 446–452.

Duffy C., Power R. (2001). Antioxidant and antimicrobial properties of some Chinese plant extracts. *International Journal of Antimicrobial Agents*, *17*, 527–529.

Frankel E., Meyer A. (2000). The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *80*(13), 1925–1941.

Floegel A., Kim D., Chung S., Koo S., Chun, O. (2011). Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, *24*(7), 1043–1048.

Fukumoto L., Mazza, G. (2000). Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*, 3597–3604.

García L., Verde J., Castro R., Chávez A., Oranday A., Núñez A., Rivas C. (2010). Actividad biológica de un extracto de orujo de uva mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, *41*, 28–36.

Godínez D., Volpato G. (2008). Plantas medicinales que se venden en el mercado El Río, Camagüey, Cuba. *Revista mexicana de Biodiversidad 79,* 217-241

Jurica K., Gobin I., Kremer D., Čepo D., Grubešić R., Karačonji I., Kosalec I. (2017). Arbutin and its metabolite hydroquinone as the main factors in the antimicrobial effect of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) leaves. *Journal of Herbal Medicine*, *8*, 17–23.

Kohen R., Nyska A. (2002). Oxidation of Biological Systems: Oxidative Stress Phenomena, Antioxidants, Redox Reactions, and Methods for Their Quantification. *Toxicologic Pathology*, *30*(6), 620–650.

Laciar A., Vaca M., Carrizo R., Saad J. (2009). Antibacterial and antioxidant activities of the essential oil of *Artemisia*

echegarayi Hieron. (Asteraceae). *Revista Argentina de Microbiología*, *41*(4), 226–231.

Legssyer A., Ziyyat A., Mekhfi H., Bnouham M., Herrenknecht C., Roumy V., Fischmeister R. (2004). Tannins and Catechin Gallate Mediate the Vasorelaxant Effect of *Arbutus unedo* on the Rat Isolated Aorta. *Phytotherapy Research*, *894*, 889–894.

Madrigal E., García F., Morales J., Vázquez P., Muñoz S., Zuñiga C., Sumaya M., Madrigal E., Hernández-Ceruelos A. (2013). Antioxidant and anticlastogenic capacity of prickly pear juice. *Nutrients, 5*, 4145-4158.

Mishra K., Ojha H., Chaudhury N. (2012). Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results. *Food Chemistry*, *130*(4), 1036–1043.

Nenadis N., Wang L., Tsimidou M., Zhang H. (2004). Estimation of Scavenging Activity of Phenolic Compounds Using the ABTS$^{\bullet+}$ Assay. *Journal of Agricultural and Fodd Chemistry*, *52*, 4669–4674.

Nikaido H., Vaara, M. (1985). Molecular Basis of Bacterial Outer Membrane Permeability. *Microbiological Reviews*, *49*(1), 1–32.

Orak H., Yagar H., Isbilir S., Demirci A., Gümüş T., Ekinci N. (2011). Evaluation of antioxidant and antimicrobial potential of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) leaf. *Food Science and Biotechnology*, *20*(5), 1249–1256.

Pieroni L., De Rezende F., Ximenes V., Dokkedal A. (2011). Antioxidant Activity and Total Phenols from the Methanolic Extract of *Miconia albicans* (Sw.) Triana leaves. Molecules 16, 9439-9450.

Radhapiyari W. (2017). Traditional Medicinal Plants Used For Various Skin Diseases and Cosmoceuticals in Manipur, North-East India. In *Medicinal Plants and its Therapeutic Uses.* OMICS Group eBooks, p. 1–16.

Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice C. (1999). Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice C. : Antioxidant activity applying an improved... *Free Radical Biology & Medicine*, *6*, 1231–1237.

Sarac N., Ugur, A. (2007). Antimicrobial activities and usage in folkloric medicine of some Lamiaceae species growing in Mugla, Turkey. *EurAsia Journal of BioSciences*, *4*, 28–37.

Sharma A., del Carmen R., Cardoso A., Villarreal M. (2017). Antibacterial activities of medicinal plants used in Mexican traditional medicine. *Journal of ethnopharmacology, 208,* 264-329.

Tamilarasi T., Ananthi, T. (2012). Phytochemical analysis and anti microbial activity of *Mimosa pudica* Linn. *Research Journal of Chemical of Sciences*, *2*(2), 72–74.

Tawaha K., Alali F., Gharaibeh M., Mohammad M., El-Elimat T. (2007). Antioxidant activity and total phenolic content of selected Jordanian plant species. *Food Chemistry*, *104*, 1372–1378.

Tovar J. (2013). Determinación de la Actividad Antioxidante por DPPH y ABTS de 30 Plantas Recolectadas en la Ecorregión Cafetera. Tesis de Licenciatura en Química Industrial. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Colombia, p. 1-133.

Vlase L., Benedec D., Hanganu D., Damian G., Csillag I., Sevastre B., Tilea, I. (2014). Evaluation of Antioxidant and Antimicrobial Activities and Phenolic Profile for *Hyssopus officinalis*, *Ocimum basilicum* and *Teucrium chamaedrys*. *Molecules*, *19*, 5490–5507

Weckesser S., Engel K., Simon B., Wittmer A., Pelz K., Schempp C. (2007). Screening of plant extracts for antimicrobial activity against bacteria and yeasts with dermatological relevance. *Phytomedicine*, *14*(7–8), 508–516.

Wootton-Beard P., Moran A., Ryan L. (2011). Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin–Ciocalteu methods. *Frin*, *44*(1), 217–224.

Zampini I. C., Vattuone M., Isla M. (2005). Antibacterial activity of *Zuccagnia punctata* Cav. ethanolic extracts. *Journal of Ethnopharmacology*, *102*, 450–456.

Zongo C., Savadogo A., Somda M., Koudou J., Traore A. (2011). In vitro evaluation of the antimicrobial and antioxidant properties of extracts from whole plant of Alternanthera pungens H. B. & K. and leaves of *Combretum sericeum* G . Don. *International Journal of Phytomedicine*, *3*, 182–191.

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química
2019

Año 5
Número 5

Hidrocoloides extraídos de *Opuntia robusta* y su actividad antioxidante

Ortega Aguilar Rosa Elena [1,2*], Mota Navarrete Jaquelinne[2], Muro Urista Claudia Rosario[2], Díaz Nava María del Carmen[2], Illescas Martínez Francisco Javier[2], Alvarado Pérez Yolanda[1].

[1]Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Toluca, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Av. Tecnológico s/n, Metepec, Estado de México. C.P. 52194. México.
[2]Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Toluca, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Tecnológico s/n, Metepec, Estado de México. C.P. 52194. México.

* Autor para correspondencia: rortegaa@toluca.tecnm.mx

Recibido:
22/agosto/2019

Aceptado:
11/noviembre/2019

Palabras clave:
Hidrocoloides, antioxidantes, pectinas

Keywords:
Hidrocolloids, antioxidant, pectins.

RESUMEN

El mercado de los hidrocoloides experimenta una creciente demanda de productos competitivos con características especiales para su aplicación en diferentes áreas, como el sector alimentario y farmacéutico, la utilidad e importancia de los hidrocoloides se fundamentan en sus propiedades funcionales como la estabilización, el espesamiento y la gelificación, además de las nutriceas. En este trabajo se propone el uso de pectina proveniente de una fuente no explotada, la *Opuntia robusta*, que es una fruta de nopal silvestre, conocida comúnmente como tuna tapona; considerado como un residuo agroalimentario, por su tamaño, contenido de semillas y espinas, no es competitiva con la de tipo comercial. Se evaluaron algunas propiedades fisicoquímicas y su actividad antioxidante in vitro y fenoles totales. Los resultados sugieren que la pectina obtenida de *Opuntia robusta* puede emplearse como aditivo para mejorar las propiedades de viscosidad y textura, además con actividad antioxidante.

ABSTRACT

The hydrocolloid market experiences a growing demand for competitive products with special characteristics for application in different areas, such as the food and pharmaceutical sector, the usefulness and importance of hydrocolloids are based on their functional properties such as stabilization, thickening and gelation, in addition to the nutriceas. The use of pectin from an untapped source, *Opuntia robusta*, is proposed, as it is a wild nopal fruit, commonly known as tuna tapona; considered as an agri-food waste, since due to its size, content of seeds and thorns, it is not competitive with that of a commercial type, some physicochemical properties and antioxidant activity in vitro and total phenols were evaluated. The results suggest that the pectin obtained from *Opuntia robusta* can be used as an additive to improve viscosity and texture properties, in addition to antioxidant activity.

Introducción

La razón más común del uso de hidrocoloides en alimentos es su habilidad para modificar la reología del sistema alimentario que incluye dos propiedades básicas: el comportamiento al flujo (viscosidad) y las propiedades mecánicas (textura). Los hidrocoloides presentan una amplia variedad de propiedades funcionales en los alimentos entre las cuales se incluyen espesamiento, agentes gelificantes, estabilización de emulsiones, agentes espumantes, recubrimientos comestibles, control de la formación de cristales de hielo y azúcar, siendo el espesamiento y gelificación la que más extensamente se han aplicado (Valdez, 2012). Además de los atributos funcionales, los hidrocoloides también han recibido una aceptación entusiasta, debido en gran medida a sus características de fibra dietética (Brownlee, 2011; Chawla y Patil, 2010).

Entre los hidrocoloides comerciales se encuentran almidón, pectina, inulina, gelatina, agar, goma xantana, goma guar, carragenina, alginato, goma de algarrobo, goma arábiga, goma gelana, metilcelulosa (MC), carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropil metilcelulosa (HPMC) y la hidroxietil metilcelulosa (HMC), entre otras, de los cuales el almidón, gelatina, pectina y carragenina representan el mayor porcentaje del mercado de hidrocoloides (Nussinovitch y Hirashima, 2014).

La selección de un hidrocoloide en la preparación de un alimento en particular depende de su funcionalidad técnica, su precio y seguridad; sin embargo, los consumidores con mayor conciencia de la salud, demandan cada vez más, productos alimenticios más naturales y saludables con propiedades biológicas específicas, lo que ha constituido una de las fuerzas impulsoras que ha favorecido el desarrollo del mercado de los hidrocoloides (Li y Nie, 2016).

Hoy en día se conoce que una amplia variedad de hidrocoloides poseen efectos nutritivos y fisiológicos entre los que se encuentran β–glucana, pectina, inulina, goma arábiga, psyllium, almidones resistentes, levana, goma guar, quitosana, carragenina, entre otros. Los beneficios para la salud están asociados al control del apetito, función intestinal, reducción del riesgo de osteoporosis, prevención de enfermedades coronarias, diabetes mellitus tipo 2 y cáncer de colon (Pentikainen et al., 2014; Bosscher et al., 2006).

Particularmente las propiedades biológicas de algunas pectinas se han estudiado como defensa contra las especies reactivas de oxígeno, en funciones cardiovasculares, antiglicación (Chaouch et al., 2016), anti úlceras y como cicatrizante (Galati et al., 2003), fisiología y funciones gastrointestinales (Li y Nie, 2016).

Las pectinas son hidrocoloides que constituyen un grupo de polisacáridos estructuralmente heterogéneos distribuidos en las paredes celulares de vegetales superiores, asociados a menudo con otros polisacáridos como la celulosa y hemicelulosa. Las propiedades fisicoquímicas como contenido de ácido galacturónico, grado de metilación, composición de azúcares neutros y peso molecular dependen de la fuente de que son extraídas y establecen las base para su aplicación (Dranca y Oroain, 2018).

Las pectinas forman parte de la dieta humana, los microorganismos presentes en el intestino grueso, las degradan convirtiéndolas en fibra soluble, promoviendo el desarrollo de microbiota intestinal benéfica, además ayudan en el metabolismo de grasas y aceites, así como, en la regulación glucémica (Vanitha y Khan, 2019).

Las pectinas han sido estudiadas ampliamente y utilizadas por su funcionalidad en alimentos como emulsificantes, ligantes de agua, estabilizadores, agentes espesantes y gelificantes, comercialmente se extraen de manzana y cítricos (Joel et al., 2018), sin embargo, también existen otras fuentes de frutas y sus subproductos de las cuales se puede extraer, entre ellas se encuentra la cabeza de girasol, cascara de mango, cascarilla de soya, cascara de maracuyá, pulpa de betabel, cáscara de *Akebia trifoliata*, conocida comúnmente como planta del chocolate por el aroma de sus frutos (planta trepadora original de Asia del este) toronja, cáscara de plátano, cáscara de cacao, guayaba, cascarilla de garbanzo y muchas más (Vanitha y Khan, 2019; Sundarraj y Ranganathan, 2017). Pero extraer altas cantidades de pectina no es suficiente para calificar la fruta como una fuente comercial de obtención ya que la variación estructural y modificación de las cadenas laterales de azúcares de las pectinas provocan diversas propiedades de gelificación y su uso se enfoca a cubrir necesidades específicas (Vanitha y Khan, 2019; Joel et al., 2018).

Una de las fuentes de obtención es la corteza del fruto del nopal (tuna), conocida como *Opuntia s.l.* La presencia de pectinas en tunas provenientes de varias especies de *Opuntia* en México se ha documentado desde la sexta década del siglo pasado, al comparar nueve especies y variedades de *Opuntia*, llamando la atención el contenido de *O. robusta* (conocida como "nopal camueso") comparable al reportado para las cáscaras de cítricos (20 % a 30% en base húmeda) (Goycoolea y Cárdenas, 2003). A su vez, Rodríguez et al., (2014), encontraron en seis

especies silvestres de *Opuntia* que el mucílago obtenido puede ser explotado para producir hidrocoloides de importancia para la industria alimenticia, ya que debido a su viscosidad son capaces de retener grandes cantidades de agua, y poseen buenas propiedades emulsificantes (Sepúlveda et al., 2007; Medina-Torres et al., 2003; Sáenz) et al., 2004). También los mucilagos han sido empleados para la obtención de recubrimientos alimenticios, encapsulantes para *Saccharomyces boulardii* y ácido gálico (Sepúlveda et al., 2007).

Además de sus propiedades hidrocoloides, la pectina proveniente de las tunas ha llamado la atención, debido a que estos frutos están caracterizadas por fitoquímicos como las betalaínas, indicaxanthinas y betaninas, los cuales son colorantes alimentarios inocuos que recientemente se investigan como compuestos antioxidantes, ya que las propiedades redox de estas moléculas pueden estabilizar efectivamente los radicales libres generados tanto en sistemas químicos como biológicos; dichos fitoquímicos han mostrado que inhiben la oxidación de la membrana microsomal y la oxidación de la lipoproteína de baja densidad (LDL) in vitro (Kamble et al., 2017). Aunque a la fecha existen algunas investigaciones sobre la pectina proveniente de *Opuntia* y sus propiedades hidrocoloides y biológicas, poco se ha documentado su estudio como un hidrocoloide con actividad antioxidante.

Por lo que en este trabajo, se presenta un estudio de los hidrocoloides provenientes de la tuna de *Opuntia robusta* (fruta silvestre considerada como residuo agrícola), resaltando los resultados de su propiedad antioxidante.

Metodología

Hidrocoloides utilizados

Los hidrocoloides utilizados en este estudio (pectina) fueron extraídos de tunas en estado inmaduro, recolectadas de una planta de nopal de *Opuntia robusta* en una parcela del Estado de México.

Caracterización de la pectina

A la pectina obtenida se determinaron azúcares totales, cenizas (datos no presentados en este trabajo), espectro FTIR y porcentaje de ácido galacturónico, además de actividad antioxidante y fenoles totales.

Azúcares Totales

Se utilizó el Método Fenol-Sulfúrico, se mezclaron 2 mL de solución patrón o muestra con 2 mL de fenol al 5% se agregaron 5 mL de H_2SO_4 y dejaron reposar por 15 min, determinando su absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 Perkin Elmer a una longitud de onda de 492 nm.

Porcentaje de ácido galacturónico (AGU)

El contenido de ácido galacturónico en la pectina, se determinó por un método espectrofotométrico con el reactivo m-hidroxidifenilo que desarrolla un compuesto coloreado con máximo de absorbancia a 476 nm, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Lambda Perkin Elmer, esta determinación se aplicó en fracciones de diferente solubilidad (en agua, solución de oxalato y en medio ácido). Para la determinación en la fracción de pectinas solubles en agua, se adicionarán 20 mL de agua destilada a 80 mg de muestra, agitando por un minuto, centrifugando posteriormente a 4,000 rpm durante 10 minutos, se recolectó el sobrenadante, llevándolo a un volumen de 100 mL en un matraz aforado. Para medir las pectinas solubles en oxalato, se utilizó el residuo anterior, en solución acuosa que contiene 0.25% de oxalato de amonio y 0.25% de ácido oxálico. Se mantuvo a reflujo durante una hora. Se enfrió y centrifugó, empleando el sobrenadante. Para la solubilidad en ácido, se añadieron (con sumo cuidado) 2 mL de ácido sulfúrico concentrado a 5 mg de muestra seca con agitación suave, agua destilada, aforando posteriormente a 25 mL. Se dejó reposar 24 h y se filtró (Yu et al., 1996).

Espectroscopia FTIR

Se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR Varian 640-IR equipado con un ATR. Las regiones espectrales utilizadas fueron 4000 a 500 cm^{-1}, con 20 exploraciones y una resolución de 4 cm^{-1}. Se usó el software "Resolutions Pro". Los datos fueron procesados en Origin Pro 8.

Actividad antioxidante

Se determinó mediante el método ABTS (2,2 azinobis-(3-etilbenzotiazolin 6-ácido sulfónico), con esta técnica se evaluó la relación que presenta este parámetro con la concentración y se comparó con la observada en otros hidrocoloides.

La solución de ABTS se preparó el día anterior a su uso, se almacenó a temperatura ambiente al abrigo de la luz, se preparó una curva de calibración empleando ácido ascórbico como referencia (0-50 mg/100 mL). Se prepararon las mezclas de las muestras y la solución de ABTS, se incubaron a 37 °C durante 5 minutos, transcurrido este tiempo, se midió la absorbancia 750 nm.

Capacidad de atrapar radicales libres DPPH

La capacidad de atrapar los radicales libres se determinó mediante el método del DPPH (2,2-Difenil-1picrilhidrazilo) (Sumaya-Martínez et al., 2011). Se preparó una solución de DPPH a una concentración de 100 µM en etanol al 80% v/v, se agitó perfectamente, dejando después en reposo a temperatura ambiente durante 1 h, se prepararon mezclas para las soluciones problema y patrones de concentración conocida, empleando una relación 1:2 v/v, una vez homogeneizadas las mezclas se mantuvieron 30 minutos a temperatura ambiente protegidas de la luz. Después de transcurrido el tiempo de incubación se realizaron lecturas de absorbancia a 517 nm en un espectrofotómetro Lambda Perkin-Elmer. Se utilizó ácido ascórbico como estándar. El porcentaje de inhibición del DPPH se calculó empleando la ecuación 1, donde $A_{estándar}$ = absorbancia para el estándar, $A_{muestra}$ = absorbancia para la muestra

$$Actividad\ antioxidante\ DPPH\ \% = \left(1 - \frac{A_{muestra}}{A_{estándar}}\right) \times 100 \quad (1)$$

Contenido de fenoles

La valoración correspondió al contenido de fenoles totales. Se mezclaron 0.6 mL de solución con 0.3 mL de una dilución 1:10 del reactivo de Folin–Ciocalteu y 2.4 mL de solución de carbonato de sodio (7.5%), las soluciones se leyeron empleando un espectrofotómetro UV-Vis Lambda Perkin-Elmer a 765 nm, después de incubar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se preparó una curva de calibración utilizando ácido gálico como referencia, los resultados se expresan como miligramos de ácido gálico equivalente (Thaipong et al., 2006).

Resultados y discusión

Las características fisicoquímicas de las pectinas extraídas dependen principalmente de la fuente y las condiciones seleccionadas para la extracción y purificación, la tabla 1 muestra los resultados de la cantidad de ácido galacturónico, registrados de acuerdo a la solubilidad de la pectina soluble en agua (PSA) y pectina soluble en oxalato (PSO); también se presentan las pectinas totales (PT) y las pectinas no solubles (PNS), según lo establecido en el método.

Tabla 1. Cantidad de ácido galacturónico en la pectina extraída de *Opuntia robusta.*

PT (g/g)	PSA (g/g)	PSO (g/g)	PNS (g/g)
0.489	0.319	0.133	0.035

Se considera un contenido alto de Ácido Galacturónico, dado a través de las PT (aproximadamente 50%), revelando su grado de pureza, los valores encontrados por Abraján-Villaseñor (2008), son semejantes (PT= 0.458, PSA= 0.377, PSO=0.067 y PNS=0.066 todos en g/g), aun cuando la fuente de pectina es diferente. Sin embargo, Los valores reportados para el ácido galacturónico en los frutos de *Opuntia* varían entre 64.3 % y 74 % (Kalegowda et al., 2017; Lira-Ortiz et al., 2014). Esta variabilidad se explica ya que se sabe que la composición y propiedades funcionales de las pectinas obtenidas son fuertemente afectadas por la calidad del material y las condiciones de extracción (pH, tipo de ácido, temperatura-tiempo, tipo y velocidad de mezcla, tamaño de partícula y relación sólido-disolvente entre otros). En condiciones muy drásticas de extracción el rendimiento y el contenido de ácido galacturónico han sido altos (ácido galacturónico mayor a 65%) debido a la hidrólisis de las cadenas de azúcares neutros (Morales-Martínez et al., 2018).

Espectroscopia FTIR

El espectro infrarrojo y transformada de Fourier mostró picos típicos para algunos grupos específicos como los que corresponden a las oscilaciones de valencia de los grupos OH en la molécula de pectina, las oscilaciones de diferentes grupos con enlaces C–H, las oscilaciones del grupo C= O y los picos característicos de las vibraciones de los ésteres y carboxilos C= O. Se ha demostrado que la intensidad relativa entre estos dos picos se relaciona con el grado de metilación. La región entre 1,200 y 800 cm^{-1} se considera como la huella digital y la intensidad de las bandas individuales son características de cada polisacárido (Torkova et al., 2018; Rodríguez-González et al., 2014; Kura´kova´ 2000; Cárdenas et al., 1998). Las bandas correspondientes a la huella digital de las pectinas se presentaron en este caso y de acuerdo a la intensidad obtenida predominan los carboxilo sobre los grupos éster correspondiendo entonces a una pectina de bajo grado de metoxilo, el que los grupos carboxilo se encuentren libres le confieren a la pectina obtenida alta capacidad de absorber agua, además de que se pueden unir a iones calcio y otras moléculas del mucílago para formar redes estructurales viscosas en presencia de agua, lo que es muy útil en la industria de alimentos al emplear estos hidrocoloides como aditivos para mejorar las propiedades de viscosidad y textura de los productos.

Actividad antioxidante

Se probó en principio la dependencia de la actividad antioxidante con la concentración, comparando con la

que presentan otros hidrocoloides, mediante el método ABTS.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 1, donde se observa para todos los casos incremento de la actividad antioxidante al aumentar la concentración hasta un límite donde se estabiliza, en cuanto a sus valores, los presentados por la pectina son ligeramente inferiores a las proteínas de haba y soya, además del agar para las concentraciones 5 y 20 mg/L, siendo superior a la grenetina y el alginato. Salehi y col., (2018) describieron un comportamiento semejante donde la actividad antioxidante aumenta con la concentración para las gomas extraídas de tuna de *Opuntia ficus indica*, y con lo reportado por Chaouch (2016) para pectina obtenida de cladodios y tunas de *O. robusta*, aun cuando, la determinación se realizó por el método DPPH y en concentraciones distintas.

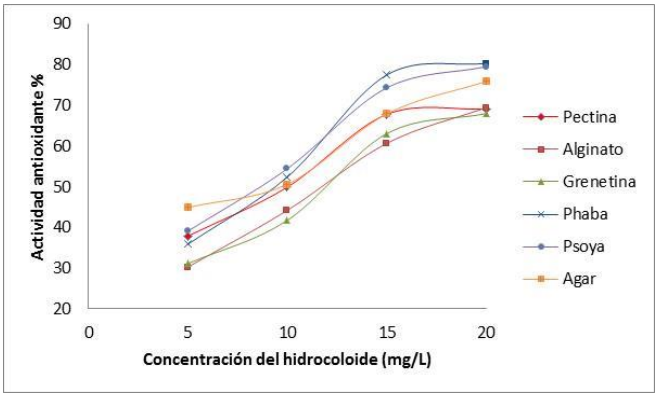


Figura 1. Variación de la actividad antioxidante con la concentración para soluciones de pectina, alginato, grenetina, agar, proteínas de haba y soya.

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la capacidad antioxidante de la pectina, mediante ABTS, DPPH y fenoles totales, otros autores han reportado ya la actividad antioxidante asociada a hidrocoloides como la pectina obtenida de diferentes fuentes vegetales. El valor alcanzado para fenoles totales (9.89 ± 0.42 mg AG/g) es considerablemente más elevado a los reportados para harina de cladodios de nueve variedades de *Opuntia spp* que fluctúan entre 318.1 ± 34.2 µg/g y 905.08 ± 64.51 µg/g (Santos-Zea et al., 2011) pero están en el orden de magnitud para los correspondientes a la cáscara de tuna de *Opuntia* en estado inmaduro de los cultivares pelón liso 0.44mg/g y Esmeralda 3.76 mg/g (Cardador-Martínez, 2011), 4.140 mg/g para muestras de cladiodios de *O. ficus indica var Saboten* (Lee et al., 2002) y de los cladodios de O. *ficus-indica* var. Milpa Alta cuyo análisis dio 3.81mg/g (Corral-Aguayo et al., 2008), lo que se explica al considerar que los polifenoles en los vegetales tienen una composición altamente variable y su contenido y perfil de variación puede ocurrir aun dentro de la misma especie. Las causas que contribuyen a esta variabilidad en el género *Opuntia* incluyen factores genéticos y ambientales, condiciones de estrés y edad (Stintzing, 2005).

Tabla 2. Capacidad antioxidante de hidrocoloides mediante ABTS, DPPH y fenoles totales

Hidrocoloide	ABTS %	DPPH %	Fenoles totales (mg ácido gálico)
Pectina	43.06 ± 2.52	85.11 ± 2.52	9.89 ± 0.42
Alginato de sodio	40.64 ± 0.55	46.61 ± 0.06	6.77 ± 0.33
Proteína de haba	85.34 ± 0.86	94.48 ± 0.54	19.13 ± 0.06
Proteína de suero	99.43 ± 0.66	64.77 ± 0.19	92.71 ± 0.50

Al comparar la capacidad antioxidante se observa que los valores más altos corresponden a las proteínas, seguidos por la pectina, siendo el comportamiento para el contenido de fenol semejante, no obstante, la proporción entre el contenido fenólico y actividad antioxidante no guarda una proporción directa ya que al comparar como ejemplo la proteína de suero con la pectina, la capacidad antioxidante con ABTS, la proteína es mayor por un factor de 2.31, siendo el correspondiente a fenoles totales de 9.37, mientras que con la determinación mediante DPPH la relación se invierte siendo el valor de actividad antioxidante para pectina 1.34 veces el correspondiente a la proteína.

Se ha descrito que la actividad antioxidante en los hidrocoloides depende no sólo del contenido, sino también de la composición de los compuestos fenólicos y puede afectar la presencia de otros componentes.

Entre las pectinas pueden encontrarse componentes distintos de los carbohidratos y/o diferencias en las propiedades estructurales de los polisacáridos no existiendo correlación significativa entre la capacidad antioxidante *in vitro* y la viscosidad dinámica o el grado de esterificación (Kosťálová et al., 2010; Torkova et al., 2018). Se ha demostrado que los fenoles incorporados en las pectinas son esenciales para los efectos protectores de las substancias pécticas contra los radicales libres, sin embargo, un contenido elevado de compuestos fenólicos no necesariamente resulta en la mayor capacidad antioxidante para la pectina (Torkova et al., 2018).

Conclusiones

Al emplear la cascara de tuna como fuente de hidrocoloides se obtuvo un hidrocoloide con naturaleza péctica con un contenido de ácido galacturónico

alrededor del 50%, considerado alto, de acuerdo a las características mostradas en el espectro FTIR con un grado de metoxilo bajo y actividad antioxidante importante, estos resultados sugieren que la pectina obtenida de las cáscaras de tuna *Opuntia robusta* pueden ser adecuadas para su aplicación como aditivo alimenticio donde el mejorar las propiedades de viscosidad y textura de los productos, además de una capacidad antioxidante sean importantes, siendo necesario evaluar para cada aplicación la proporción adecuada para obtener el efecto óptimo.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido por el TECNM a través del proyecto 6354.17-P y el Periodo Sabático de la M. en C. Rosa Elena Ortega Aguilar.

Referencias

Abraján-Villaseñor M.A. (2008). Efecto del método de extracción en las características químicas y físicas del mucílago de nopal (*Opuntia ficus indica*) y estudio de su aplicación como recubrimiento comestible. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Tecnología de Alimentos.

Bosscher, D., Van Loo, J., Franck, A. (2006). Inulin and oligofructose as functional ingredients to improve bone mineralization. *International Dairy Journal*., 16:1091-1097.

Brownlee I. A. (2011). The physiological roles of dietary fibre. *Food Hydrocolloids*., 25:238-250.

Cardador-Martínez, A., Jiménez-Martínez, C., Sandoval G. (2011). Revalorization of cactus pear (*Opuntia spp.)* wastes as a source of antioxidants. *Ciênc. Tecnol. Aliment. Campinas.,* 31:782-788.

Cárdenas, A., Higuera-Cuiapara, I., Goycoolea, F. M. (1998). Rheology and aggregation of cactus (*Opuntia ficus-indica*) mucilage in solution. *J. Profess. Assoc. Cactus Develop.,* 2:152-159.

Chaouch, M.A., Hafsa, J., Rihouey, C., Le Cerf, D. Majdoub, H. (2016 ó 2015) Effect of extraction conditions on the antioxidant and antiglycation capacity of carbohydrates from *Opuntia robusta cladodes*. *International Journal of Food Science and Technology.,* 51:929–937.

Chaouch, M.A., Hafsa, J., Rihouey, C., Le Cerf, D., Majdoub, H. (2015). Depolymerization of polysaccharides from *Opuntia ficus indica*: antioxidant and antiglycated activities. *International Journal of Biological Macromolecules.,* 79:779–786.

Chawla, R., Patil, G. R. (2010). Soluble dietary fiber. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.*, 9:178-196.

Corral-Aguayo, R. D., Carrillo-López, A., Yahia, E. M., González-Aguilar, G. (2008). Correlation between some nutritional components and the total antioxidant capacity measured with six different assays in eight horticultural crops. *J. Agric. Food Chem*., 56:10498–10504.

Dranca F., Oroian M. (2018). Extraction, purification and characterization of pectin from alternative sources with potential technological applications. *Food Research International*., 113: 327-350

Galati, E.M., Mondello, M.R., Monforte, M.T., Galluzzo, M., Miceli, N., Tripodo, M.M. (2003). Effect of *Opuntia ficus-indica (L.) Mill. cladodes* in the wound-healing process. *Journal of the Professional Association for Cactus Development.,* 5:1–16.

Goycoolea, M.F., Cárdenas, A. (2003). Pectins from *Opuntia spp*: a short review. *J. Pacd*., 5:17–29.

Joel J. M., Barminas J. T., Riki E. Y., Yelwa J. M., Edeh F. (2018). Extraction and characterization of hydrocolloid pectin from Goron Tula (*Azanza garckeana*) fruit. *World Scientific News.,* 101:157-171.

Kalegowda, P., Chauhan, A. S., Nanjaraj, U. S. M. (2017). *Opuntia dillenii* (Ker-Gawl) Haw cladode mucilage: Physico-chemical, rheological and functional behavior. *Carbohydrate Polymers*., 157:1057–1064.

Kamble S. M., Debaje P.P., Ranveer R. C., Sahoo A. K. (2017). Nutritional Importance of Cactus: A Review. *Trends in Biosciences.,* 10(37): 7668-7677

Kura´kova´ M, Capek P, Sasinkova´ V, Wellner N, Ebringerova´. (2000). A FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydr Polym.*, 43:195–203.

Ko˘stálová Z., Hromádková Z., Ebringerová A. (2010). Isolation and characterization of pectic polysaccharides from the seeded fruit of oil pumpkin (*Cucurbita pepo L. var. Styriaca*). *Industrial Crops and Products.,* 31:370–377.

Lee, J.-C. Kim, H.-R. Jang, Y.S. (2002). Antioxidant Property of an Ethanol Extract of the Stem of *Opuntia ficus-indica var. Saboten*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.,* 50:6490-6496.

Li J. M., Nie S. P., (2016). The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloids*., 53: 46-61.

Lira-Ortiz, A.L., Reséndiz-Vega, F., Ríos-Leal, E., Contreras-Esquivel, J.C., Chavarría-Hernández, N. (2014). Pectins from waste of prickly pear fruits (*Opuntia albicarpa Scheinvar 'Reyna'*): Chemical and rheological properties. *Food Hydrocolloids.,* 37: 93-99.

Medina-Torres, L., Brito-de-la-Fuente, E., Torrestiana-Sanchez, B., Alonso, S. (2003). Mechanical properties of gels formed by mixtures of mucilage gum (*Opuntia ficus-indica*) and carrageenans. *Carbohydr. Polym*., 52:143–150.

Morales-Martínez, Y., López-Cuellar, M.R., Chavarría-Hernández N., Rodríguez-Hernández, A.I. (2018). Rheological behaviour of acetylated pectins from cactus pear fruits (*Opuntia albicarpa* and *O. matudae*). *Food Hydrocolloids*., 85:110–119.

Nussinovitch, A., Hirashima, M. (2014). Cooking innovations: Using hydrocolloids for thickening, gelling, and emulsification. Boca Raton: Taylor & Francis/CRC Press. 276- 294.

Pentikäinen S, Karhunen L., Flander, L., Katina, K., Meynier, A., Aymard, P. (2014). Enrichment of biscuits and juice with oat β-glucan enhances postprandial satiety. *Appetite*., 75:150-156.

Rodríguez-González S, Martínez-Flores H.E., Chávez-Moreno C. K., Macías-Rodríguez L.I., Zavala-Mendoza E., Garnica-Romo M. G., Chacón-García L. (2014). Extraction and characterization of mucilage from wild species of *Opuntia. Journal of Food Process Engineering.,* 37:285–292.

Sáenz, C., Sepúlveda, E., Matsuhiro, B. (2004). *Opuntia spp* mucilage's: a functional component with industrial perspectives., *J. Arid Environ*., 57:275– 290.

Salehi E, Emam-Djomeh Z, Askari G, Fathi M. (2018). *Opuntia ficus indica* fruit gum: Extraction, characterization, antioxidant activity and functional properties. *Carbohydrate Polymers.,* 206: 565-572.

Santos-Zea, L., Gutiérrez-Uribe, J.A. y Serna-Saldivar, S.O. (2011). Comparative analyses of total phenols, antioxidant activity, and flavonol glycoside profile of cladode flours from different varieties of *Opuntia spp*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.,* 59:7054–7061.

Sepúlveda, E., Sáenz, C., Aliaga, E. y Aceituno, C. (2007). Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. J. Arid Environ. *68*, 534–545.

Stintzing F.C., Reinhold C. (2005). Cactus stems (*Opuntia spp*.): A review on their chemistry, technology and uses. *Mol. Nutr. Food Res*., 49:175– 194.

Sumaya-Martínez, M.T., Cruz-Jaime, S., Madrigal-Santillán, E., García-Paredes, J.D., Cariño Cortés, R., Cruz-Cansino, N., (2011). Betalain, acid ascorbic, phenolic contents and antioxidant properties of purple, red, yellow and white cactus pears. *International Journal of Molecular Sciences.,* 12:6452–6468.

Sundarraj A.A., Ranganathan T. V. (2017). A Review - Pectin from Agro and Industrial Waste. International *Journal of Applied Environmental Sciences*., 10:1777-1801.

Thaipong K., Boonprakob U., Crosby K., Cisneros-Zevallos L., Byrne D. H., (2006). Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts Journal of Food Composition and Analysis 19: 669–675

Torkova AA, Lisitskaya KV, Filimonov IS, Glazunova OA, Kachalova GS, Golubev VN. (2018). Physicochemical and functional properties of *Cucurbita maxima* pumpkin pectin and commercial citrus and apple pectins: A comparative evaluation. PLoS ONE 13(9): e0204261:1-24

Valdez B. (2012). Food industrial processes-methods and equipment. Croatia*: In Tech*. Recuperado el 12 de mayo de 2019 de https://www.intechopen.com/books/food-industrial-processes-methods-and equipment/hydrocolloids-in-food-industry

Vanitha T., Khan M. (2019). Role of pectin in Food Processing and Food Packaging. Pectins - Extraction, Purification, Characterization and Applications. Recuperado el 24 de mayo de 2019 de https://www.intechopen.com/online-first/role-of-pectin-in-food-processing-and-food-packaging

Wang J., Hu S., Nie S, Yu Q, Xie M, Wang J. (2016). Reviews on Mechanisms of In Vitro Antioxidant Activity of Polysaccharides. Oxid Med Cell Longev. 2016: 1–13.

Yu L., Reitmeier C.A., Love M.H. 1996. Strawberry textura and pectin content as affected by electron beam irradiation. *Journal of Food Science*. Vol. 61, pp. 844-84.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Aguilar Ambrosio Xóchitl · 642
Aguilar Amezcua Claudia Veronica · 699, 724
Alvarado Pérez Yolanda · 748
Arellano Flores José Alberto · 724

B

Barrón González María Porfiria · 739

C

Calderón Fernández Ricardo Adrián · 694
Campos Contreras Jorge Eduardo · 628
Castañeda Briones María Teresa · 657
Cázares Jaramillo Gabriel Enrique · 667
Chirino Galindo Gladys · 642, 699, 724, 731
Cuesy León Mariana · 651

D

Díaz Nava María del Carmen · 748
Díaz-Cedillo Francisco · 707

E

Escalante Vega Aranza · 686
Espinoza-Castañeda Marisol · 657
Espíritu Gómez Gladis · 686

F

Figueroa-Valverde Lauro · 707
Flores Valverde Erasmo · 657

G

Galano Jiménez Annia · 635
Galaviz Silva Lucio · 651, 677
García Martínez Alberto Abraham · 621
Gómez Castelán Ana Victoria Selene · 657
Grande García Jocelyne Nayelli · 724
Guerrero Juárez Claudia Valeria · 642
Gutiérrez Arzate Diego · 699
Guzmán Benavides Laura Noemí · 621

H

Hernández Torres Mario Alberto · 694

I

Ibarra Gámez José Cuauhtémoc · 667
Illescas Martínez Francisco Javier · 748

L

Leos Rivas Catalina · 739
Lopez Duran Abigail · 731
López Sánchez Karla Areli · 642
López-Ramos María · 707

M

Marín-Parra Alexandrea · 707
Martínez Sereno Marina Isela · 686
Martínez-García Martha · 628
Mateu-Armand Virginia · 707
Matías Almora Mary Carmen · 699
Millán Pacheco César · 635
Miranda Calderón Jorge Esteban · 714
Molina Garza Zinnia Judith · 651, 667, 677
Molina González María Graciela · 686
Monsalvo Reyes Alejandro Cruz · 628
Morales Corona Juan · 621
Morales Toribio Andrea · 642
Mota Navarrete Jaquelinne · 748
Muro Urista Claudia Rosario · 748

N

Navarrete Mondragón Reyna del Carmen · 615

O

Olayo González Roberto · 621
Ortega Aguilar Rosa Elena · 748
Ortiz-Sánchez José Roberto · 628

P

Palomar Morales Martin · 642, 731
Pérez Narváez Oscar Alberto · 739

Q

Quintanilla Licea Ramiro · 677

R

Ramírez Paz y Puente Gerardo Antonio · 686
Rivas-Morales Catalina · 739
Rodríguez Arzave Juan Antonio · 694
Rodríguez Garza Nancy Edith · 677
Rojas González Lucia · 714
Rosales Islas Verónica · 686
Rosas-Nexticapa Marcela · 707

S

Salazar Rojas Víctor Manuel · 628
Sánchez García Eduardo · 739
Sánchez González Sinaí del Rosario · 635
Sánchez Pastrana Brandon Levicarim · 731
Santiago Villarreal Oscar · 714
Serratos Álvarez Iris Natzielly · 621, 635
Solís Galván Jesús · 699

T

Tello Solís Salvador Ramón · 615

V

Valladares Rodríguez María Rita · 657
Vicente Escobar Jonathan Osiris · 621, 635
Villarreal Treviño Licet · 739